

ANGELO FERNANDO PADILHA

MATERIAIS DE ENGENHARIA

MICROESTRUTURA e PROPRIEDADES



Sumário

Agradecimentos	9
Apresentação	11
1. Os Materiais de Engenharia	13
2. O Átomo	33
3. As Ligações Atômicas	47
4. Estrutura Cristalina	59
5. Direções e Planos Cristalográficos	77
6. Determinação da Estrutura Cristalina	89
7. Defeitos Puntiformes e Soluções Sólidas	103
8. Difusão no Estado Sólido	121
9. Defeitos de Linha (Discordâncias)	145
10. Defeitos Bidimensionais ou Planares	181
11. Sólidos Amorfos	201

12. Sólidos Parcialmente Cristalinos	213
13. Classificação e Quantificação das Microestruturas	223
14. Principais Ensaaios Mecânicos	237
15. Propriedades Mecânicas	251
16. Propriedades Elétricas	271
17. Propriedades Térmicas	289
18. Propriedades Óticas	303
19. Propriedades Magnéticas	317
20. Algumas outras Propriedades Importantes	331
Índice	343

O Autor

O Engenheiro de Materiais Angelo Fernando Padilha é graduado pela Universidade Federal de São Carlos, em 1974. É Mestre em Engenharia Metalúrgica pela EPUSP, em 1977, e Doktor-Ingenieur pela Universidade de Karlsruhe da Alemanha, em 1981. Trabalhou mais de uma década no IPEN-CNEN/SP. Foi Pesquisador Visitante no Instituto Max Planck para Pesquisa em Metais (Stuttgart) e Professor Visitante no Instituto de Materiais da Universidade do Ruhr de Bochum. Deu assessoria para várias empresas. É autor de cerca de 100 trabalhos publicados no Brasil e no exterior e de 4 livros. Desde 1988, é Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, onde fez Livre-Docência e é Professor Titular.

Apresentação

O presente texto tem caráter introdutório. Embora um autor não possa e nem deva determinar ou escolher seus leitores, ele foi escrito visando interessados que estão se iniciando no estudo da Ciência dos Materiais. Eles tanto podem ser estudantes de graduação dos três primeiros anos de Engenharia Metalúrgica ou de Engenharia de Materiais, como graduados em outras áreas, tais como Física, Química, Engenharia Mecânica, Engenharia Química e Odontologia, que estejam se iniciando na área de materiais.

A matéria é desenvolvida em 20 capítulos concisos. Nos capítulos iniciais é discutida a organização dos átomos na matéria (ligações químicas, sólidos cristalinos, sólidos amorfos e sólidos parcialmente cristalinos). Nos capítulos intermediários são abordados (com considerável detalhe) os defeitos cristalinos. Na parte final são discutidas as principais propriedades dos materiais. No decorrer de todo o texto procura-se relacionar a composição e a estrutura dos materiais com suas propriedades e usos.

A abordagem apresenta algumas ênfases. Por exemplo, os materiais cristalinos são tratados em maior detalhe que os amorfos e parcialmente cristalinos. Os materiais metálicos ocupam maior espaço que os cerâmicos, poliméricos e compósitos. As propriedades mecânicas são discutidas em maior detalhe que todas as outras. Estas ênfases foram ditadas pela importância econômica e pelas aplicações.

O leitor também poderá notar algumas lacunas e ausências. Não apresenta um tratamento termodinâmico dos fenômenos abordados, nem sequer os diagramas de fases dos materiais discutidos são apresentados. Também não é dada maior atenção para as transformações que ocorrem durante o processamento dos materiais. Estas ausências foram intencionais e são justificadas pela abordagem e pelo caráter introdutório do texto. Isto não significa, porém, que os tópicos não tratados sejam de menor importância. O autor planeja inclusive tratá-los em um outro volume, denominado *Processamento*

e Transformações dos Materiais. As técnicas de análise microestrutural, importantíssimas em Ciência dos Materiais, também não foram tratadas com maior detalhe, pois são o tema central de outro volume de nossa co-autoria. Não foi incluída nenhuma micrografia real no presente volume. Todas as microestruturas apresentadas são esquemáticas e simples.

Acredito que os três volumes, o presente texto, o livro de *técnicas de análise microestrutural*, cuja segunda edição revista e ampliada está em preparação e o volume sobre *processamento e transformações dos materiais* (ainda em fase de concepção), deverão oferecer em conjunto uma visão razoável da Ciência dos Materiais.

O Autor
São Paulo, janeiro de 1997

Os Materiais de Engenharia

Segundo Morris Cohen, conceituado cientista de materiais do não menos conceituado Massachusetts Institute of Technology (MIT), *materiais* são substâncias com propriedades que as tornam úteis na construção de máquinas, estruturas, dispositivos e produtos. Em outras palavras, os materiais do universo que o homem utiliza para “fazer coisas”.

Os materiais sólidos são freqüentemente classificados em três grupos principais: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos ou plásticos. Esta classificação é baseada na estrutura atômica e nas ligações químicas predominantes em cada grupo. Um quarto grupo, que foi incorporado nesta classificação nas últimas décadas, é o grupo dos materiais compósitos. Em seguida, descreveremos brevemente os quatro grupos acima mencionados.

Materiais metálicos

Os materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos. Eles apresentam um grande número de elétrons livres, isto é, elétrons que não estão presos a um único átomo. Muitas das propriedades dos metais são atribuídas a estes elétrons. Por exemplo, os metais são excelentes condutores de eletricidade e calor e não são transparentes à luz. A superfície dos metais, quando polida, reflete eficientemente a luz. Eles são resistentes mas deformáveis. Por isto são muito utilizados em aplicações estruturais.

Entre os quatros grupos de materiais mencionados anteriormente, os materiais metálicos, e em particular os aços, ocupam um lugar de destaque devido à sua extensiva utilização. Cerca de 70 dos 92 elementos da tabela periódica encontrados na natureza têm caráter metálico preponderante. Os

metais mais tradicionais, tais como cobre, ouro e ferro são conhecidos e utilizados há alguns milênios.

No período entre 5000 e 3000 a.C., ou seja, dois milênios após a introdução da agricultura, surgiu uma série de invenções importantes. O homem desenvolveu o forno de “alta temperatura”, onde ele aprendeu a fundir os metais e a empregá-los para dominar os animais. Ele inventou o arado, a carroça, as embarcações, a vela e a escrita. No início da era cristã o homem conhecia sete metais: cobre, ouro, prata, chumbo, estanho, ferro e mercúrio.

Embora a civilização clássica da Grécia tenha explorado quase completamente as possibilidades oferecidas pelos metais e outros materiais disponíveis desde eras precedentes, na produção de cerâmicas, joalheria, esculturas e arquitetura, eles pouco fizeram para inovar o campo dos materiais. O mesmo pode-se dizer dos romanos, que adquiriram uma grande reputação como engenheiros. Por outro lado, foram os romanos que disseminaram no seu vasto império o ferro como material propulsor da economia.

Um fato importante ocorreu em Mainz (Alemanha), onde Johannes Gutenberg (c.1397-1468) iniciou experiências com a fundição de tipos ou caracteres metálicos (chumbo) durante a década de 1440. Por volta de 1445, ele e seus colaboradores foram capazes de imprimir a “Bíblia de Gutenberg”. Sabemos muito mais sobre os processos de produção de materiais no século XVI do que em épocas anteriores, devido à imprensa.

Em 1540, o italiano Vannocio Biringuccio publicou sua obra clássica *De La Pirotechnia*. No seu livro ele trata da fundição e conformação de metais, além da fabricação de vidro e de pólvora.

Em 1556, foi publicada a obra também clássica de George Bauer (em latim, Georgius Agricola), denominada *De Re Metallica*. Ele viveu nas regiões da Boemia e Silésia e descreve detalhadamente no seu livro operações de mineração e de fundição.

Outro avanço significativo na produção e utilização de materiais metálicos ocorreu com a fabricação dos aços com teor de carbono mais baixo e no estado líquido. Antes da década de 1860, o ferro maleável tinha sido sempre consolidado em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão. Isto levava inevitavelmente à heterogeneidade na distribuição do carbono e ao aprisionamento de escória e outras inclusões. Esta descoberta, feita por Henry Bessemer em 1856, permitiu a produção de aço em grande escala e inaugurou uma nova fase na história da humanidade; a idade do aço. Quase todos os desenvolvimentos do século XIX se dirigiram para a produção mais eficiente dos materiais conhecidos há séculos.

Até o século XIX praticamente nenhum uso dos materiais havia explorado algo além de suas qualidades mecânicas e ópticas ou sua resistência à corrosão. As únicas propriedades físicas amplamente medidas e relatadas quantitativamente na literatura científica eram ponto de fusão, densidade, dilatação térmica e calor específico. Propriedades mecânicas (exceto as constantes elásticas) pareciam ser muito variáveis para terem algum significado fundamental. A microestrutura das ligas era praticamente desconhecida. A metodologia de estudo das ligas consistia basicamente em atacar quimicamente com ácidos as diversas composições de um determinado sistema binário. Desta maneira, Karl Karsten noticiou em 1839 a descontinuidade na reatividade química de ligas com composição aproximadamente equiatômicas do sistema binário cobre-zinco. Mais tarde, descobriu-se que se tratava do composto intermetálico CuZn , conhecido como latão beta.

Mas a grande revolução estava a caminho: a observação microscópica da microestrutura dos materiais e correlação com suas propriedades. Isto começou no grande centro produtor de aço, em Sheffield, na Inglaterra. Henry Clifton Sorby, em 1863/64, observou a estrutura de rochas e de aços ao microscópio óptico. A superfície destes materiais tinha sido polida e atacada levemente com reagentes químicos.

Em 1895, eram descobertos os raios x. A difração de raios x, que possibilitou a determinação da estrutura cristalina dos materiais, foi descoberta em 1911/12.

De posse da metalografia óptica, da difração de raios x e de algumas técnicas indiretas como dilatométrica e análise térmica, os metalurgistas puderam caracterizar as transformações de fase e as microestruturas delas decorrentes. A correlação das microestruturas com as propriedades foi uma consequência natural. O advento da microscopia eletrônica possibilitou melhores resoluções e a observação de detalhes e espécies não observáveis com o microscópio óptico.

A maioria dos elementos químicos foi descoberta nos últimos 250 anos (vide figura 1.1). Empregamos atualmente nos processos industriais a grande maioria dos elementos químicos, ao passo que, até um século atrás, com exceção de uns 20 deles, os mesmos eram curiosidades nos laboratórios de química.

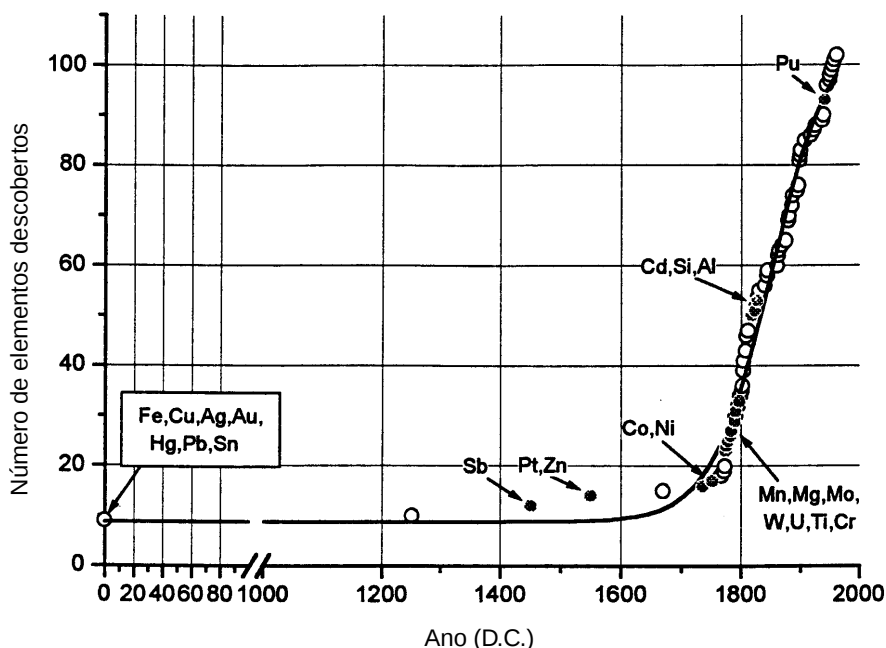


Figura 1.1 — Evolução do número cumulativo de elementos químicos descobertos nos últimos dois milênios.

Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos. Os principais tipos são: óxidos, nitretos e carbonetos. A esse grupo de materiais também pertencem os argilo-minerais, o cimento e os vidros. Do ponto de vista de ligações químicas, eles podem ser desde predominantemente iônicos até predominantemente covalentes. Eles são tipicamente isolantes térmicos e elétricos. São também mais resistentes à altas temperaturas e a ambientes corrosivos que os metais e polímeros. Eles são muito duros, porém frágeis.

A argila foi o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir propriedades completamente novas como resultado de uma operação intencional realizada por seres humanos. Esta operação foi a “queima” (sinterização) que tornou possível a obtenção de potes, panelas e outros utensílios cerâmicos,

com enorme impacto na vida e nos hábitos do homem. Segundo Kranzberg e Smith, este foi talvez o começo da engenharia de materiais. Estima-se que isto tenha ocorrido no oitavo milênio a.C.

A cerâmica vermelha (telhas, tijolos e manilhas) e a cerâmica branca (azulejos, sanitários e porcelanas) são constituídas principalmente de silicatos hidratados de alumínio, tais como caulinita, haloisita, pirofilita e montmorilonita. O óxido de ferro é que confere a cor avermelhada de muitos produtos cerâmicos.

A argila é usualmente plástica após ser suficientemente pulverizada e umedecida e é nesta condição conformada. Após a secagem, ela se torna rígida e adquire alta dureza após a queima em temperaturas elevadas. As cerâmicas tradicionais à base de sílica, alumina ou magnésia são também muito utilizadas como refratários em fornos e dispositivos utilizados na fusão e tratamentos térmicos dos metais e ligas.

Enquanto as cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matérias primas naturais tais como argilo-minerais e areia; as cerâmicas avançadas são feitas a partir de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos de alta pureza, têm composição definida e o tamanho, a forma e a distribuição das partículas são controlados. Por outro lado, o mercado mundial de cerâmicas tradicionais é pelo menos uma ordem de grandeza maior que o de cerâmicas avançadas.

Os vidros tradicionais são misturas de óxidos e devem ser classificados como materiais cerâmicos. Eles também são materiais bastante antigos. Por volta do ano 4000 antes de Cristo já existiam vidros decorativos no Egito. Em 1500 a.C., a produção de vidros já estava relativamente estabelecida.

Em 1200 d.C., Veneza era a “capital do vidro”. Para proteger sua tecnologia contra ingleses e franceses, os venezianos transferiram em 1292 a produção de Veneza para a ilha de Murano. Os vidros desta época eram basicamente misturas de sílica, cal e soda. Pequenas adições de íons de cobalto, cromo, cobre, manganês e ferro causam grandes mudanças de cor. Por exemplo, a adição de apenas 0,15% de CoO confere ao vidro de carbonato de sódio a cor azul escura.

O próximo grande desenvolvimento ocorreu com os chamados vidros ópticos. Em 1846, o mecânico Carl Zeiss e o professor de física Ernst Abbe montaram uma oficina de óptica em Jena, na Alemanha. Os estudos de Abbe mostraram que havia uma limitação básica para a resolução em um sistema óptico, relacionada ao diâmetro da lente e ao comprimento de onda da luz.

Em 1882, o químico recém-doutorado Friedrich Otto Schott juntou-se a eles. Schott havia concluído seu trabalho de doutorado com vidros de alta pureza e procurava para eles uma aplicação. Vidros de melhor qualidade e a

assessoria de um especialista em materiais era exatamente o que estava faltando aos produtos da oficina de Zeiss e Abbe. Os três dominaram o desenvolvimento das lentes modernas e dos instrumentos óticos.

Nas últimas décadas do atual século ocorreram dois outros desenvolvimentos importantes na indústria do vidro, relacionados com a utilização de materiais reforçados com fibras de vidro e com as fibras ópticas usadas na transmissão de informações.

A grande maioria (99%) da produção atual, em peso, de vidros pertence aos três tipos: SiO_2 (sílica) - Na_2O (soda) - CaO (cal); PbO - SiO_2 e B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O - CaO .

Dentre os tipos mencionados acima, o único desenvolvido no século XX foi o vidro à base de boro.

Os vidros inorgânicos apresentam ausência de ordem de longo alcance (são amorfos), têm propriedades isotrópicas, são transparentes à luz visível, podem ser formulados para absorver ou transmitir determinados comprimentos de onda, são isolantes térmicos e elétricos e amolecem antes de fundir, permitindo a conformação por sopro de formas intrincadas.

Em 1960, foram produzidos pela primeira vez por Pol Duwez ligas metálicas amorfas; os chamados vidros metálicos. Estes materiais são estruturalmente similares aos vidros inorgânicos, mas apresentam as propriedades impostas pela ligação metálica.

Materiais poliméricos

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais.

Os polímeros são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos. A ligação química entre átomos da cadeia é covalente, enquanto a ligação intercadeias é fraca, secundária, geralmente dipolar.

Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor.

Os polímeros naturais foram usados por milênios. Materiais naturais de origem animal ou vegetal, como madeira, fibras têxteis, crinas e ossos, são

todos polímeros. Por outro lado, o desenvolvimento dos plásticos modernos ocorreu principalmente depois de 1930. Para que os plásticos modernos pudessem ser desenvolvidos, a química orgânica teve que ser criada.

Até a década de 1820, predominava a chamada teoria da força vital: os compostos orgânicos só existiriam nas coisas vivas, enquanto os compostos inorgânicos seriam os constituintes de todos os minerais.

A síntese da uréia feita por Woehler, em 1828, a partir de compostos inorgânicos, liquidou com a teoria da força vital. Hoje em dia, existem mais de um milhão de substâncias orgânicas sintetizadas artificialmente, mas naquela época químicos importantes como Berzelius (1779-1848) receberam com ceticismo o anúncio feito pelo jovem químico Woehler. Por uma ironia da história, a expressão *polímero* foi criada por Berzelius, em 1832, em contraposição à isômero, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, ou de mesmo peso molecular, respectivamente. O termo polímero vem do grego e significa muitas partes.

A baquelita, descoberta em 1905, por Leo Hendrik Baekeland, foi a primeira da série dos plásticos sintéticos. Em 1935, M.W.Perrin e J.C. Swallow descobrem o polietileno. Em 1938, R.J. Plunkett descobre o politetrafluoretileno (PTFE). A maioria dos polímeros foi descoberta no período entre 1930 e 1950, mas a indústria dos polímeros não chegou à sua maturidade antes dos anos 60. O desenvolvimento foi, a partir daí, exponencial.

Existem vários tipos de macromoléculas:

- *macromoléculas sintéticas orgânicas*. Exemplos: polietileno, policloreto de vinila, náilon e muitos outros “plásticos”.
- *macromoléculas naturais orgânicas*. Exemplos: algodão, madeira, lã, cabelo, couro, seda, chifre, unha e borracha natural.
- *macromoléculas naturais inorgânicas*. Exemplos: diamante, grafite, sílica e asbesto.
- *macromoléculas sintéticas inorgânicas*. Exemplos: ácido polifosfórico e policloreto de fosfonitrila.

O petróleo e o gás natural são as duas principais matérias primas para a produção de plásticos. Na destilação fracionada do petróleo são obtidas diversas frações de hidrocarbonetos. A fração de maior importância na produção de plásticos é a *nafta*. Por exemplo, de cada 100 toneladas de petróleo pode-se obter cerca de 20 toneladas de nafta e pouco mais de 5 toneladas de polietileno.

Os polímeros podem ser classificados em três grupos principais:

- *termoplásticos*. Podem ser repetidamente conformados mecanicamente desde que reaquecidos. Portanto, não só a conformação a quente de componentes é possível, mas também a reutilização de restos de produção, que podem ser reintroduzidos no processo de fabricação (reciclagem). Muitos termoplásticos são parcialmente cristalinos e alguns são totalmente amorfos. Exemplos típicos de termoplásticos são: polietileno, policloreto de vinila (PVC), polipropileno e poliestireno.
- *termorígidos*. São conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação. O produto final é duro e não amolece mais com o aumento da temperatura. Uma conformação plástica posterior não é portanto possível. Não são atualmente recicláveis. Os termorígidos são completamente amorfos, isto é, não apresentam estrutura cristalina. Exemplos típicos de termorígidos são: baquelite, resinas epoxídicas, poliésteres e poliuretanos.
- *elastômeros (borrachas)*. São também materiais conformáveis plasticamente, que se alongam elasticamente de maneira acentuada até a temperatura de decomposição e mantém estas características em baixas temperaturas. Os elastômeros são estruturalmente similares aos termoplásticos, isto é, eles são parcialmente cristalinos. Exemplos típicos de elastômeros são: borracha natural, neopreno, borracha de estireno, borracha de butila e borracha de nitrila.

O consumo de polímeros em um país industrializado, como a Inglaterra, é predominantemente de termoplásticos (55%), depois vem as borrachas (27%) e em seguida os termorígidos (10%) e outros produtos poliméricos (8%).

Os maiores produtores mundiais de polímeros são: Estados Unidos (29%), Japão (12%), Alemanha (10%), Ex-URSS (6%), França (5%) e outros (38%).

O nível de desenvolvimento industrial de um país ou continente pode ser avaliado pelo consumo de plásticos, conforme ilustra a tabela 1.1.

Tabela 1.1 — Consumo de plásticos em diversos países e regiões.

Região	Total (milhões de toneladas)	Por habitante (kg)
Europa Ocidental	22	63
Estados Unidos	21	89
Canadá	2	80
Japão	7	58
Índia	1	1,3
América do Sul	3	7,5
África	1	2
África do Sul	0,7	21
Ex-URSS	7	17,5

Materiais compósitos

Os materiais compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais.

Um exemplo típico é o compósito de fibra de vidro em matriz polimérica. A fibra de vidro confere resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica, na maioria dos casos constituída de resina epoxídica, é responsável pela flexibilidade do compósito.

A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. O mesmo vale para o reforço, que pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas.

Os *materiais compósitos* são também conhecidos como *materiais conjugados* ou *materiais compostos*.

A madeira é um material compósito natural, em que a matriz e o reforço são poliméricos. O concreto é outro compósito comum. Neste caso, tanto a matriz como o reforço são materiais cerâmicos. No concreto, a matriz é cimento Portland e o reforço é constituído de 60 a 80% em volume de um agregado fino (areia) e de um agregado grosso (pedregulho). O concreto pode ainda ser reforçado com barras de aço.

A grande expansão no desenvolvimento e no uso dos materiais compósitos iniciou-se na década de 1970, conforme mostra a figura 1.2.

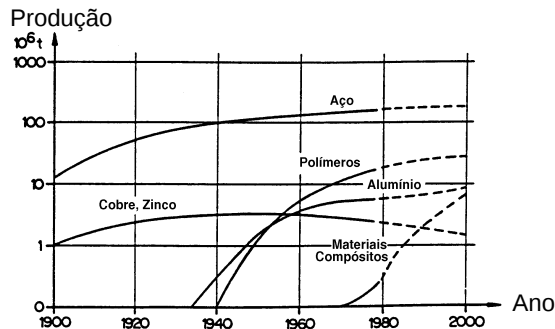


Figura 1.2 — Evolução da produção de alguns materiais nos EUA.

Outros grupos ou tipos de materiais

Além dos quatros grupos principais mencionados anteriormente, existem alguns grupos emergentes de materiais, tais como: *materiais semicondutores*, *materiais supercondutores*, *polímeros condutores* e *silicones*.

Os *materiais semicondutores* têm propriedades elétricas intermediárias entre condutores e isolantes. Além disto, as características elétricas destes materiais são extremamente sensíveis à presença de pequenas concentrações de impurezas. Os semicondutores tornaram possível o advento dos circuitos integrados, que revolucionaram as indústrias eletrônica e de computadores nas últimas duas décadas. Os semicondutores podem ser elementos semi-metálicos puros como o silício e o germânio ou compostos como GaP, GaAs e InSb.

Os *materiais supercondutores* apresentam resistência elétrica desprezível abaixo de uma certa temperatura, denominada temperatura crítica. Eles podem ser tanto materiais metálicos como materiais cerâmicos. Os melhores supercondutores metálicos são geralmente compostos intermetálicos, tais como Nb₃Sn e Nb₃Ge ou soluções sólidas tais como Nb-Ti e Nb-Zr. Mesmo os melhores supercondutores metálicos têm temperatura crítica muito baixa, menor que 23 K. Os condutores cerâmicos, descobertos recentemente, são óxidos mistos e apresentam temperatura crítica por volta de 100 K, mas a quantidade de corrente conduzida (corrente crítica) é muito baixa.

Enquanto os *polímeros condutores* encontram-se em fase de desenvolvimento, os *silicones* já são amplamente utilizados na forma de óleos, borrachas e resinas.

Materiais tradicionais e materiais avançados

As transições da pedra para o bronze, e do bronze para o ferro foram revolucionárias pelo seu impacto, mas foram relativamente lentas em termos de escala de tempo.

As mudanças na inovação e na aplicação dos materiais ocorridas no último meio século, entretanto, ocorreram em intervalos de tempo que foram revolucionárias ao invés de evolucionárias.

A despeito disto, os materiais podem ser classificados em quatro níveis, conforme o grau de conhecimento científico utilizado no seu desenvolvimento.

Esta classificação é apresentada abaixo:

I. *Materiais naturais*. Exemplos: madeira, couro, diamante, cobre, ligas ferrosas provenientes de meteoritos e borracha.

II. *Materiais desenvolvidos empiricamente*. Exemplos: bronze, aço comum, ferro fundido, cerâmicas sílico-aluminosas, vidro, cimento e concreto.

III. *Materiais desenvolvidos com auxílio qualitativo de conhecimentos científicos*, isto é, as considerações científicas orientaram seus descobrimentos e a interpretação qualitativa de suas propriedades. Exemplos: ligas mais antigas de alumínio, de titânio e de magnésio, metal duro, aços inoxidáveis, aços microligados, termoplásticos, termorígidos, elastômeros e ferritas.

IV. *Materiais projetados* (novos ou aperfeiçoados) quase que exclusivamente a partir de conhecimentos científicos e cujas propriedades podem ser quantitativamente previstas. Exemplos: semicondutores, materiais para reatores nucleares, aços de ultra-alta resistência mecânica, materiais compósitos reforçados com fibras, ligas com memória de forma e vidros metálicos.

Neste ponto deve-se destacar que velho ou novo nem sempre tem relação direta com tradicional ou avançado. Por exemplo, um aço maraging, contendo um total de cerca de 30% em vários elementos de liga e que após sofisticados tratamentos termomecânicos, apresenta um limite de escoamento acima de 3 GPa, é um material muito avançado, embora as ligas de ferro tenham mais de 5 milênios de história. Por outro lado, a simples combinação de dois ou três compostos exóticos raramente leva a um material avançado.

Finalmente, é importante destacar que o grau de conhecimento científico empregado no desenvolvimento de um material tem efeito determinante no seu preço e a capacidade de produzi-los é uma medida do grau de desenvolvimento tecnológico (e independência) de uma nação.

O preço dos materiais e dos produtos acabados

O preço talvez seja a principal característica de um material. Ao selecionar os materiais para um determinado produto acabado, além das exigências em termos de propriedades, o engenheiro tem que levar em conta o preço.

A tabela 1.2 apresenta o preço por quilo de alguns produtos acabados.

Tabela 1.2 — Custo por quilo de alguns produtos acabados
(unidade monetária européia, ECU)

Produto	Custo
Casas	1
Navios	5
Automóveis	10
Bicicletas	15-25
Aparelhos eletrodomésticos	40-100
Calçados esportivos	15-60
Aeronave civil	1000
Satélites	15000

A análise da tabela acima mostra claramente que, por exemplo, na seleção de materiais para a construção civil, o fator preço é essencial. Inúmeros materiais apresentam propriedades muito interessantes para utilização em construção civil, mas têm sua utilização inviabilizada pelo preço.

Por outro lado, na construção de satélites, o preço dos materiais empregados pode ficar em segundo plano, em comparação com suas propriedades. Em outras palavras, neste caso, as propriedades dos materiais é que predominam dentre os critérios de seleção.

A tabela 1.3 apresenta o preço de numerosos materiais de engenharia.

A análise da tabela 1.3 revela vários aspectos importantes. Um deles é que o preço de um material está relacionado com sua pureza, processamento e características. Isto pode ser notado claramente nos casos do carboneto de silício e do silício propriamente dito. Outro aspecto digno de ser mencionado é que as cerâmicas avançadas e materiais compósitos reforçados com fibra de carbono ainda são materiais muito caros. Por outro lado, o aço comum, o concreto e a madeira deverão ainda por muito tempo predominar como materiais de construção.

Tabela 1.3 — Preço de alguns materiais de engenharia.

Material	Preço (US\$/tonelada)
Diamante industrial de alta qualidade	500.000.000
Platina	16.500.000
Ouro	14.500.000
Tungstênio	19.500
Titânio	8.300
Latão (60%Cu - 40%Zn)	3.750
Alumínio	2.400
Aço inoxidável	2.700
Aço doce	350
Carboneto de silício (cerâmica avançada)	27.500
Carboneto de silício (abrasivos)	1.400
Carboneto de silício (refratários)	750
Vidro	750
Borracha sintética	1.400
Borracha natural	870
Polietileno	1.100
PVC	1.000
Fibra de vidro	1.500
Fibra de carbono	45.000
Resina epoxídica	6.000
Madeira compensada dura	1.650
Madeira dura estrutural	530
Madeira mole estrutural	350
Vigas de concreto reforçado	330
Cimento	70
Silício monocristalino (“Wafers”)	10.000.000
Silício metalúrgico	1.300

A comparação dos valores da tabela 1.2 com 1.3, embora as unidades monetárias sejam ligeiramente diferentes, mostra claramente que muitos materiais foram selecionados para suas atuais aplicações por critério de preço. Pense por exemplo, na construção de navios ou de carroçarias de automóveis com aço inoxidável.

A tabela 1.4 compara importantes materiais de construção em termos do custo relativo de cada unidade de resistência mecânica (N/mm^2).

Tabela 1.4 — Preço relativo da unidade de resistência mecânica (resistência à tração) de vários materiais de construção.

Material	Resistência (N/mm^2)	Densidade (g/cm^3)	Custo relativo
Aço de construção (chapas)	370	7,8	1
Ferro fundido cinzento	120*	7,3	3
Liga de alumínio	200	2,7	3,5
PVC	40	1,4	4
Fibra de vidro em matriz polimérica	500	1,9	10
Polietileno	10	0,9	12
Concreto	40*	—	0,2

* Resistência à compressão

Energia e materiais

A demanda, a produção e o preço dos materiais estão estreitamente relacionados com o consumo de energia. O consumo de energia na produção de materiais é da ordem de 15 a 25% de toda a energia primária utilizada nas economias industrializadas. Quase todos os metais ocorrem na natureza combinados com outros elementos químicos, isto é, na forma termodinamicamente mais estável. A sua extração e purificação (refino), assim como todo o seu processamento, exigem grandes quantidades de energia. A produção de metais consome aproximadamente 10% da produção total de energia. Apenas 5 metais (ferro, alumínio, cobre, titânio e zinco) consomem na sua produção mais de 80% desta energia. Os custos de energia representam uma parcela considerável do custo total de produção dos metais primários. Por exemplo, os custos de energia variam de 15% para o chumbo e atingem 45% para o níquel. Os materiais poliméricos sintéticos também exigem grandes quantidades de energia na sua produção. A tabela 1.5 apresenta valores de energia necessária para a produção de vários materiais.

A reciclagem é um parâmetro muito importante na indústria dos materiais, tanto do ponto de vista energético como do ambiental. O ganho energéti-

co obtido com a reciclagem de alguns metais, como é o caso do alumínio e do cobre, ultrapassa 85%. Em outras palavras, a energia requerida para processar uma certa quantidade destes metais a partir de material reciclado representa 15% da energia necessária para obter a mesma quantidade de metal a partir de fontes primárias. A economia de energia ou ganho energético é significativa para numerosos materiais: alumínio (92%), cobre (85%), borracha (71%), ferro e aço (65%), chumbo (65%), papel (64%) e zinco (60%).

Além do aspecto energético, a reciclagem permite a economia de matérias primas e possibilita a diminuição de rejeitos utilizados na lavra e no processamento de minerais. Por exemplo, cada tonelada de alumínio reciclado possibilita a preservação de 4 toneladas de bauxita que seriam necessárias para a obtenção de alumínio primário metálico.

Tabela 1.5 — Energia necessária para a produção de alguns materiais (segundo R.C. de Cerqueira Leite e colaboradores).

Material	Energia necessária (GJ/tonelada)
Aço bruto	9,8-47
Ferro fundido	58-360
Alumínio	83-330
Bronze	97
Cobre	72-118
Chumbo	28-54
Cimento	4,5-8,1
Concreto reforçado	8,3-14,4
Cerâmica tradicional (tijolos)	3,4-6,0
Vidro plano	14-20
Fibra de vidro	43-64
Polipropileno	108-113
Poliestireno	96-140
Polietileno	80-120
PVC	67-92
Papel	59

Finalmente, é importante mencionar que o dispêndio global de energia, com relação aos materiais, não depende apenas da sua produção mas também está relacionado com a sua aplicação. Por exemplo, a substituição do aço por plásticos e alumínio nos automóveis diminui o consumo de combustível, compensando a utilização de materiais que requerem maior energia na sua produção.

Conceituação de ciência e engenharia de materiais

Pode-se afirmar que a divisão dos materiais em diversos grupos e sub-grupos tem origem industrial e que esta abordagem dos materiais em tipos estanques foi então absorvida pelas universidades. Boa parte dos cursos de engenharia metalúrgica, assim como das organizações e publicações técnicas e científicas ainda classificam os materiais metálicos em aços, ferros fundidos e metais não ferrosos.

Os materiais cerâmicos, por sua vez, eram e ainda são freqüentemente subdivididos em cerâmica vermelha, cerâmica branca, vidros e cerâmicas especiais.

A abordagem dos materiais por grupos e subgrupos tem naturalmente vantagens e desvantagens. A principal vantagem é o estudo dos problemas e características específicos de cada material e a principal desvantagem é que esta abordagem confere uma visão isolada de cada grupo.

Do ponto de vista científico, esta visão isolada “se esquece” de que as características e os fenômenos fundamentais, tais como termodinâmica, cristalografia, defeitos cristalinos e difusão, têm muito de comum em praticamente todos os grupos de materiais.

Do ponto de vista de aplicações, ela não fornece a necessária visão geral em termos de seleção de materiais.

Em termos de ensino, as disciplinas têm caráter mais descritivo e informativo. Esta abordagem será denominada *enciclopédica* neste texto.

Por volta de 1950, começou a se firmar uma conceituação mais *fenomenológica* da metalurgia, começando pelos princípios básicos e indo até aos processos de fabricação e aplicações.

- I. distribuição eletrônica $\Rightarrow$ bandas de energia $\Rightarrow$ fônons e fótons $\Rightarrow$ propriedades térmicas, ópticas, elétricas e magnéticas.
- II. defeitos cristalinos $\Rightarrow$ mecanismos de deformação plástica $\Rightarrow$ propriedades mecânicas $\Rightarrow$ conformação mecânica.
- III. difusão no estado sólido $\Rightarrow$ transformações de fases $\Rightarrow$ mecanismos de endurecimento $\Rightarrow$ tratamentos térmicos.
- IV. termodinâmica e cinética $\Rightarrow$ físico-química metalúrgica $\Rightarrow$ processos metalúrgicos e corrosão.

Deve-se mencionar ainda que estes quatro ramos não são estanques, mas sim fortemente interligados. Por exemplo, os tratamentos termomecânicos são decorrentes de uma combinação de II com III.

Esta conceituação fenomenológica tem um embasamento mais científico e formativo que a conceituação enciclopédica, que é mais empírica e informativa. A conceituação fenomenológica significou um grande avanço na medida em que ela considera que os fenômenos fundamentais tais como difusão, deformação plástica, diagramas de fases e termodinâmica dos sólidos são similares nos metais e ligas como um todo.

Estas duas conceituações, a enciclopédica e a fenomenológica, convivem até hoje, de maneira complementar, na maioria dos nossos cursos de engenharia metalúrgica. Nos currículos de engenharia metalúrgica as disciplinas enciclopédicas, tais como “metalografia e tratamentos térmicos dos metais ferrosos”, “metalografia e tratamentos térmicos dos metais não ferrosos”, “siderurgia” e “metalurgia extrativa dos metais não ferrosos”, convivem com as disciplinas fenomenológicas como “diagramas de fases”, “cristalografia e difração”, “transformações de fases”, “físico-química metalúrgica” e “corrosão”.

A ciência dos materiais surgiu na década de sessenta e estendeu a conceituação fenomenológica da metalurgia para os outros grupos de materiais. Pode-se afirmar também que a ciência dos materiais se afastou ainda mais da descrição enciclopédica dos materiais e se aproximou de outras ciências correlatas tais como física da matéria condensada, cristalografia, mineralogia, química, físico-química, mecânica dos meios contínuos e mecânica da fratura.

Neste ponto é pertinente questionar se realmente existe uma ciência dos materiais e, em caso positivo, se esta nova ciência tem um núcleo independente das ciências correlatas ou auxiliares mencionadas acima. Na opinião do cientista de materiais alemão Erhard Hornbogen (Instituto de Mate-

riais da Universidade do Ruhr de Bochum), existe uma ciência dos materiais e esta ciência pode ser definida da seguinte maneira:

A ciência dos materiais se ocupa com as relações entre a microestrutura e as propriedades dos materiais. O núcleo desta ciência é o estudo da microestrutura dos materiais.

A microestrutura dos materiais (cristalinos) é, na maioria dos casos, constituída de fases cristalinas e de defeitos cristalinos tais como contornos de grãos, contornos de subgrãos, contornos de maclas, defeitos de empilhamento, interfaces, discordâncias e defeitos puntiformes. Alguns materiais, como as cerâmicas tradicionais, apresentam na sua microestrutura frações volumétricas consideráveis de fase vítrea (amorfa) e de poros.

O conhecimento da estrutura, composição, quantidade, tamanho, morfologia, relações de orientação e distribuição das fases, assim como da natureza, quantidade e distribuição dos defeitos cristalinos, são de extrema valia para o entendimento e, às vezes, até para a previsão de numerosas propriedades dos materiais.

Muitas propriedades dos materiais, tais como limite de escoamento, limite de resistência, tenacidade à fratura, resistência ao desgaste e resistência à corrosão são fortemente dependentes da microestrutura.

Outras propriedades, tais como ponto de fusão, módulo de elasticidade, densidade e coeficiente de dilatação térmica, são fracamente dependentes da microestrutura. Estas propriedades são mais dependentes da distribuição eletrônica, do tipo de ligação química predominante, e da estrutura cristalina.

A microestrutura dos materiais é determinada basicamente pela sua composição e pelo seu processamento. Por exemplo, a microestrutura de uma liga metálica (e grande parte das suas propriedades) depende da sua composição química, do teor de impurezas, das condições de solidificação (da tecnologia de fundição empregada), do processo de conformação mecânica, dos tratamentos térmicos e assim por diante.

A caracterização da microestrutura dos materiais exige naturalmente a utilização de numerosas técnicas complementares de análise microestrutural tais como difração de raios x, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microsonda eletrônica e numerosas técnicas indiretas.

A ciência dos materiais é o elo de ligação entre as ciências básicas e a engenharia de materiais. A transformação dos conhecimentos fundamentais da ciência dos materiais em tecnologia leva então à engenharia dos materiais, que trata do levantamento das propriedades macroscópicas e das aplicações

objetivas dos materiais. No currículo dos cursos de engenharia de materiais, o estudo da ciência dos materiais ocupa um lugar de destaque.

Deve-se a Morris Cohen, conceituado cientista de materiais do MIT, a seguinte definição:

Ciência e Engenharia de Materiais (CEM) é a área da atividade humana associada com a geração e com a aplicação de conhecimentos que relacionem composição, estrutura e processamento às suas propriedades e usos.

Um modelo conveniente para representar a CEM é apresentado na figura 1.3. Ele utiliza um tetraedro, no qual os quatro vértices representam: síntese e processamento, estrutura e composição, propriedades e desempenho.

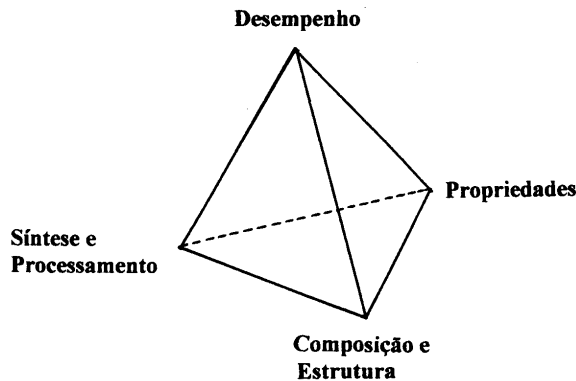


Figura 1.3 — Representação da CEM com auxílio de um tetraedro.

Exercícios

- 1 Compare os três grupos (tipos) de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) quanto às seguintes propriedades: ponto de fusão, dureza, maleabilidade, densidade e resistividade elétrica.
2. Por que o desenvolvimento dos plásticos modernos ocorreu tardiamente em comparação com os materiais cerâmicos e metálicos ?
3. O que é *microestrutura* de um material ?
4. O que são *materiais avançados* ?

5. Faça uma lista dos principais fatores que influenciam o preço de um material. Ordene a sua lista de fatores em ordem decrescente de importância.
6. Compare o preço das *cerâmicas tradicionais* com o preço das *cerâmicas avançadas*. Justifique a diferença.
7. Descreva com suas palavras e em não mais que 20 linhas a sua conceituação de *ciência dos materiais*.
8. O termo *novos materiais* é muito utilizado na imprensa, em artigos de divulgação científica e até em programas de governo. Você acha este termo adequado ? Justifique.
9. Qual a importância da reciclagem dos materiais ? Discuta pelo menos três aspectos.
10. Discuta a importância da disponibilidade do chumbo e do ferro para a construção das prensas de Gutenberg.

Bibliografia consultada

- CYRIL STANLEY SMITH; *A metalurgia como uma experiência humana*, Tradução de José Roberto Gonçalves da Silva, UFSCar, São Carlos, 1988.
- MORRIS COHEN (Editor) e JOSÉ ROBERTO GONÇALVES DA SILVA (Tradutor); *Ciência e engenharia de materiais: sua evolução, prática e perspectivas. Parte II: A ciência e engenharia de materiais como uma multidisciplina*, Segunda edição, UFSCar, São Carlos, 1987.
- MELVIN KRANZBERG e CYRIL STANLEY SMITH; *Materiais na história e na sociedade*. Em: *Ciência e engenharia de materiais: sua evolução, prática e perspectivas*. Morris Cohen (Editor), J. R. Gonçalves da Silva (Tradutor), UFSCar, São Carlos, 1988.
- WILLIAM D. CALLISTER JR.; *Materials science and engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- ERHARD HORNBÖGEN; *Werkstoffe*, fünfte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- Y. FARGE; *Materiais do futuro: Uma evolução progressiva*, Metalurgia & Materiais ABM, vol. 47, p. 322-330, 1991.
- ROGÉRIO C. DE CERQUEIRA LEITE e colaboradores; *Nióbio uma conquista nacional*, Livraria Duas Cidades Ltda, São Paulo, 1988.
- WILSON TRIGUEIRO DE SOUSA; “Substituição do aço por polímeros e compósitos na indústria automobilística do Brasil: determinantes e conseqüências para o mercado de minério de ferro”, Tese de doutoramento, EPUSP, São Paulo, 1995.

As Ligações Atômicas

Introdução histórica

Os átomos raramente podem ser encontrados isoladamente. As ligações químicas unem os átomos, porém nem todos os átomos conseguem formar ligações. Dois átomos de um gás nobre (grupo O ou 18 ou ainda 8A da tabela periódica) exercem entre si uma atração mútua tão fraca que não conseguem formar uma molécula. Por outro lado, a maioria dos átomos forma ligações fortes com átomos da própria espécie e com outros tipos de átomos.

Historicamente, a propriedade dos átomos de formar ligações foi descrita como sendo a sua *valência*. Este conceito é pouco utilizado atualmente. Hoje ele é mais utilizado como adjetivo, por exemplo, elétron de valência ou camada de valência.

Quando o conceito de valência foi introduzido não se tinha o conhecimento de elétrons, prótons e nêutrons. O descobrimento do elétron em 1897, possibilitou o desenvolvimento das teorias de valência e das ligações químicas.

No início deste século, embora a química estivesse relativamente bem desenvolvida e várias dezenas de elementos químicos fossem conhecidos, os livros de química não tratavam das ligações químicas, ou seja, elas não tinham sido ainda propostas, embora o conceito de valência tivesse sido introduzido em 1857 pelo químico alemão Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896).

Em 1901-1902, o químico norte-americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946) tentou explicar a tabela periódica em termos de distribuição eletrônica. O primeiro artigo que Lewis escreveu, onde representou os elétrons por pontos, formando diagramas estruturais, foi publicado em 1916. O conhecimento mais detalhado da distribuição dos elétrons nos átomos só estaria disponível dez anos mais tarde, com o desenvolvimento da mecânica quântica.

Os tipos de ligações

As ligações interatômicas podem ser classificadas quanto à suas intensidades em ligações *primárias* ou fortes e ligações *secundárias* ou fracas.

As ligações primárias são cerca de dez vezes mais fortes que as ligações secundárias. As suas energias de ligação são da ordem de 100 kcal/mol (lembre-se que 1 cal = 4,184 J). As ligações primárias podem ser de três tipos: *iônica*, *covalente* e *metálica*.

As ligações secundárias envolvem energias de ligação da ordem de apenas 10 kcal/mol. Embora existam alguns tipos de ligações fracas, elas são geralmente englobadas dentro da designação de *ligações de van der Waals*.

A figura 3.1 apresenta a variação de energia com a distância para uma molécula diatômica. Quando os dois átomos estão muito distantes entre si, a interação inexistente, de modo que pode-se atribuir o valor zero para a energia de interação entre eles. À medida que R diminui, a estabilidade aumenta, principalmente, em virtude da atração entre o núcleo e os elétrons. Para distâncias menores que a de equilíbrio (R_e), a forte repulsão entre os núcleos faz com que a curva suba rapidamente.

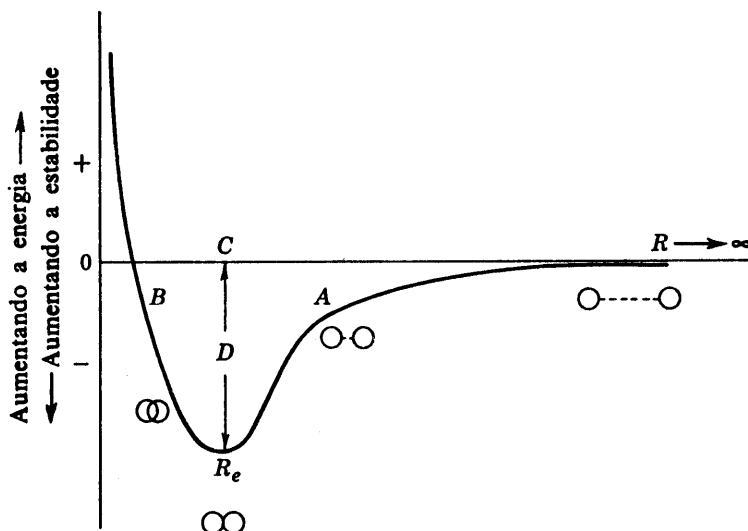


Figura 3.1 — Diagrama de energia potencial para uma molécula diatômica.

Ligação iônica

Na ligação iônica um ou mais elétrons são transferidos de um átomo eletropositivo para outro mais eletronegativo. A ligação pode ser entendida como resultado da atração entre os íons negativo (ânion) e positivo (cátion). Em uma ligação iônica ideal ocorre uma transferência completa de carga eletrônica de um átomo para outro.

Na figura 3.2 é apresentada uma tabela periódica contendo a eletronegatividade dos elementos, conforme Linus Pauling.

IA																	0						
1 H 2.1																	2 He —						
IIA																		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
3 Li 1.0	4 Be 1.5																	5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne —
11 Na 0.9	12 Mg 1.2	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII			IB		IIIB	13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar —
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr —						
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe —						
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57–71 La–Lu 1.1–1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn —						
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89–102 Ac–No 1.1–1.7																					

Figura 3.2 — A eletronegatividade dos elementos segundo Linus Pauling.

Quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre dois elementos, maior será o caráter iônico da ligação entre eles, conforme ilustra a figura 3.3. Os metais situados no lado esquerdo da tabela periódica tendem a perder seus elétrons de valência para os elementos não metálicos do lado direito da tabela.

A figura 3.4 apresenta a formação do NaCl por meio de ligação iônica.

A ligação iônica é encontrada na maioria dos sais e nos óxidos e sulfetos metálicos mais comuns. A simetria esférica dos orbitais do tipo s auxilia no caráter não direcional desta ligação.

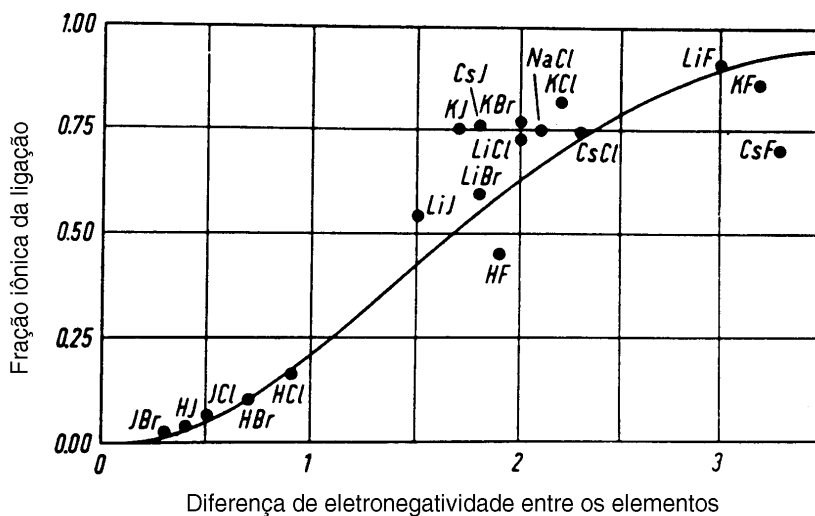


Figura 3.3 — Efeito da diferença de eletronegatividade no caráter iônico.

Ligação covalente

Na ligação covalente, um ou mais elétrons são compartilhados entre dois átomos, gerando uma força de atração entre os átomos que participam da ligação. Este compartilhamento é muito comum na maioria das moléculas orgânicas.

A ligação covalente resulta da interação de átomos que apresentam suas orbitais de valência quase saturadas de elétrons. Nestas condições, seus elétrons de valência passam a orbitar indiferentemente nos átomos envolvidos.

Se um par de elétrons compartilhados constitui uma ligação simples, então ligações duplas e triplas implicam no compartilhamento de dois e três pares eletrônicos, respectivamente.

A ligação covalente apresenta freqüentemente características de direcionalidade preferencial. Em outras palavras, ela geralmente resulta em um determinado ângulo de ligação, como ilustra a formação da molécula de água da figura 3.5. A direcionalidade deste tipo de ligação tem origem em orbitais do tipo *p*.

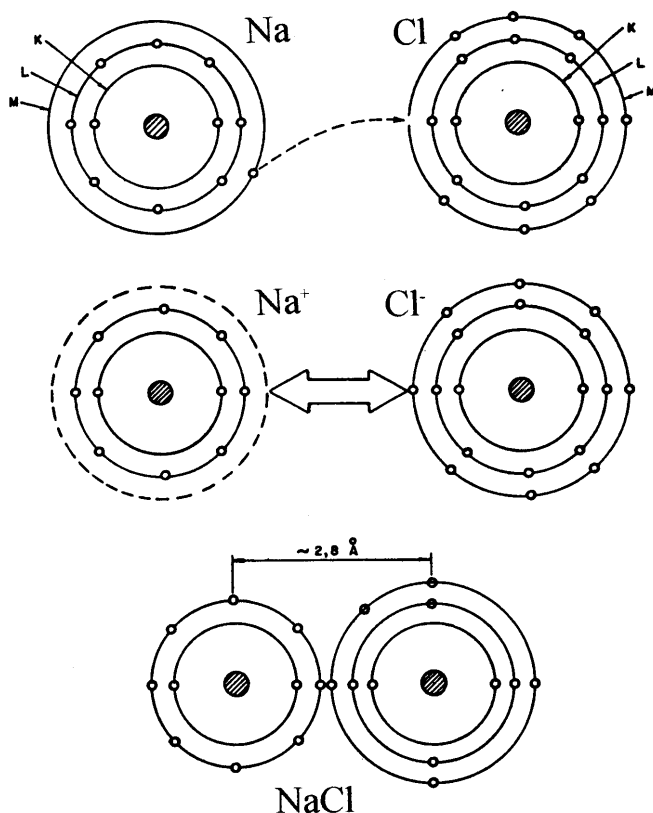


Figura 3.4 — Formação do cloreto de sódio por meio de ligação iônica.

Em uma ligação covalente ideal, os pares de elétrons são igualmente compartilhados. Na ligação covalente do H_2O , por exemplo, ocorre uma transferência parcial de carga fazendo com que o hidrogênio fique levemente positivo e o oxigênio, levemente negativo. Este compartilhamento desigual resulta em uma ligação *polar*. Somente em casos onde os dois lados da molécula são idênticos, como no H_2 e no N_2 , a ligação é totalmente *apolar*. As ligações entre átomos diferentes tem sempre algum grau de polaridade.

A ligação covalente é a principal responsável pela formação das estruturas moleculares dos compostos orgânicos e pelas estruturas macromoleculares dos polímeros. É importante destacar, que no caso dos polímeros, a ligação entre os átomos na cadeia da macromolécula é uma ligação covalente muito forte, enquanto as ligações intercadeias, que mantém as macromoléculas unidas, são ligações secundárias fracas.

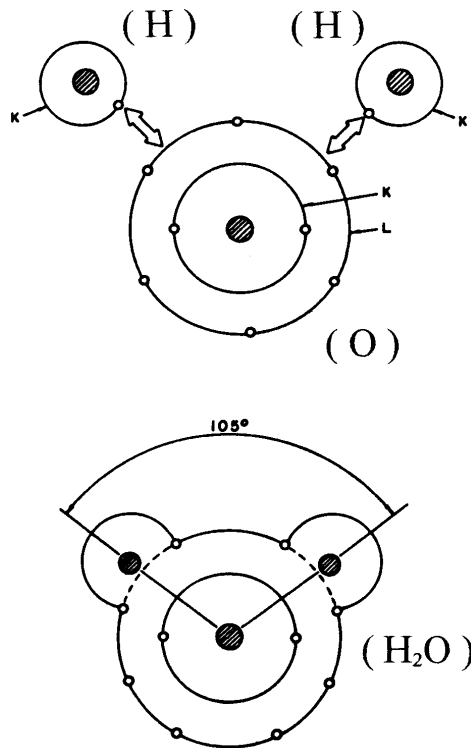


Figura 3.5 — Formação da molécula de água por meio de ligação covalente.

Alguns compostos cerâmicos, tais como SiC e BN, têm caráter covalente predominante. Outro material que tem ligação covalente predominante é o diamante (carbono).

Ligação metálica

Os metais têm um, dois ou no máximo três elétrons de valência. Estes elétrons não estão ligados a um único átomo, mas estão mais ou menos livres para se movimentar por todo o metal. A figura 3.6 ilustra a ligação metálica entre átomos de sódio.

Os elétrons que não são de valência e o núcleo formam um “caroço” eletricamente positivo que é envolvido por uma “nuvem”, “mar” ou ainda “gás” de elétrons. Os elétrons da nuvem atuam como uma “cola” mantendo os caroços positivos unidos.

A ligação metálica apresenta uma ampla faixa de energias de ligação que vão desde o mercúrio, com 68 kJ/mol e ponto de fusão -39°C , até o tungstênio, com 850 kJ/mol e ponto de fusão 3410°C .

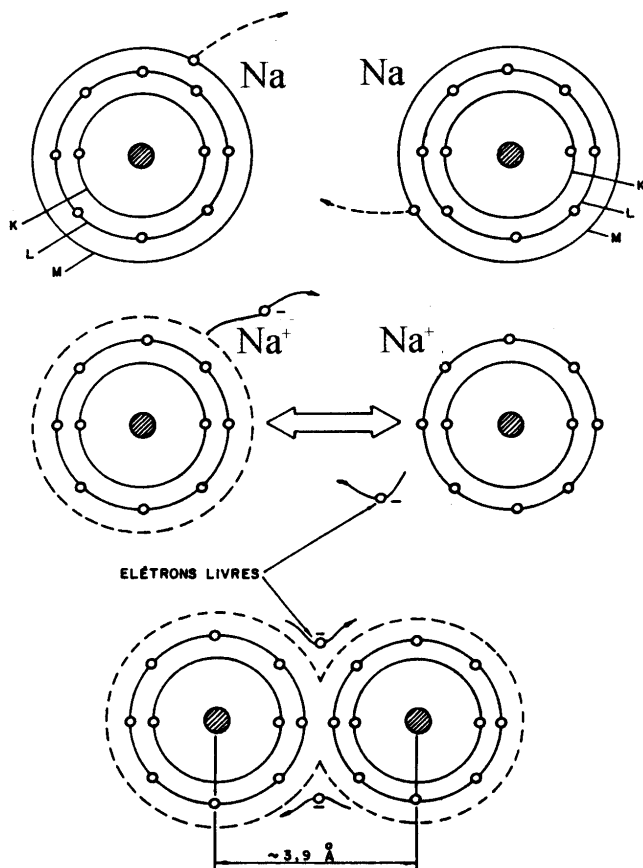


Figura 3.6 — Ligação metálica entre dois átomos de sódio.

Ligações secundárias

A denominação de ligação de van der Waals é utilizada como designação geral para todos os tipos de ligações secundárias (fracas). Esta denominação é uma homenagem ao físico holandês Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), que em 1873 estudou a interação entre moléculas de gás e sua relação com a não validade da lei dos gases ideais ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$).

A principal causa para a ocorrência de uma ligação de van der Waals é a polarização da molécula, existindo pelo menos quatro modalidades deste tipo de ligação:

- atração entre dipolos permanentes;.
- atração entre dipolos permanentes e dipolos induzidos;
- forças de dispersão;
- ligação ou “ponte” de hidrogênio.

A atração entre dipolos permanentes é o que acontece no caso do HCl, que já foi mencionado no item referente à ligações covalentes.

As forças de dispersão é que mantém unidos átomos de gases nobres. A natureza desses dipolos depende da posição dos elétrons em cada instante. O deslocamento de cargas elétricas necessário para produzir o dipolo é temporário e aleatório.

A figura 3.7 ilustra a ligação dipolar para o caso do gelo (água).

Quando um ou mais átomos de hidrogênio estão ligados de forma covalente a átomos grandes, tais como oxigênio, nitrogênio ou flúor, estabelece-se um dipolo permanente de magnitude elevada.

A coesão existente entre muitas cadeias poliméricas é fornecida por “pontes” de hidrogênio associadas à hidroxila (OH^-) e outros radicais ou grupos. A figura 3.8 ilustra a ligação entre duas cadeias de PVC.

Os materiais e os tipos de ligação

Inicialmente é importante destacar que, geralmente, mais de um tipo de ligação atua em um material. Apesar disto, tentar-se-á estabelecer neste item relações entre os grupos de materiais (cerâmicos, poliméricos e metálicos) e os tipos de ligação.

Os materiais cerâmicos, tais como óxido de alumínio, óxido de magnésio e óxido de zircônio, apresentam caráter iônico predominante. Contudo,

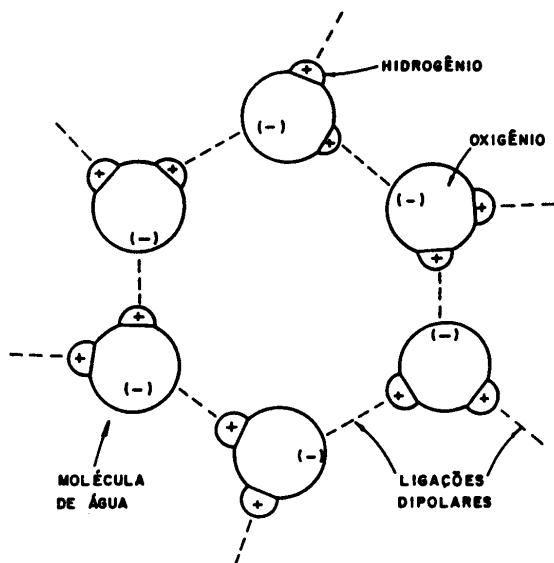


Figura 3.7 — Ligações secundárias entre moléculas de água.

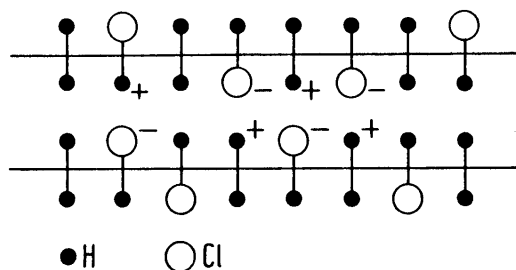


Figura 3.8 — Ligação dipolar entre duas cadeias de PVC.

mesmo nestes casos, eles apresentam um certo grau de covalência. Outros materiais cerâmicos, tais como carboneto de silício, nitreto de silício e nitreto de boro, apresentam caráter covalente predominante. Também nestes casos, os materiais não apresentam um tipo exclusivo de ligação e eles exibem um certo caráter iônico. Um exemplo importante de ocorrência de dois tipos de ligação em um material é o caso da sílica, que é a base da maioria dos vidros, onde as ligações iônica e covalente convivem em igualdade de participação.

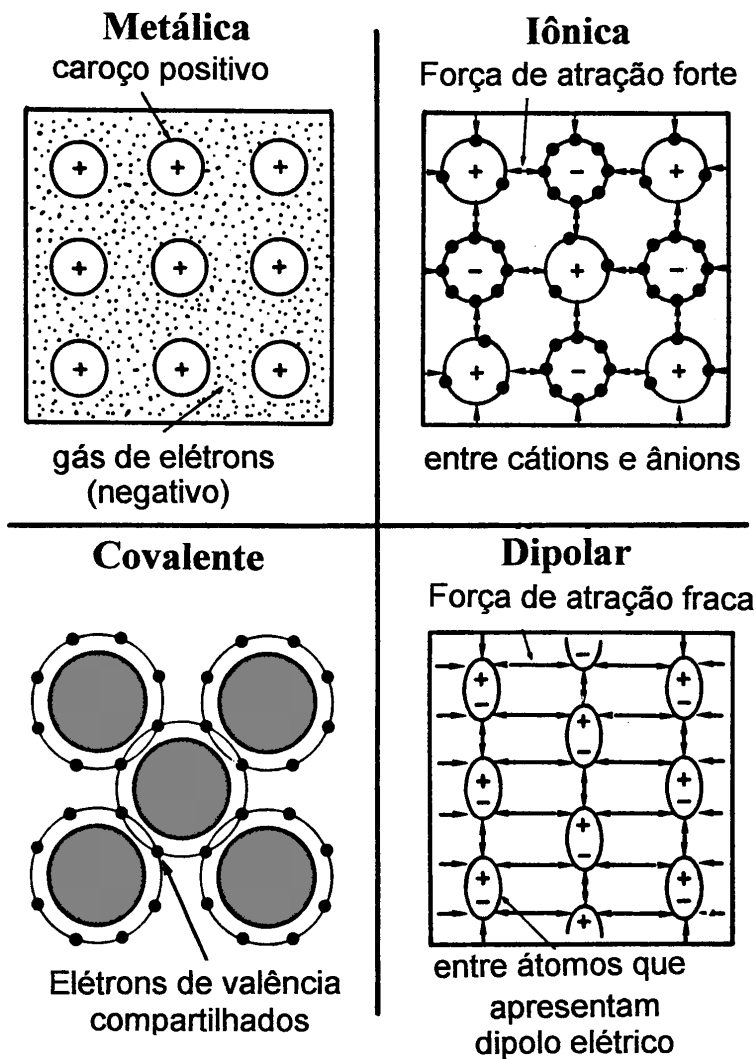


Figura 3.9 — Os principais tipos de ligação (segundo G. Ondracek).

Os materiais poliméricos apresentam ligação covalente (forte) entre os átomos na cadeia da macromolécula e ligação secundária (fraca) intercadeia.

Os materiais metálicos, embora sempre apresentem caráter metálico predominante, exibem um certo caráter covalente. Quanto menor o número de elétrons de valência do átomo metálico, maior será a predominância da

ligação metálica. Por exemplo, o sódio, o potássio, o cobre, a prata e o ouro têm caráter metálico muito forte. Eles apresentam condutividades elétrica e térmica muito altas. Já os metais de transição, que apresentam elevado número de elétrons de valência nos seus átomos, tais como níquel, ferro, tungstênio e vanádio, apresentam uma parcela apreciável de ligações covalentes. Isto explica as suas piores condutividades térmica e elétrica, assim como suas maiores resistências mecânicas e mais altos pontos de fusão, pois nesses casos a ligação metálica é reforçada pela ligação covalente.

Os materiais semicondutores, tais como germânio, silício e selênio apresentam caráter covalente predominante com relação ao metálico.

A figura 3.9 apresenta esquematicamente os tipos de ligação estudados neste capítulo.

Exercícios

1. Quais os tipos de ligações químicas existentes nos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos?
2. Relacione o ponto de fusão de um material com a sua energia de ligação.
3. Por que o diamante tem alto ponto de fusão enquanto o ponto de fusão do polietileno é muito mais baixo? (Os dois materiais apresentam ligações covalentes fortes!).
4. Por que o diamante é duro e o polietileno é mole?
5. Por que o diamante é frágil e o polietileno é maleável?
6. Por que os sólidos iônicos são freqüentemente frágeis enquanto os metais são maleáveis?
7. Relacione o módulo de elasticidade de um material com a sua energia de ligação.
8. Por que a luz não atravessa uma chapa fina de metal?
9. Consulte seus livros de química e procure esclarecer a seguinte afirmação encontrada no livro de Mahan & Myers: *os compostos de gases nobres formados pelo xenônio em combinação com flúor e oxigênio ilustram a recente conclusão de que os gases nobres, anteriormente considerados inertes, podem formar ligações químicas razoavelmente fortes.*

Bibliografia consultada

MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO; *A estrutura dos materiais*. Editora da UNICAMP, Campinas, 1987.

BRUCE M. MAHAN e ROLLIE J. MYERS; *Química: Um curso universitário*, 4ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1993.

RAYMOND A. HIGGINS; *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*, Editora DIFEL, São Paulo, 1982.

ERHARD HORNBÖGEN; *Werkstoffe, fünfte Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

GERHARD ONDRACEK; *Werkstoffkunde*, VDE-Verlag, Berlin, 1979.

AUDREY L. COMPANION; *Ligação química*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1970.

Estrutura Cristalina

A palavra *estrutura* vem do latim *structura*, derivada do verbo *struere*, construir. No sentido mais geral, ela significa *organização das partes ou dos elementos que formam um todo*.

A suspeita de que as formas externas de um cristal poderiam estar relacionadas com sua ordem interna é relativamente antiga.

Robert Hooke (1635-1703), no seu livro *Micrographia* publicado em 1665, foi um dos primeiros a estabelecer relações entre a forma externa de um cristal e sua estrutura interna.

Em 1784, o francês René Just Haüy (1743-1822) deu um passo além e propôs, no seu livro *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, que os cristais poderiam ser entendidos como um empacotamento de unidades romboédricas que ele denominou “molécules integrantes”.

A evidência experimental inequívoca da existência de estrutura cristalina nos cristais só aconteceu em 1912 com a difração de raios x, conforme será discutido em capítulo posterior.

Um cristal é geralmente definido como *um sólido com seus átomos arranjados em um reticulado periódico tridimensional*.

Idealmente, o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume ou, em outras palavras, aquele que:

- preserva a neutralidade elétrica;
- satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- minimiza as repulsões íon-íon e, além disto,
- agrupa os átomos o mais compactamente possível.

A grande maioria dos sólidos é cristalina. Os cristais encontrados na natureza tiveram um crescimento muito lento ao longo dos processos geológicos e são geralmente muito maiores que os produzidos sinteticamente.

Por outro lado, nem todos os sólidos são cristalinos. Alguns, como os vidros e as resinas termorígidas são totalmente amorfos. Outros, como muitos termoplásticos apresentam regiões cristalinas em uma matriz amorfa.

Do ponto de vista estrutural, não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido. Por convenção, a viscosidade é utilizada para distinguir um vidro de um líquido. Acima de 10^{15} poises, a substância é considerada amorfa.

Os gases e a grande maioria dos líquidos não apresentam periodicidade nos seus arranjos atômicos. Alguns líquidos, denominados *cristais líquidos*, apresentam moléculas longas e pouco espessas que podem estar alinhadas paralelamente como em um cristal.

A figura 4.1 apresenta a distribuição dos átomos em um gás (a), em um líquido (c), em um sólido amorfo (e) e em um cristal (g). Na mesma figura são apresentadas as funções *probabilidade de se encontrar um átomo em função da distância*, $W(r)$, para os quatro casos mencionados.

Um gás, nas condições normais de pressão e temperatura, contém cerca de 10^{19} átomos/cm³. A partir de uma determinada distância δ , denominada livre caminho médio, a probabilidade de se encontrar um átomo vizinho é constante.

Um líquido contém cerca de 10^{22} átomos/cm³. Tanto no caso do líquido como no do sólido amorfo existe uma distância para a qual $W(r)$ é máxima. Esta distância está relacionada com a ordem de curto alcance existente nos dois casos.

Um cristal contém cerca de 10^{23} átomos/cm³. A função $W(r)$ apresenta neste caso valores máximos para determinadas posições. Para as posições entre os máximos, a função $W(r)$ se iguala a zero.

As substâncias cristalinas exibem anisotropia de várias propriedades tais como, constantes elásticas, constantes ópticas, condutividade elétrica, condutividade térmica, dilatação térmica e até a reatividade química de suas superfícies depende da orientação cristalina.

As substâncias amorfas são habitualmente isotrópicas.

Os reticulados de Bravais

O primeiro trabalho sistemático descrevendo e enumerando os reticulados espaciais é devido ao alemão Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869). Em 1835, Frankenheim propôs 15 reticulados espaciais.

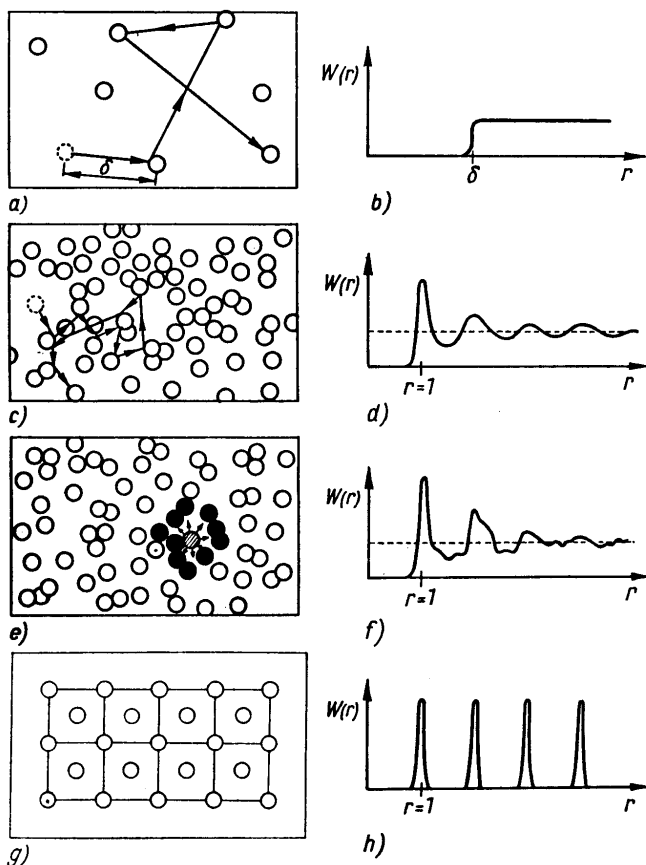


Figura 4.1 — Distribuição dos átomos no espaço e suas respectivas funções $W(r)$ em um gás (a e b), em um líquido (c e d), em um sólido amorfo (e e f) e em um cristal (g e h), (segundo W. Schatt).

Em 1848, o matemático e professor de física francês Auguste Bravais (1811-1863) mostrou que Frankenheim havia contado duplamente dois reticulados cristalograficamente equivalentes.

Um reticulado espacial é um arranjo infinito, tridimensional, de pontos e no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto do reticulado. É importante destacar que *a cada ponto do reticulado pode estar associado mais de um átomo*.

Segundo Bravais, os pontos do reticulado podem estar arrançados de 14 maneiras diferentes, denominadas *reticulados de Bravais* envolvendo 7 sistemas diferentes, chamados *sistemas de Bravais* (vide figura 4.2).

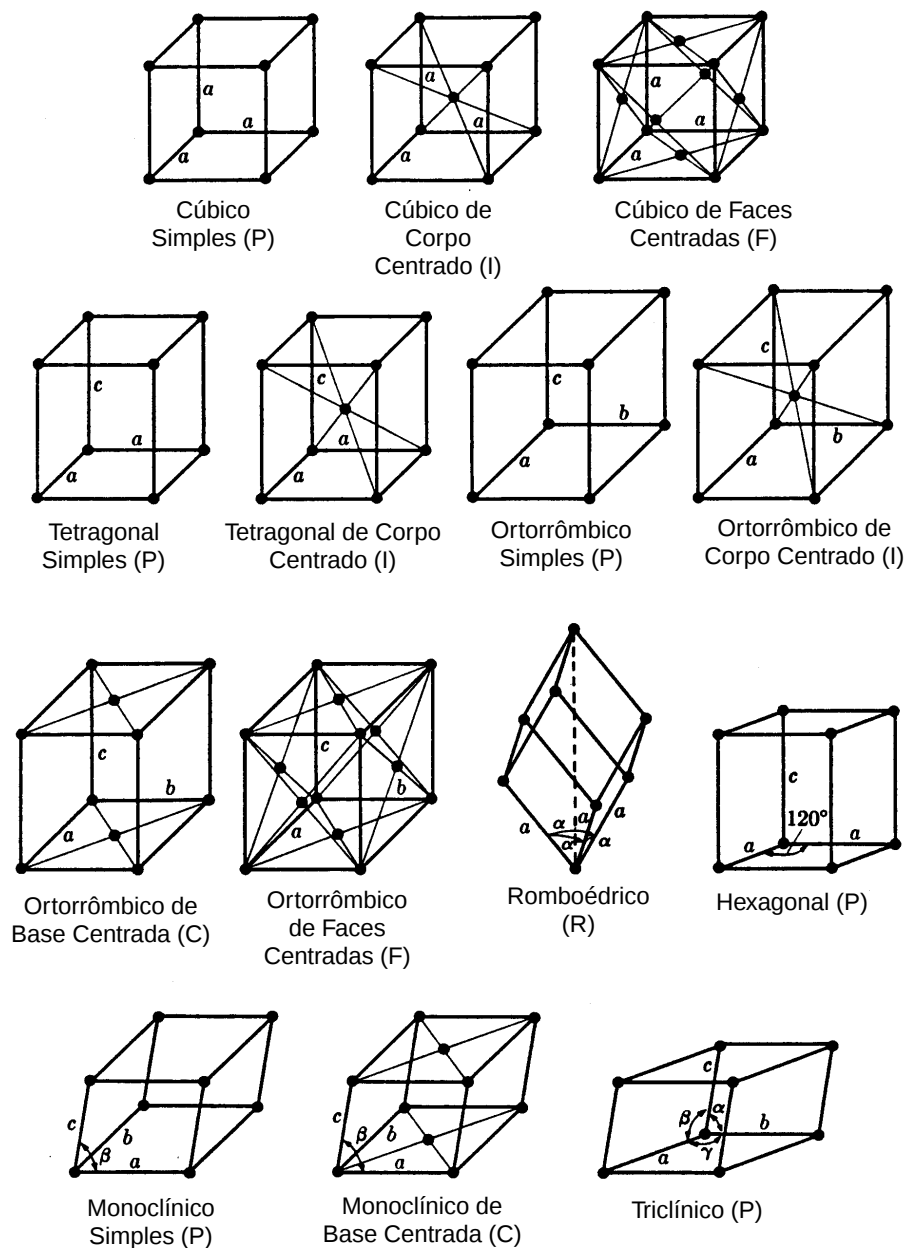


Figura 4.2 — Os 14 reticulados de Bravais.

Os reticulados da figura 4.2 podem ser classificados em 5 tipos: primitivos (P), de corpo centrado (I), de faces centradas (F), de bases centradas (C) e o romboédrico (R). Os reticulados primitivos apresentam pontos reticulares apenas nos vértices da célula. Os reticulados de corpo centrado apresentam pontos reticulares no interior da célula. A designação I, neste caso, tem origem na língua alemã (“innenzentrierte”). Os reticulados do tipo F apresentam pontos reticulares no centro das suas faces. A designação C para os reticulados de base centrada se deve ao fato de que eles apresentam pontos reticulares nas faces perpendiculares ao eixo c.

Os diferentes tamanhos e formas dos reticulados da figura 4.2 podem ser descritos em termos de até 3 parâmetros de reticulado ou de rede (*a*, *b*, *c*) e de até 3 ângulos (α , β , γ). A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de rede e os ângulos característicos para cada um dos 7 sistemas de Bravais.

Tabela 4.1 — Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas de Bravais

Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$
triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Os cristais metálicos

Os átomos metálicos podem ser considerados *esferas rígidas* e disto decorre a grande propensão que eles têm à cristalização. A sua grande maioria se cristaliza com estruturas cristalinas muito simples, conforme ilustra a tabela 4.2. Existem também vários casos de metais com estruturas mais complexas. Um exemplo é o urânio, que apresenta estrutura ortorrômbica. Um outro extremo é o caso do polônio α , que se cristaliza com estrutura cúbica simples.

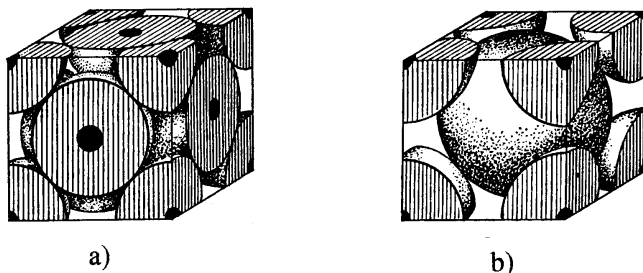
Tabela 4.2 — Estrutura cristalina dos principais metais puros.

Estrutura	Metal
CFC	Ag, Al, Au, Ca, Co- β , Cu, Fe- γ , Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr
HC	Be, Cd, Co- α , Hf- α , Mg, Os, Re, Ru, Ti- α , Y, Zn, Zr- α
CCC	Ba, Cr, Cs, Fe- α , Fe- δ , Hf- β , K, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, Ti- β , V, W, Zr- β

Vários elementos apresentam no estado sólido diferentes estruturas cristalinas. A denominação para isto é *alotropia*. Quando o sólido é uma substância composta, a denominação habitualmente usada é *polimorfismo*. Estas mudanças de estruturas geralmente ocorrem em função de variações de temperatura e pressão. Elas causam variações de volume de alguns porcentos, isto é, muito altas para serem acomodadas elasticamente em um sólido cristalino. Em outras palavras, estas transformações acarretam deformação plástica (permanente).

A figura 4.3 apresenta as células unitárias cúbica de faces centradas (a) e cúbica de corpo centrado (b), supondo-se serem os átomos esferas rígidas.

Se os parâmetros de rede (a) das duas estruturas da figura 4.3 forem conhecidos, isto é, determinados experimentalmente (vide Capítulo VI), pode-se definir e determinar o raio dos átomos (r) ou *raio atômico*.

**Figura 4.3** — Células unitárias, supondo-se serem os átomos esferas rígidas: a) cúbica de faces centradas e b) cúbica de corpo centrado.

Considerando-se a diagonal da face na estrutura CFC obtém-se a relação:

$$a\sqrt{2} = 4r \quad \text{ou} \quad r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Tomando-se a diagonal do cubo na estrutura CCC obtém-se a relação:

$$a\sqrt{3} = 4r \quad \text{ou} \quad r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Os valores do parâmetro de rede e do raio atômico são diferentes em cada caso. Em outras palavras, o raio atômico depende não só do elemento ou substância mas também da sua estrutura cristalina. Para um mesmo elemento químico, quanto maior for o seu número de vizinhos mais próximos, maior será seu raio atômico, devido às forças de repulsão entre os seus elétrons.

O número de vizinhos mais próximos de um átomo em uma determinada estrutura é denominado *número de coordenação*. Os números de coordenação das estruturas CFC e CCC da figura 4.3 são 12 e 8, respectivamente.

O grau de ocupação e quantidade de vazios (interstícios) também é diferente para as duas estruturas da figura 4.3. Este grau de ocupação é denominado *fator de empacotamento atômico* (FEA) e é definido da seguinte maneira:

$$\text{FEA} = \frac{\text{volume dos átomos da célula}}{\text{volume da célula}}$$

Os diferentes planos das estruturas da figura 4.3 não apresentam graus de ocupação ou densidades atômicas idênticas.

Uma maneira conveniente de se visualizar os cristais é por meio do empilhamento dos seus planos mais compactos.

A figura 4.4 ilustra a “obtenção” de um cristal com estrutura hexagonal compacta (HC) pelo empilhamento dos seus planos basais, os quais são planos de máxima densidade atômica. Note que o empilhamento neste caso é do tipo ABABAB....

De maneira similar, a estrutura CFC também pode ser obtida pelo empilhamento de seus planos mais compactos. Os planos mais compactos da estrutura CFC são aqueles que contêm as diagonais do cubo, conforme ilustra a figura 4.5. Neste caso, a sequência de empilhamento é do tipo ABCABC....

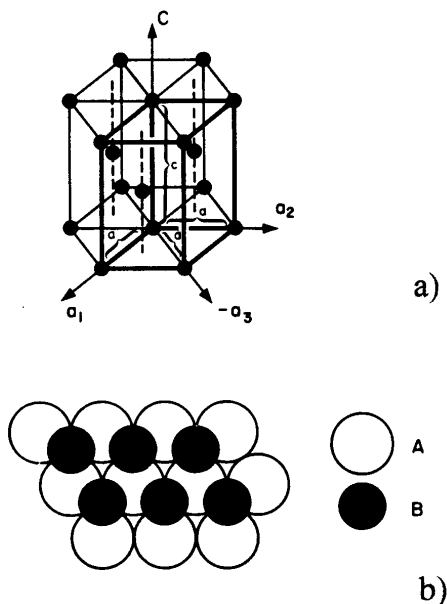


Figura 4.4 — Cristal com estrutura HC: a) arranjo dos átomos no reticulado; b) seqüência de empilhamento dos seus planos de máxima densidade atômica (planos basais).

Tanto um cristal com a estrutura HC como outro com a estrutura CFC podem ser descritos ou obtidos pelo empilhamento de planos de máxima densidade atômica. Os planos de máxima densidade atômica das duas estruturas são idênticos. A principal diferença é a seqüência de empilhamento. Por esta razão, as duas estruturas apresentam o mesmo fator de empacotamento atômico.

A estrutura CCC não apresenta planos de máxima densidade atômica como as estruturas CFC e HC. Por esta razão, a descrição ou representação de cristais com estrutura CCC por meio do empilhamento de planos cristalinos é menos freqüente, mas não impossível. A estrutura CCC também apresenta planos, que embora não sejam de máxima densidade atômica, apresentam maior densidade atômica que os outros. Para identificá-los basta ligar duas arestas paralelas (vide figura 4.3 b) e diagonalmente opostas. O empilhamento destes planos na seqüência ABABAB.... gera a estrutura CCC.

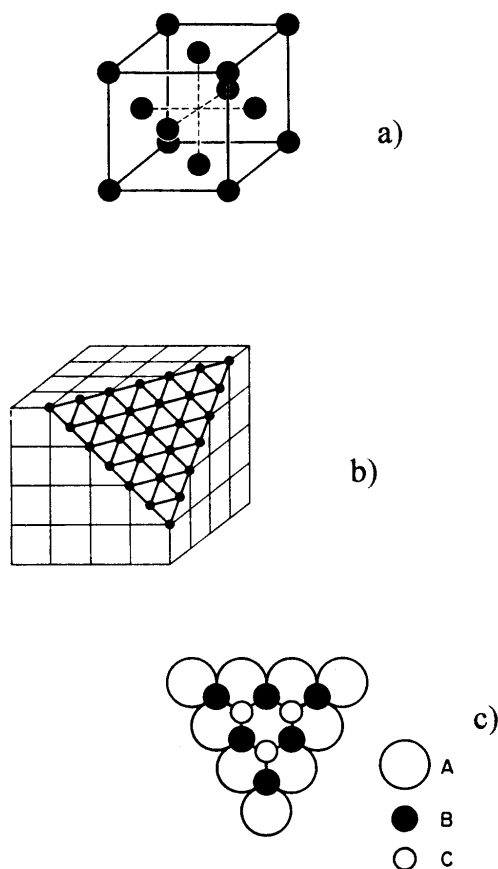


Figura 4.5 — Cristal com estrutura CFC:
a) arranjo dos átomos no reticulado; b) e c) seqüência de empilhamento dos planos de máxima densidade atômica.

Os cristais iônicos

A ligação predominante na maioria dos materiais cerâmicos é a iônica. Suas estruturas cristalinas são compostas de íons ao invés de átomos eletricamente neutros, como no caso dos metais. Portanto, nos materiais cerâmicos iônicos, além do tamanho relativo dos cátions e ânions, deve-se ter neutralidade elétrica.

Os cátions, geralmente metais que cedem elétrons, são habitualmente menores que os ânions. A tabela 4.3 apresenta uma coletânea de *raios iônicos*.

Os cristais iônicos são geralmente mais complexos que os cristais metálicos. Os materiais cerâmicos iônicos são compostos por elementos metálicos e não metálicos, havendo freqüentemente vários átomos (íons) presentes.

Estruturas cerâmicas estáveis são formadas quando os ânions que envolvem os cátions estão em contato entre si. O número de coordenação, que neste caso é o número de ânions envolvendo um cátion, depende da relação entre o raio iônico do cátion (r_c) e o raio iônico do ânion (r_a); r_c/r_a . A tabela 4.3 relaciona o número de coordenação com a relação entre os raios dos cátions e dos ânions.

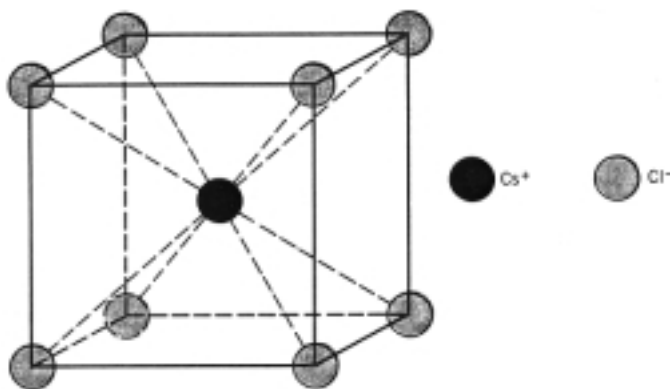
Tabela 4.3 — Raio iônico de alguns cátions e ânions, (segundo W.D.Callister, Jr.).

Cátion	Raio iônico (nm)	Ânion	Raio iônico (nm)
Al ³⁺	0,053	Br ⁻	0,196
Ba ²⁺	0,136	Cl ⁻	0,181
Ca ²⁺	0,100	F ⁻	0,133
Cs ⁺	0,170	I ⁻	0,220
Fe ²⁺	0,077	O ²⁻	0,140
Fe ³⁺	0,069	S ²⁻	0,184
K ⁺	0,138	N ³⁻	0,171
Mg ²⁺	0,072	P ³⁻	0,212
Mn ²⁺	0,067		
Na ⁺	0,102		
Ni ²⁺	0,069		
Si ⁴⁺	0,040		
Ti ⁴⁺	0,061		

Tabela 4.4 — Dependência do número de coordenação com a relação r_c/r_a .

Número de coordenação	r_c/r_a
2	$< 0,155$
3	$0,155-0,225$
4	$0,255-0,414$
8	$0,732-1,0$
12	> 1

Em seguida, serão apresentados alguns exemplos de cristais iônicos. O primeiro exemplo que será apresentado (vide figura 4.6) e discutido é o do cloreto de cério (CsCl).

**Figura 4.6** — Célula unitária cúbica simples do cloreto de cério (CsCl).

Tomando-se os valores dos raios iônicos do Cs^+ (0,170 nm) e do Cl^- (0,181 nm) da tabela 4.3 obtém-se para a relação r_c/r_a o valor 0,94. De acordo com a tabela 4.4, o número de coordenação esperado é 8.

Deve-se acentuar que a estrutura mostrada na figura 4.6 é cúbica simples e não cúbica de corpo centrado, pois a estrutura é neste caso definida pelos ânions. Algumas fases intermetálicas, tais como NiAl e latão β (Cu-Zn) também se cristalizam com esta estrutura. Neste caso ela é considerada CCC.

O segundo exemplo que será apresentado é o do cloreto de sódio (NaCl) ou sal gema. A relação entre o raio iônico do cátion e o raio iônico do ânion é neste caso 0,56. De acordo com a tabela 4.4, o número de coordenação esperado é 6. A figura 4.7 mostra a célula unitária do NaCl, onde pode-se notar que realmente 6 ânions rodeiam ou envolvem cada cátion.

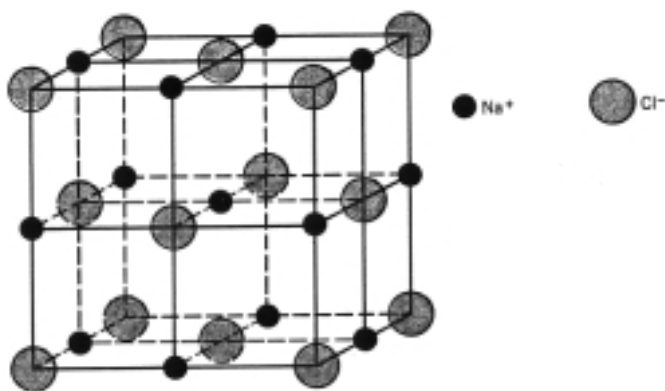


Figura 4.7 — Célula unitária cúbica de faces centradas do cloreto de sódio.

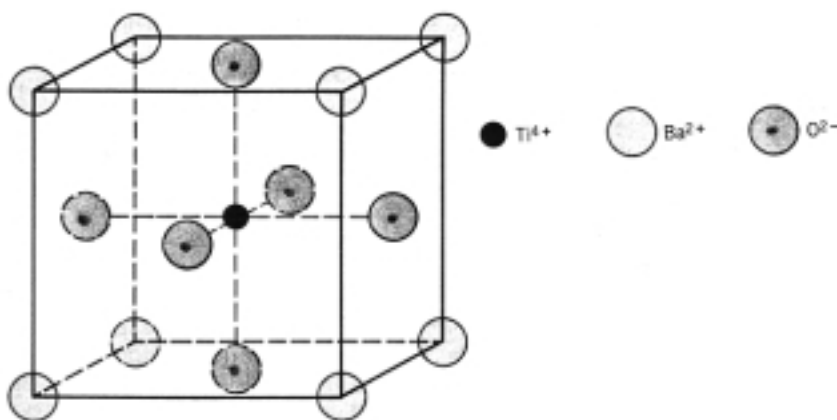


Figura 4.8 — Célula unitária cúbica de faces centradas do BaTiO₃.

Os ânions e os cátions da figura 4.7 formam duas células cúbicas de faces centradas interpenetrantes. Vários materiais cerâmicos tais como MgO, FeO, LiF, MnS, TiN, TiC e NbC apresentam estrutura CFC do tipo NaCl.

Alguns materiais cerâmicos apresentam mais de um tipo de ânion. Um exemplo típico é a estrutura perovskita do titanato de bário (BaTiO_3), mostrada na figura 4.8.

O titanato de bário apresenta estrutura cúbica acima de 120°C . Abaixo desta temperatura sua célula é levemente tetragonal. Vários compostos piezoelétricos tais como BaTiO_3 , SrZrO_3 e SrSnO_3 , apresentam este tipo de estrutura.

Outro grupo importante de materiais cerâmicos é o dos *espinélios*. Eles têm fórmula geral $\text{M}^{2+} \text{M}_2^{3+} \text{O}_4$, onde M pode ser Mn, Fe, Co ou muitos outros íons de metais de transição ou não. M^{2+} e M^{3+} podem ser dois metais diferentes ou um mesmo metal em dois estados de oxidação diferentes. Por exemplo, os óxidos Fe_3O_4 e Mn_3O_4 são espinélios e suas fórmulas podem ser escritas de forma mais explícita, respectivamente como $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4$ e $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}_2^{3+} \text{O}_4$. Um exemplo de espinélio com íons metálicos diferentes é o aluminato de magnésio (MgAl_2O_4). Os ânions O^{2-} formam uma estrutura CFC. Os interstícios tetraédricos da estrutura CFC são ocupados pelos cátions Mg^{2+} , enquanto os cátions Al^{3+} ocupam os interstícios octaédricos.

Os cristais covalentes

Numerosos materiais cerâmicos têm um determinado caráter covalente nas suas ligações químicas. Para alguns, principalmente nitretos e carbonetos, este caráter covalente é predominante.

O exemplo mais familiar de cristal covalente é o diamante, em que cada átomo de carbono está ligado (por ligações covalentes) a quatro outros átomos de carbono, conforme ilustra a figura 4.9.

Outros elementos do grupo IV A da tabela periódica apresentam este tipo de estrutura: germânio, silício e estanho cinza, o qual é estável abaixo de 13°C .

O carboneto de silício β (β - SiC) é outro exemplo típico de cristal cerâmico predominantemente covalente. Na sua estrutura CFC, cada átomo de silício tem quatro átomos de carbono como vizinhos, e cada átomo de carbono tem também quatro átomos de silício como vizinhos, conforme ilustra a figura 4.10.

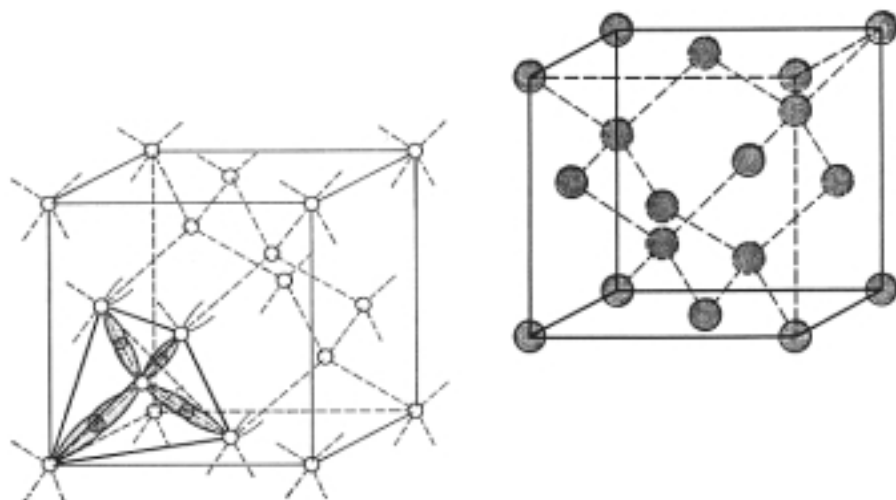


Figura 4.9 — Estrutura cúbica do diamante.

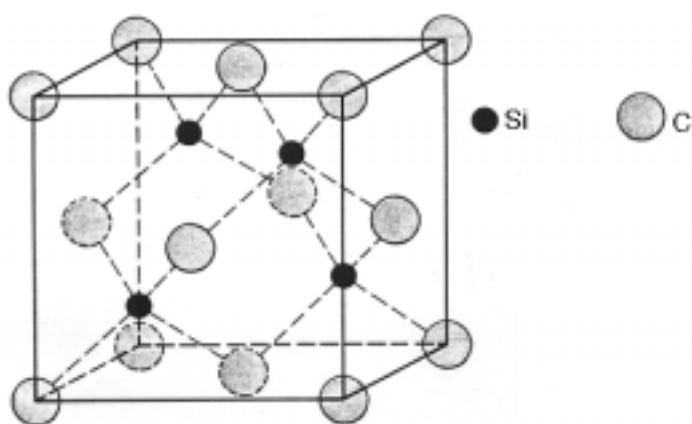


Figura 4.10 — Célula unitária cúbica de faces centradas do β - SiC.

As regiões cristalinas dos termoplásticos também são constituídas de cristais covalentes. A figura 4.11 apresenta a estrutura ortorrômbica do polietileno. Note que cada posição do reticulado é ocupada por vários átomos.

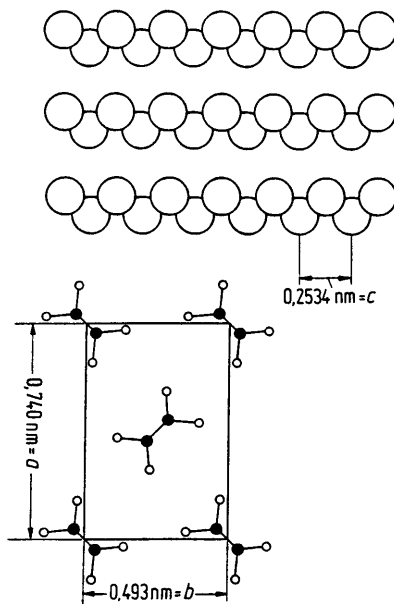


Figura 4.11 — Estrutura ortorrômbica do polietileno.

Os quase-cristais

Em meados da década de 1980, alguns pesquisadores observaram figuras de difração de elétrons com simetria icosaagonal, ao analisar no microscópio eletrônico de transmissão, ligas alumínio-manganês resfriadas ultra-rapidamente a partir do estado líquido.

Estas figuras de difração causaram grande sensação no meio científico, pois este tipo de simetria não pode ser justificado com nenhum dos 14 reticulados de Bravais. Estudos mais detalhados mostraram que na verdade a figura de difração obtida pode ser explicada supondo-se que os átomos estão deslocados, com relação a uma estrutura cristalina “perfeita”, em uma condição de organização no espaço, intermediária entre um cristal e um sólido amorfo. Materiais nesta condição são atualmente denominados *quase-cristais* (vide figura 4.12).

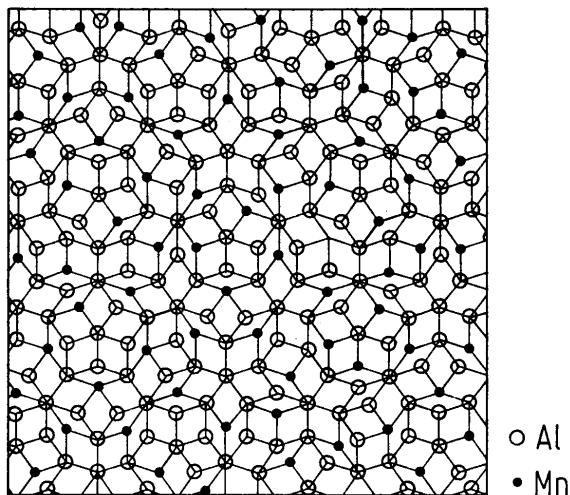


Figura 4.12 — Arranjo dos átomos em um quase-cristal (esquemático).

Exercícios

1. Justifique as seguintes afirmações:

- a) os metais têm pequena propensão para formarem sólidos amorfos ao se solidificarem;
- b) os metais apresentam diminuição de volume (contração) ao se solidificarem;
- c) alguns semi-metais apresentam aumento de volume ao se solidificarem.

2. Qual o número de coordenação para metais com as estruturas CCC, CFC e HC?

3. Determine o fator de empacotamento para metais com as estruturas CS, CCC, CFC e HC.

4. Compare e justifique os valores do número de coordenação e do fator de empacotamento obtidos para as estruturas CFC e HC dos exercícios acima.

5. A estrutura CFC de um metal apresenta interstícios octaédricos e interstícios tetraédricos: a) localize-os na célula unitária; b) se os átomos metálicos têm raio atômico R , calcule o raio r dos vazios tetraédricos em função de R ; c) faça o mesmo para os vazios octaédricos.

6. A estrutura CCC de um metal apresenta interstícios octaédricos e interstícios tetraédricos: a) localize-os na célula unitária; b) se os átomos metálicos têm raio atômico R , calcule o raio r dos vazios tetraédricos em função de R ; c) faça o mesmo para os vazios octaédricos.
7. O ferro tem estrutura CCC, raio atômico = 0,124 nm e peso atômico = 55,9 g/mol. Calcule sua densidade e compare-a com a densidade determinada experimentalmente ($7,87 \text{ g/cm}^3$).
8. O molibdênio tem densidade $10,22 \text{ g/cm}^3$, massa molecular 95,94 g/mol e raio atômico 0,1363 nm. A estrutura cristalina do molibdênio é CCC ou CFC?
9. O ferro muda de estrutura CCC para CFC a 912°C . Próximo desta temperatura, os raios atômicos do ferro nas duas estruturas são respectivamente, 1,26 Å e 1,29 Å. Qual a porcentagem de variação volumétrica causada por esta transformação polimórfica ou alotrópica? Como você justifica a diferença de raios atômicos nas duas estruturas?
10. Demonstre que a relação c/a ideal para a estrutura HC é 1,633.
11. O magnésio tem estrutura HC e relação $c/a = 1,624$. Sabendo-se que a densidade do magnésio é $1,74 \text{ g/cm}^3$, calcule seu raio atômico. A massa molecular do magnésio é 24,305 g/mol.
12. Demonstre que para o número de coordenação 3 o valor de r_c/r_a mínimo é 0,155.
13. Calcule a densidade do NaCl e compare-a com a densidade determinada experimentalmente ($2,16 \text{ g/cm}^3$).

Dados:

peso atômico do sódio = 22,99 g/mol

peso atômico do cloro = 35,45 g/mol

raio iônico do sódio = 0,102 nm

raio iônico do cloro = 0,181 nm

Bibliografia consultada

ROGER BASTIDE (Coordenador); *Usos e sentidos do termo “estrutura”*, Tradução de Maria Heloiza Schabs Cappellato, Editôra da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.

CHRISTOPHER HAMMOND; *Introduction to crystallography*, Revised Edition, Oxford University Press, Royal Microscopical Society, Oxford, 1992.

WERNER SCHATT; *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, 6ª Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987.

WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1994.

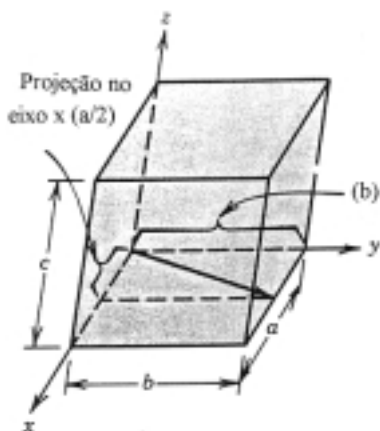
Direções e Planos Cristalográficos

No capítulo anterior foram apresentados diversos tipos de materiais cristalinos. Ao estudá-los é freqüentemente necessário especificar determinadas direções e determinados planos cristalinos. Para esta finalidade é utilizado um sistema proposto por William Hallowes Miller (1801-1880). Em 1839, Miller publicou o seu livro *A Treatise on Crystallography*, no qual ele propunha um novo sistema de indexação de direções e planos. O sistema proposto apresentava algumas vantagens algébricas, que foram reconhecidas pelos seus contemporâneos. Só mais tarde, depois da interpretação da difração de raios x pelos Bragg e outros, é que toda a potencialidade do sistema de índices proposto por Miller tornou-se evidente. É interessante mencionar que os índices de Miller foram propostos antes dos sistemas de Bravais.

Índices de Miller: direções cristalográficas

Uma direção cristalográfica é definida como sendo uma linha entre dois pontos, ou um vetor. As seguintes etapas devem ser seguidas para se determinar os índices de Miller referentes à uma direção cristalográfica:

- O vetor deve passar pela origem do sistema (um vetor pode sofrer translação e manter-se inalterado desde que o paralelismo seja observado);
- Determina-se a projeção do vetor em cada um dos três eixos. Elas são medidas em termos dos parâmetros a , b e c da célula unitária;
- Estes números são multiplicados e divididos por fatores comuns e reduzidos a mínimos inteiros;
- Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de colchetes e não são separados por vírgulas, por exemplo $[u\ v\ w]$.



	x	y	z
Projeção	$a/2$	b	$0c$
Projeção em termos de a, b, c	$1/2$	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	$[120]$		

Figura 5.1 — Exemplo de indexação de uma direção cristalográfica no sistema proposto por Miller.

Na figura 5.1 é apresentado um exemplo de indexação de uma direção cristalográfica.

Em seguida serão feitas algumas observações relevantes referentes aos índices de Miller para direções cristalográficas.

Os índices negativos são representados por uma barra superior: $[\bar{1}\bar{1}0]$.

A troca de sinal de todos os índices inverte o sentido do vetor.

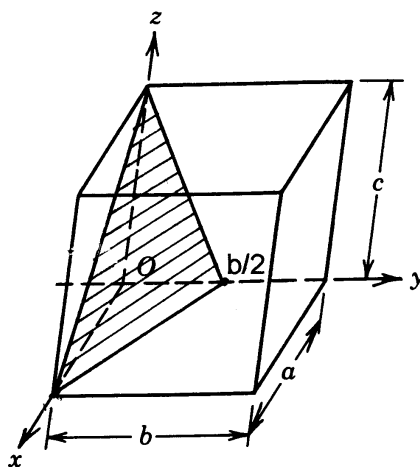
Para algumas estruturas, várias direções não paralelas e com índices diferentes apresentam arranjos atômicos idênticos. Estas direções são denominadas equivalentes. Por exemplo, no sistema cúbico, as direções $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ e $[00\bar{1}]$ são equivalentes. Já no sistema tetragonal as direções $[100]$ e $[010]$ são equivalentes mas as direções $[100]$ e $[001]$ não são equivalentes.

Uma família de direções é representada por $\langle 100 \rangle$.

Índices de Miller: planos cristalográficos

As seguintes etapas devem ser seguidas para se determinar os índices de Miller referentes a um plano cristalográfico:

- Determina-se os interceptos dos planos com os eixos em termos dos parâmetros a , b e c da célula unitária. Caso o plano passe pela origem, é necessária uma translação ou a fixação de uma nova origem.
- Tomam-se os recíprocos dos interceptos. Caso o plano seja paralelo ao eixo (ou aos eixos), considera-se o intercepto infinito. Neste caso, o recíproco é zero.

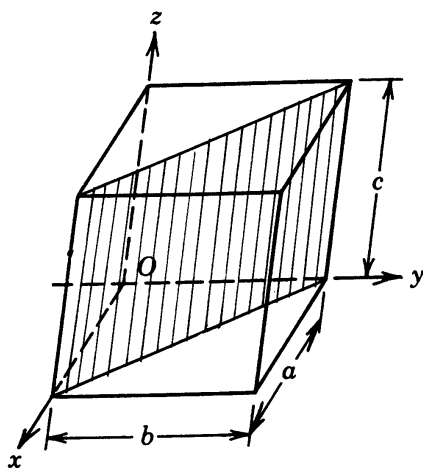


	x	y	z
Interceptos	a	$b/2$	c
Interceptos em termos de a, b, c	1	$1/2$	1
Recíprocos	1	2	1
Recíprocos reduzidos	1	2	1
Notação	(121)		

Figura 5.2 — Exemplo de indexação de um plano cristalográfico no sistema proposto por Miller.

- Estes números são multiplicados (e não divididos) por fatores comuns obtendo-se números inteiros (e não necessariamente mínimos).
- Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de parênteses e *não* são separados por vírgulas, por exemplo $(h\ k\ l)$.

Em seguida, serão apresentados três exemplos de indexação de planos cristalográficos, em ordem crescente de dificuldade.



	x	y	z
Interceptos	a	b	∞c
Interceptos em termos de a, b, c	1	1	∞
Recíprocos	1	1	0
Recíprocos reduzidos	1	1	0
Notação	(110)		

Figura 5.3 — Exemplo de indexação de um plano cristalográfico no sistema proposto por Miller.

	x	y	z
Interceptos	∞a	$-b$	$c/2$
Interceptos em termos de a, b, c	∞	-1	$1/2$
Recíprocos	0	-1	2
Recíprocos reduzidos	0	-1	2
Notação	$(0\bar{1}2)$		

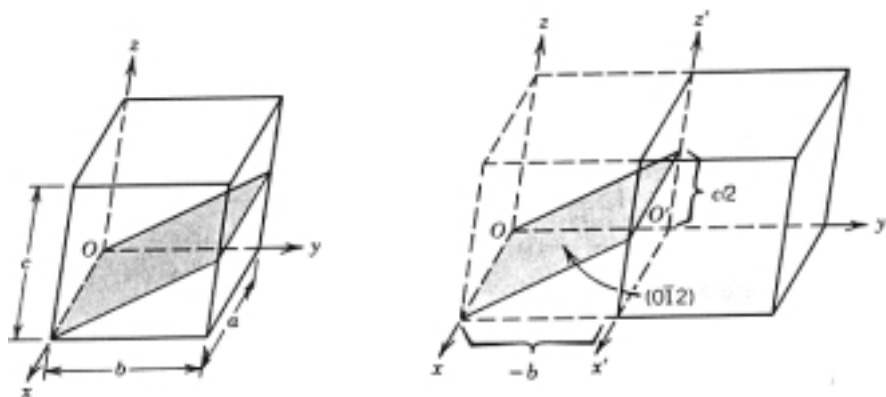


Figura 5.4 — Exemplo de indexação de um plano cristalográfico no sistema proposto por Miller.

Em seguida serão feitas algumas observações relevantes referentes aos índices de Miller para planos cristalográficos.

Índices negativos são representados por uma barra superior, por exemplo $(0\bar{1}2)$.

Planos paralelos são equivalentes e têm índices idênticos ou múltiplos.

No sistema cúbico, planos e direções de mesmo índice são perpendiculares.

Uma *família* de planos, por exemplo (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ e $(1\bar{1}1)$, é representada por $\{111\}$.

Planos de uma *zona* são planos *não* paralelos contendo uma reta comum, denominada eixo da zona. Se o eixo da zona tem índices $[u\ v\ w]$, o plano $(h\ k\ l)$ pertencente a esta zona deve satisfazer a relação: $hu + kv + lw = 0$.

Se dois planos, $(h_1\ k_1\ l_1)$ e $(h_2\ k_2\ l_2)$, pertencem à uma zona de eixo $[u\ v\ w]$, então valem as relações: $u = k_1l_2 - k_2l_1$; $v = l_1h_2 - l_2h_1$ e $w = h_1k_2 - h_2k_1$.

Distâncias e ângulos entre planos

A tabela 5.1 apresenta as relações entre o espaçamento interplanar (d), os parâmetros de reticulado (a , b , c), os ângulos entre planos (α , β , γ) e os planos ($h k l$).

Tabela 5.1 — Relações entre o espaçamento interplanar (d), os parâmetros de reticulado (a , b , c), os ângulos entre planos (α , β , γ) e os planos ($h k l$).

Cúbico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Romboédrico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos^3\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

Ortorrômbico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclínico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac} \right)$$

Triclínico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Na equação para cristais triclinicos:

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2\alpha,$$

$$S_{22} = a^2c^2 \sin^2\beta,$$

$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2\gamma,$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma),$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha),$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta).$$

O ângulo ϕ entre dois planos cristalinos pode ser determinado com auxílio das equações da tabela 5.2.

Tabela 5.2 — Ângulo ϕ entre planos cristalinos nos diversos sistemas.

Cúbico:
$$\cos\phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Tetragonal:
$$\cos\phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Hexagonal:
$$\cos\phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}}$$

Romboédrico:

$$\cos\phi = \frac{a^4 d_1 d_2}{V^2} [\sin^2\alpha(h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) + (\cos^2\alpha - \cos\alpha)(k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1)]$$

Ortorrômbico:
$$\cos\phi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Monoclínico:
$$\cos\phi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2\beta} \left[\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos\beta}{ac} \right]$$

Triclínico:

$$\cos\phi = \frac{d_1 d_2}{V^2} [S_{11}h_1h_2 + S_{22}k_1k_2 + S_{33}l_1l_2 + S_{23}9k_1l_2 + k_2l_1) + S_{13}(l_1h_2 + l_2h_1) + S_{12}(h_1k_2 + h_2k_1)]$$

Índices de Miller-Bravais: direções cristalográficas

No sistema hexagonal, algumas direções cristalográficas equivalentes não têm os mesmos índices de Miller. Este problema é contornado utilizando-se um sistema de quatro eixos, denominado sistema de Miller-Bravais. Neste sistema, três eixos (a_1 , a_2 e a_3) estão contidos no plano basal e fazem ângulos de 120° entre si. O quarto eixo (z ou c) é perpendicular ao plano basal (vide figura 5.5).

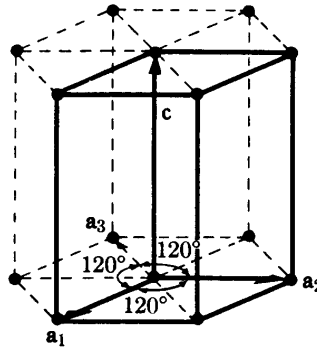


Figura 5.5 — Sistema de coordenadas para cristais hexagonais, segundo Miller-Bravais.

Uma determinada direção cristalográfica representada pelos índices de Miller $[u' v' w']$ pode ser convertida para o sistema de Miller-Bravais com índices $[u v t w]$ com auxílio das seguintes equações:

$$u = \frac{1}{3} (2u' - v') \cdot n$$

$$v = \frac{1}{3} (2v' - u') \cdot n$$

$$t = -(u + v)$$

$$w = w' \cdot n$$

onde n é número inteiro.

Por exemplo, os índices de Miller $[010]$ é convertido em índices de Miller-Bravais $[\bar{1}2\bar{1}0]$. A figura 5.6 apresenta vários exemplos desta conversão.

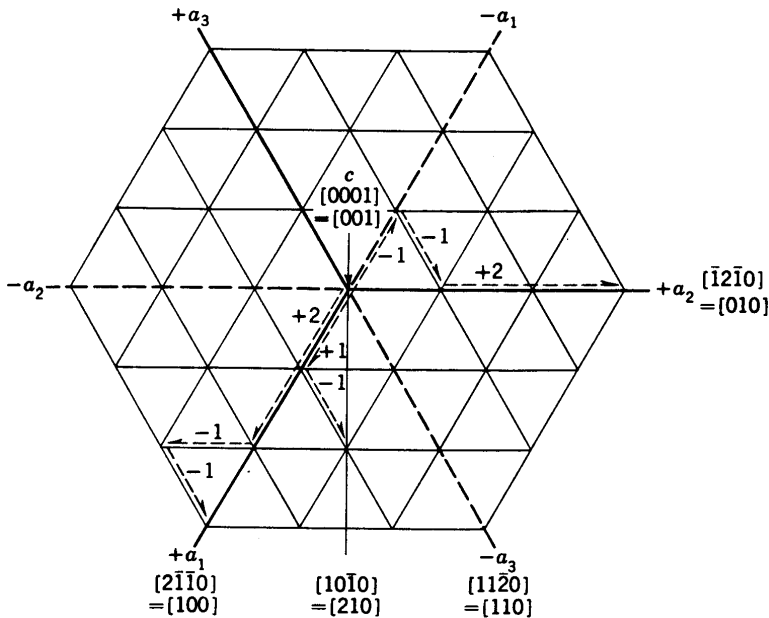


Figura 5.6 — Alguns exemplos de conversão de índices de Miller em índices de Miller-Bravais.

Índices de Miller-Bravais: planos cristalográficos

A utilização do sistema de Miller-Bravais também faz com que planos equivalentes tenham os mesmos índices. Os índices de Miller-Bravais de um plano são representados por $(hkil)$. Estes índices são os recíprocos dos interceptos sobre os eixos a_1 , a_2 , a_3 e z , respectivamente. Como apenas três eixos não coplanares são necessários para especificar um plano no espaço, os quatro índices não podem ser independentes.

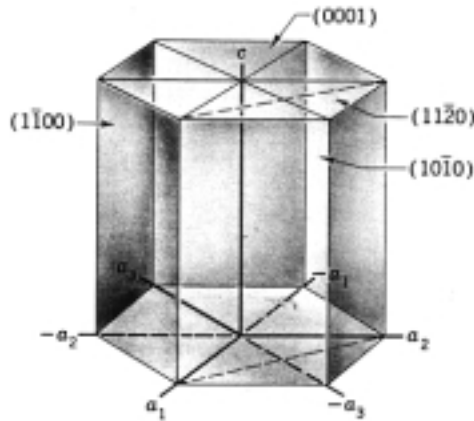


Figura 5.7 — Exemplos de planos no sistema de Miller-Bravais.

A conversão dos índices de Miller (hkl) em índices de Miller-Bravais ($hkil$) é muito mais simples do que no caso de direções cristalográficas:

$$i = -(h + k)$$

A figura 5.7 dá alguns exemplos de planos cristalográficos no sistema de Miller-Bravais.

Na estrutura hexagonal existem alguns planos que recebem denominação especial:

- Plano basal, $\{0001\}$;
- Plano prismático do tipo I, $\{10\bar{1}0\}$;
- Plano prismático do tipo II, $\{11\bar{2}0\}$;
- Plano piramidal do tipo I, $\{10\bar{1}1\}$;
- Plano piramidal do tipo II, $\{11\bar{2}1\}$.

Exercícios

1. Quais das seguintes direções pertencem ao plano (110) ? $[112]$; $[1\bar{1}0]$; $[001]$; $[1\bar{1}2]$ e $[8\bar{8}9]$.
2. Demonstre que o produto de $[uvw]$ por (hkl) é nulo quando a direção pertence ao plano.

3. Em um cristal tetragonal encontre direções equivalentes para:
a) [001] b) [110]
4. Desenhe em uma célula cúbica as seguintes direções:
[100]; [001]; [110]; [111]; $[1\bar{1}0]$ e $[2\bar{1}0]$.
5. Desenhe em uma célula cúbica os seguintes planos cristalográficos:
(100); (001); (110); (111); $(1\bar{1}0)$ e $(2\bar{1}0)$.
- 6 O chamado *tetraedro de Thompson* é formado por quatro planos {111} da estrutura CFC. Identifique em uma célula cúbica cada um destes planos pelos seus índices de Miller. Identifique também as seis arestas do tetraedro por meio de índices de Miller.
7. Calcule a fração de área ocupada por átomos (denominada *densidade planar* por alguns autores) para os planos {100}, {110} e {111} da estrutura CFC.
8. Calcule a densidade planar para os planos {100}, {110} e {111} da estrutura CCC.
9. Mostre que os planos $(1\bar{1}0)$, $(1\bar{2}1)$ e $(\bar{3}12)$ pertencem à zona de eixo [111].
10. Represente em células unitárias hexagonais as seguintes direções cristalográficas:
 $[0001]$; $[1\bar{1}00]$; $[11\bar{2}0]$; $[10\bar{1}2]$; $[10\bar{1}1]$ e $[11\bar{2}1]$.
11. Represente em células unitárias hexagonais os seguintes planos cristalográficos:
 (0001) ; $(10\bar{1}1)$; $(\bar{1}010)$; $(11\bar{2}1)$; $(11\bar{2}2)$; $(11\bar{2}0)$; $(10\bar{1}2)$ e $(\bar{1}011)$.
12. A direção $[11\bar{2}0]$ é normal ao plano $(11\bar{2}0)$. Entretanto, a direção $[10\bar{1}2]$ não é perpendicular ao plano $(10\bar{1}2)$. Mostre isto geometricamente em uma célula hexagonal.
13. Calcule o espaçamento entre os planos (111) do níquel. O níquel tem estrutura CFC e seu parâmetro de rede é 3,5239 Å.
14. Na temperatura ambiente, o urânio tem estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 2,8538 \text{ Å}$, $b = 5,8697$ e $c = 4,9550$. Calcule o espaçamento entre os planos (111) do urânio.
15. Na temperatura ambiente, o titânio tem estrutura HC com parâmetros de rede $a = 2,9512 \text{ Å}$ e $c = 4,6845 \text{ Å}$. Calcule o ângulo entre o plano basal e o plano piramidal $(10\bar{1}1)$.
16. Na tabela de ângulos entre planos do sistema cúbico seguinte existe um erro. Descubra-o.

$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$	ϕ
(100)	(111)	54,74
(110)	(111)	35,26
(111)	(1 $\bar{1}$ 1)	70,53
(110)	(100)	60,0
(310)	($\bar{1}$ 31)	90,0

Bibliografía consultada

WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third edition, John Wiley, New York, 1994.

B.D. CULLITY; *Elements of x-ray diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1978.

CHRISTOPHER HAMMOND; *Introduction to crystallography*, Revised edition, Oxford University Press, Oxford, 1992.