

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Uma Introdução

William D. Callister, Jr.

David G. Rethwisch

9^a

edição



LTC

Ciência e Engenharia de Materiais

UMA INTRODUÇÃO



O GEN | Grupo Editorial Nacional, a maior plataforma editorial no segmento CTP (científico, técnico e profissional), publica nas áreas de saúde, ciências exatas, jurídicas, sociais aplicadas, humanas e de concursos, além de prover serviços direcionados a educação, capacitação médica continuada e preparação para concursos. Conheça nosso catálogo, composto por mais de cinco mil obras e três mil e-books, em www.grupogen.com.br.

As editoras que integram o GEN, respeitadas no mercado editorial, construíram catálogos inigualáveis, com obras decisivas na formação acadêmica e no aperfeiçoamento de várias gerações de profissionais e de estudantes de Administração, Direito, Engenharia, Enfermagem, Fisioterapia, Medicina, Odontologia, Educação Física e muitas outras ciências, tendo se tornado sinônimo de seriedade e respeito.

Nossa missão é prover o melhor conteúdo científico e distribuí-lo de maneira flexível e conveniente, a preços justos, gerando benefícios e servindo a autores, docentes, livreiros, funcionários, colaboradores e acionistas.

Nosso comportamento ético incondicional e nossa responsabilidade social e ambiental são reforçados pela natureza educacional de nossa atividade, sem comprometer o crescimento contínuo e a rentabilidade do grupo.

9ª Edição

Ciência e Engenharia de Materiais

UMA INTRODUÇÃO

WILLIAM D. CALLISTER, JR.

*Departamento de Engenharia Metalúrgica
The University of Utah*

DAVID G. RETHWISCH

*Departamento de Engenharia Química e Bioquímica
The University of Iowa*

TRADUÇÃO

SERGIO MURILO STAMILE SOARES, M.Sc.

Engenheiro Químico

REVISÃO TÉCNICA

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dra. Liane Roldo

Prof. M.Sc. Marcelo Duarte Mabilde Silveira

Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Professores do Departamento de Materiais (DEMAT) –

Escola de Engenharia (EE) –

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



LTC

Os autores e a editora empenham-se para citar adequadamente e dar o devido crédito a todos os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado neste livro, dispondo-se a possíveis acertos caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida. Não é responsabilidade da editora nem dos autores a ocorrência de eventuais perdas ou danos a pessoas ou bens que tenham origem no uso desta publicação.

Apesar dos melhores esforços dos autores, do tradutor, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à **LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora** pelo e-mail ltc@grupogen.com.br.

Traduzido de MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: AN INTRODUCTION, NINTH EDITION

Copyright © 2014, 2010, 2007, 2003, 2000 John Wiley & Sons, Inc.

All Rights Reserved. This translation published under license with the original publisher John Wiley & Sons, Inc.

ISBN: 978-1-118-32457-8

Portuguese edition copyright © 2016 by

LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

All rights reserved.

Direitos exclusivos para a língua portuguesa

Copyright © 2016 by

LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Uma editora integrante do GEN | Grupo Editorial Nacional

Reservados todos os direitos. É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, no todo ou em parte, sob quaisquer formas ou por quaisquer meios (eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia, distribuição na internet ou outros), sem permissão expressa da editora.

Travessa do Ouvidor, 11

Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040

Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770

Fax: 21-3543-0896

ltc@grupogen.com.br

www.ltceditora.com.br

Diretor de arte: Harry Nolan

Designer sênior: Madelyn Lesure

Editor de fotografia sênior: MaryAnn Price

Arte de capa: Roy Wiemann e William D. Callister, Jr.

Editoração Eletrônica: IO Design

Capa: Representação de uma célula unitária para o carbeto de ferro (Fe_3C) a partir de três perspectivas diferentes. As esferas de cor marrom e azul representam os átomos de ferro e de carbono, respectivamente.

Contracapa: Três representações da célula unitária para o ferro cúbico de corpo centrado (α -ferrita); cada célula unitária contém um átomo de carbono intersticial.

**CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ**

C162c

9. ed.

William, D. Callister

Ciência e engenharia de materiais : uma introdução / William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch ; tradução Sergio Murilo Stamile Soares. - 9. ed. - Rio de Janeiro : LTC, 2016.

il. ; 28 cm.

Tradução de: Materials science and engineering: an introduction

Apêndice

Inclui bibliografia e índice

ISBN 978-85-216-3103-3

1. Materiais. I. Título.

16-31462

CDD: 620.11

CDU: 620.1/2

*Dedicado a
Bill Stenquist, editor e amigo*

Nesta nona edição, mantivemos os objetivos e métodos para o ensino da ciência e engenharia de materiais que foram apresentados em edições anteriores. **O primeiro e principal objetivo** consiste em apresentar os fundamentos básicos em um nível apropriado para estudantes universitários que tenham concluído seus cursos de cálculo, química e física.

O segundo objetivo consiste em apresentar a matéria em uma ordem lógica, partindo dos conceitos mais simples e avançando até os mais complexos. Cada capítulo evolui a partir do conteúdo dos capítulos anteriores.

O terceiro objetivo, ou filosofia, que nos esforçamos para manter em todo o livro é que, se um tópico ou conceito for relevante para ser abordado no livro, então deve ser detalhado suficientemente e com merecida profundidade para que os estudantes possam compreender o assunto na íntegra sem ter de consultar outras fontes; da mesma forma, na maioria dos casos, foram usados exemplos práticos sobre o assunto.

O quarto objetivo consiste em incluir no livro características que irão acelerar o processo de aprendizado. Esses recursos de aprendizado incluem o seguinte:

- Inúmeras ilustrações, agora apresentadas em cores, e fotografias que auxiliam na visualização do que está sendo apresentado
- Objetivos do aprendizado para concentrar a atenção do estudante no que ele deve extrair de cada capítulo
- Seções “Por que Estudar...” e “Materiais de Importância”, assim como estudos de casos, que destacam a relevância das discussões dos tópicos
- Perguntas para a “Verificação de Conceitos” que testam se um estudante compreende conceitualmente ou não a matéria
- Termos-chave e descrições das equações-chave em destaque nas margens para uma consulta rápida
- Perguntas e problemas no final dos capítulos cuja concepção visa a desenvolver progressivamente nos estudantes a compreensão dos conceitos e a aquisição de proficiência
- Respostas para problemas selecionados de modo que os estudantes possam conferir seu trabalho
- Glossário, lista de símbolos e referências que facilitam a compreensão da matéria
- Tabelas de resumo no fim dos capítulos que apresentam as equações importantes e os símbolos usados nessas equações
- Correlações de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho e mapas de conceito resumidos para quatro materiais (aços, vitrocerâmicos, fibras poliméricas e semicondutores de silício) que integram conceitos importantes de capítulo a capítulo
- Seções de Materiais de Importância que dão relevância aos tópicos abordados mediante a discussão de materiais familiares e interessantes, assim como suas aplicações

O quinto objetivo consiste em aprimorar o processo de ensino e de aprendizado utilizando as tecnologias mais recentes disponíveis para a maioria dos professores e estudantes de engenharia de hoje em dia.

Conteúdo Novo/Revisado

Várias mudanças importantes foram feitas nesta nona edição. Uma das mais significativas é a incorporação de diversas seções novas, assim como revisões/ampliações de outras. Essas mudanças incluem:

- Vários problemas-exemplo novos e revisados. Também, todos os exercícios que exigem cálculos foram atualizados
- Tabelas revisadas, ampliadas e atualizadas
- Dois novos estudos de casos: “Falhas dos Navios Classe Liberty” (Capítulo 1) e “Uso de Compósitos no Boeing 787 Dreamliner” (Capítulo 16)
- Ligação de hibridização no carbono (Capítulo 2)
- Revisão das discussões sobre planos e direções cristalográficas para incluir o uso de equações para a determinação dos índices planar e direcional (Capítulo 3)
- Discussão revisada sobre a determinação do tamanho de grão (Capítulo 4)
- Nova seção sobre a estrutura das fibras de carbono (Capítulo 13)
- Discussões revisadas/ampliadas sobre as estruturas, propriedades e aplicações dos nanocarbonos: fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno (Capítulo 13)
- Discussão revisada/ampliada sobre os compósitos estruturais: compósitos laminados e painéis-sanduíche (Capítulo 16)
- Nova seção sobre a estrutura, propriedades e aplicações dos materiais nanocompósitos (Capítulo 16)
- Perguntas e problemas sobre Fundamentos da Engenharia na maioria dos capítulos: aparecem no final das seções de Perguntas e Problemas e fornecem aos alunos a oportunidade de praticar a resposta e a solução de perguntas e problemas semelhantes àquelas encontradas nos exames de Fundamentos da Engenharia.

Feedback

Temos um sincero interesse em atender às necessidades de educadores e alunos da comunidade da ciência e engenharia de materiais e, portanto, gostaríamos de solicitar comentários a respeito desta edição. Comentários, sugestões e críticas podem ser enviados aos autores via *e-mail* pelo seguinte endereço: billcallister@comcast.net.

Agradecimentos

Desde que empreendemos a tarefa de escrever esta edição e as anteriores, professores e alunos, muito numerosos para mencionar, compartilharam suas opiniões e contribuições sobre como tornar este trabalho mais efetivo como uma ferramenta de ensino e aprendizado. A todos aqueles que auxiliaram expressamos nosso sincero obrigado.

Expressamos nossos agradecimentos àqueles que contribuíram com esta edição. Estamos especialmente em débito com os seguintes:

Audrey Butler, da The University of Iowa, e Bethany Smith e Stephen Krause, da Arizona State University, por ajudar no desenvolvimento do material no curso da WileyPLUS.

Grant Head, por suas habilidades especializadas em programação, que foram usadas no desenvolvimento do programa *Ciência e Engenharia de Materiais Virtual (VMSE — Virtual Materials Science and Engineering)*.

Eric Hellstrom e Theo Siegrist, da Florida State University, por suas informações e sugestões para esta edição.

Além disso, agradecemos aos muitos professores que participaram na pesquisa de comercialização realizada no outono de 2011; sua valiosa contribuição foi a força motriz para muitas das mudanças e inserções a esta nona edição.

Também estamos em débito com Dan Sayre, editor executivo, Jennifer Welter, designer de produto sênior e Jessica Knecht, assistente de programação editorial, por sua orientação e auxílio nesta revisão.

Por fim, mas não menos importante, profunda e sinceramente apreciamos o contínuo encorajamento e apoio de nossas famílias e amigos.

LISTA DE SÍMBOLOS xvii

1. Introdução 1

- Objetivos do Aprendizado 2
- 1.1 Perspectiva Histórica 2
- 1.2 Ciência e Engenharia de Materiais 2
- 1.3 Por que Estudar a Ciência e a Engenharia de Materiais? 4
- 1.4 Classificação dos Materiais 4
 - Estudo de Caso—Falhas dos Navios Classe Liberty 5
 - Estudo de Caso—Recipientes para Bebidas Carbonatadas 10
- 1.5 Materiais Avançados 11
- 1.6 Necessidades dos Materiais Modernos 13
- 1.7 Correlações/Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho 14
 - Resumo* 16
 - Referências* 16
 - Perguntas* 16

2. Estrutura Atômica e Ligação Interatômica 18

- Objetivos do Aprendizado 19
- 2.1 Introdução 19
 - ESTRUTURA ATÔMICA 19**
- 2.2 Conceitos Fundamentais 19
- 2.3 Elétrons nos Átomos 21
- 2.4 A Tabela Periódica 25
 - LIGAÇÃO ATÔMICA NOS SÓLIDOS 27**
- 2.5 Forças e Energias de Ligação 27
- 2.6 Ligações Interatômicas Primárias 30
- 2.7 Ligações Secundárias ou Ligações de Van Der Waals 36
 - Materiais de Importância—Água (Sua Expansão de Volume Durante o Congelamento) 39
- 2.8 Ligação Mista 40
- 2.9 Moléculas 41
- 2.10 Correlações Tipo de Ligação-Classificação do Material 41
 - Resumo* 41
 - Resumo das Equações* 42
 - Lista de Símbolos* 43

- Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 43
- Termos e Conceitos Importantes* 43
- Referências* 44
- Perguntas e Problemas* 44
- Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 45

3. A Estrutura dos Sólidos Cristalinos 46

- Objetivos do Aprendizado 47
- 3.1 Introdução 47
 - ESTRUTURAS CRISTALINAS 47**
- 3.2 Conceitos Fundamentais 47
- 3.3 Células Unitárias 48
- 3.4 Estruturas Cristalinas dos Metais 48
- 3.5 Cálculos da Massa Específica 54
- 3.6 Polimorfismo e Alotropia 55
 - Materiais de Importância—Estanho (Sua Transformação Alotrópica) 55
- 3.7 Sistemas Cristalinos 56
 - PONTOS, DIREÇÕES E PLANOS CRISTALOGRAFICOS 58**
- 3.8 Coordenadas dos Pontos 58
- 3.9 Direções Cristalográficas 60
- 3.10 Planos Cristalográficos 68
- 3.11 Densidades Linear e Planar 74
- 3.12 Estruturas Cristalinas Compactas 75
 - MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO CRISTALINOS 77**
- 3.13 Monocristais 77
- 3.14 Materiais Policristalinos 77
- 3.15 Anisotropia 77
- 3.16 Difração de Raios X: Determinação de Estruturas Cristalinas 79
- 3.17 Sólidos Não Cristalinos 84
 - Resumo* 85
 - Resumo das Equações* 87
 - Lista de Símbolos* 87
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 88
 - Termos e Conceitos Importantes* 88
 - Referências* 89
 - Perguntas e Problemas* 89
 - Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 94

4. Imperfeições nos Sólidos 95

- Objetivos do Aprendizado 96
- 4.1 Introdução 96
 - DEFEITOS PONTUAIS 96**
- 4.2 Lacunas e Defeitos Intersticiais 96
- 4.3 Impurezas nos Sólidos 98
- 4.4 Especificação da Composição 101
 - IMPERFEIÇÕES DIVERSAS 104**
- 4.5 Discordâncias — Defeitos Lineares 104
- 4.6 Defeitos Interfaciais 108
- 4.7 Defeitos Volumétricos ou de Massa 110
- 4.8 Materiais de Importância—Catalisadores (e Defeitos de Superfície) 111
- 4.8 Vibrações Atômicas 112
 - ANÁLISES MICROSCÓPICAS 112**
- 4.9 Conceitos Básicos da Microscopia 112
- 4.10 Técnicas de Microscopia 113
- 4.11 Determinação do Tamanho de Grão 116
 - Resumo 119*
 - Resumo das Equações 121*
 - Lista de Símbolos 121*
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho 122*
 - Termos e Conceitos Importantes 123*
 - Referências 123*
 - Perguntas e Problemas 123*
 - Problemas de Projeto 126*
 - Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia 126*

5. Difusão 127

- Objetivos do Aprendizado 128
- 5.1 Introdução 128
- 5.2 Mecanismos de Difusão 128
- 5.3 Primeira Lei de Fick 128
- 5.4 Segunda Lei de Fick—Difusão em Regime Não Estacionário 132
- 5.5 Fatores que Influenciam a Difusão 135
- 5.6 Difusão em Materiais Semicondutores 141
- 5.6 Materiais de Importância—Alumínio para Interconexões de Circuitos Integrados 143
- 5.7 Outros Caminhos de Difusão 144
 - Resumo 144*
 - Resumo das Equações 145*
 - Lista de Símbolos 145*
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho 146*
 - Termos e Conceitos Importantes 148*
 - Referências 148*
 - Perguntas e Problemas 148*
 - Problemas de Projeto 152*
 - Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia 153*

6. Propriedades Mecânicas dos Metais 154

- Objetivos do Aprendizado 155
- 6.1 Introdução 155
- 6.2 Conceitos de Tensão e Deformação 156
 - DEFORMAÇÃO ELÁSTICA 159**
- 6.3 Comportamento Tensão-Deformação 159
- 6.4 Anelasticidade 162
- 6.5 Propriedades Elásticas dos Materiais 162
 - DEFORMAÇÃO PLÁSTICA 164**
- 6.6 Propriedades em Tração 166
- 6.7 Tensão e Deformação Verdadeira 171
- 6.8 Recuperação Elástica após Deformação Plástica 174
- 6.9 Deformações Compressiva, Cisalhante e Torcional 174
- 6.10 Dureza 175
 - VARIABILIDADE NAS PROPRIEDADES E FATORES DE PROJETO E SEGURANÇA 180**
- 6.11 Variabilidade nas Propriedades dos Materiais 180
- 6.12 Fatores de Projeto e Segurança 182
 - Resumo 186*
 - Resumo das Equações 188*
 - Lista de Símbolos 188*
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho 189*
 - Termos e Conceitos Importantes 189*
 - Referências 189*
 - Perguntas e Problemas 190*
 - Problemas de Projeto 196*
 - Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia 196*

7. Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência 198

- Objetivos do Aprendizado 199
- 7.1 Introdução 199
 - DISCORDÂNCIAS E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA 199**
- 7.2 Conceitos Básicos 199
- 7.3 Características das Discordâncias 201
- 7.4 Sistemas de Escorregamento 203
- 7.5 Escorregamento em Monocristais 204
- 7.6 Deformação Plástica dos Materiais Policristalinos 208
- 7.7 Deformação por Maclação 208
 - MECANISMOS DE AUMENTO DA RESISTÊNCIA EM METAIS 210**
- 7.8 Aumento da Resistência pela Redução do Tamanho do Grão 210
- 7.9 Aumento da Resistência por Solução Sólida 212
- 7.10 Encruamento 213
 - RECUPERAÇÃO, RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO 216**

7.11	Recuperação	216
7.12	Recristalização	216
7.13	Crescimento de Grão	221
	<i>Resumo</i>	222
	<i>Resumo das Equações</i>	224
	<i>Lista de Símbolos</i>	224
	<i>Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho</i>	224
	<i>Termos e Conceitos Importantes</i>	226
	<i>Referências</i>	226
	<i>Perguntas e Problemas</i>	226
	<i>Problemas de Projeto</i>	229
	<i>Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia</i>	229

8. Falha 230

	Objetivos do Aprendizado	231
8.1	Introdução	231
	FRATURA 231	
8.2	Fundamentos da Fratura	231
8.3	Fratura Dúctil	233
8.4	Fratura Frágil	234
8.5	Princípios da Mecânica da Fratura	235
8.6	Ensaio de Tenacidade à Fratura	243
	FADIGA 247	
8.7	Tensões Cíclicas	248
8.8	A Curva S-N	249
8.9	Iniciação e Propagação de Trincas	254
8.10	Fatores que Afetam a Vida em Fadiga	256
8.11	Efeitos do Ambiente	258
	FLUÊNCIA 258	
8.12	Comportamento Geral em Fluência	259
8.13	Efeitos da Tensão e da Temperatura	260
8.14	Métodos de Extrapolação de Dados	262
8.15	Ligas para Uso em Altas Temperaturas	264
	<i>Resumo</i>	264
	<i>Resumo das Equações</i>	266
	<i>Lista de Símbolos</i>	267
	<i>Termos e Conceitos Importantes</i>	267
	<i>Referências</i>	268
	<i>Perguntas e Problemas</i>	268
	<i>Problemas de Projeto</i>	271
	<i>Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia</i>	272

9. Diagramas de Fases 273

	Objetivos do Aprendizado	274
9.1	Introdução	274
	DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS 274	
9.2	Limite de Solubilidade	275
9.3	Fases	275
9.4	Microestrutura	276
9.5	Equilíbrios de Fases	276

9.6	Diagramas de Fases de um Componente (ou Unários)	277
	DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS 278	
9.7	Sistemas Isomorfos Binários	278
9.8	Interpretação dos Diagramas de Fases	280
9.9	Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Isomorfas	283
9.10	Propriedades Mecânicas de Ligas Isomorfas	286
9.11	Sistemas Eutéticos Binários	287
	Materiais de Importância—Soldas Isentas de Chumbo	292
9.12	Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Eutéticas	293
9.13	Diagramas de Equilíbrio Contendo Fases ou Compostos Intermediários	298
9.14	Reações Eutetoides e Peritéticas	298
9.15	Transformações de Fases Congruentes	301
9.16	Diagramas de Fases Ternários e de Materiais Cerâmicos	302
9.17	A Regra das Fases de Gibbs	302
	O SISTEMA FERRO-CARBONO 304	
9.18	O Diagrama de Fases Ferro-Carbeto de Ferro (Fe-Fe ₃ C)	305
9.19	Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Ferro-Carbono	307
9.20	A Influência de Outros Elementos de Liga	314
	<i>Resumo</i>	315
	<i>Resumo das Equações</i>	316
	<i>Lista de Símbolos</i>	317
	<i>Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho</i>	317
	<i>Termos e Conceitos Importantes</i>	319
	<i>Referências</i>	319
	<i>Perguntas e Problemas</i>	319
	<i>Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia</i>	324

10. Transformações de Fases: Desenvolvimento da Microestrutura e Alteração das Propriedades Mecânicas 325

	Objetivos do Aprendizado	326
10.1	Introdução	326
	TRANSFORMAÇÕES DE FASES 326	
10.2	Conceitos Básicos	326
10.3	A Cinética das Transformações de Fases	327
10.4	Estados Metaestáveis <i>Versus</i> Estados de Equilíbrio	337
	ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS E DAS PROPRIEDADES EM LIGAS FERRO-CARBONO 338	
10.5	Diagramas de Transformações Isotérmicas	338
10.6	Diagramas de Transformações por Resfriamento Contínuo	348
10.7	Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono	351

- 10.8 Martensita Revenida 355
- 10.9 Revisão das Transformações de Fases e das Propriedades Mecânicas para Ligas Ferro-Carbono 358
- Materiais de Importância—Ligas com Memória da Forma 360
- Resumo* 363
- Resumo das Equações* 364
- Lista de Símbolos* 365
- Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 365
- Termos e Conceitos Importantes* 366
- Referências* 367
- Perguntas e Problemas* 368
- Problemas de Projeto* 371
- Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 406
- 11. Aplicações e Processamento de Ligas Metálicas 373**
- Objetivos do Aprendizado 374
- 11.1 Introdução 374
- TIPOS DE LIGAS METÁLICAS 374**
- 11.2 Ligas Ferrosas 375
- 11.3 Ligas Não Ferrosas 386
- Materiais de Importância—Ligas Metálicas Usadas para as Moedas de Euro 396
- FABRICAÇÃO DE METAIS 397**
- 11.4 Operações de Conformação 397
- 11.5 Fundição 398
- 11.6 Técnicas Diversas 400
- PROCESSAMENTO TÉRMICO DE METAIS 401**
- 11.7 Processos de Recozimento 401
- 11.8 Tratamento Térmico dos Aços 404
- 11.9 Endurecimento por Precipitação 414
- Resumo* 418
- Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 420
- Termos e Conceitos Importantes* 420
- Referências* 423
- Perguntas e Problemas* 423
- Problemas de Projeto* 424
- Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 426
- 12. Estruturas e Propriedades das Cerâmicas 427**
- Objetivos do Aprendizado 428
- 12.1 Introdução 428
- ESTRUTURAS CERÂMICAS 428**
- 12.2 Estruturas Cristalinas 429
- 12.3 Cerâmicas à Base de Silicatos 436
- 12.4 Carbono 440
- 12.5 Imperfeições nas Cerâmicas 441
- 12.6 Difusão em Materiais Iônicos 445
- 12.7 Diagramas de Fases das Cerâmicas 445
- PROPRIEDADES MECÂNICAS 448**
- 12.8 Fratura Frágil das Cerâmicas 448
- 12.9 Comportamento Tensão-Deformação 453
- 12.10 Mecanismos de Deformação Plástica 455
- 12.11 Considerações Mecânicas Diversas 456
- Resumo* 458
- Resumo das Equações* 460
- Lista de Símbolos* 460
- Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 460
- Termos e Conceitos Importantes* 461
- Referências* 462
- Perguntas e Problemas* 462
- Problemas de Projeto* 465
- Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 465
- 13. Aplicações e Processamento das Cerâmicas 466**
- Objetivos do Aprendizado 467
- 13.1 Introdução 467
- TIPOS E APLICAÇÕES DAS CERÂMICAS 467**
- 13.2 Vidros 467
- 13.3 Vitrocerâmicos 468
- 13.4 Produtos à Base de Argila 470
- 13.5 Refratários 470
- 13.6 Abrasivos 472
- 13.7 Cimentos 472
- 13.8 Carbonos 473
- 13.9 Cerâmicas Avançadas 476
- FABRICAÇÃO E PROCESSAMENTO DAS CERÂMICAS 480**
- 13.10 Fabricação e Processamento dos Vidros e dos Vitrocerâmicos 481
- 13.11 Fabricação e Processamento dos Produtos à Base de Argila 485
- 13.12 Prensagem de Pós 489
- 13.13 Colagem de Fita (*Tape Casting*) 491
- Resumo* 492
- Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 493
- Termos e Conceitos Importantes* 496
- Referências* 496
- Perguntas e Problemas* 496
- Problemas de Projeto* 497
- Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 497
- 14. Estruturas dos Polímeros 498**
- Objetivos do Aprendizado 498
- 14.1 Introdução 498
- 14.2 Moléculas de Hidrocarbonetos 498
- 14.3 Moléculas Poliméricas 502
- 14.4 A Química das Moléculas dos Polímeros 502
- 14.5 Peso Molecular 506
- 14.6 Forma Molecular 508
- 14.7 Estrutura Molecular 510

- 14.8 Configurações Moleculares 511
- 14.9 Polímeros Termoplásticos e Termorrígidos 514
- 14.10 Copolímeros 515
- 14.11 Cristalinidade dos Polímeros 516
- 14.12 Cristais Poliméricos 519
- 14.13 Defeitos em Polímeros 521
- 14.14 Difusão em Materiais Poliméricos 521
 - Resumo* 524
 - Resumo das Equações* 525
 - Lista de Símbolos* 525
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 526
 - Termos e Conceitos Importantes* 526
 - Referências* 527
 - Perguntas e Problemas* 527
 - Perguntas e Problemas sobre Fundamentos da Engenharia* 529

15. Características, Aplicações e Processamento dos Polímeros 530

- Objetivos do Aprendizado 531
- 15.1 Introdução 531
 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS 531**
 - 15.2 Comportamento Tensão-Deformação 531
 - 15.3 Deformação Macroscópica 532
 - 15.4 Deformação Viscoelástica 534
 - 15.5 Fratura de Polímeros 538
 - 15.6 Características Mecânicas Diversas 539
 - MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E PARA O AUMENTO DA RESISTÊNCIA DE POLÍMEROS 540**
 - 15.7 Deformação de Polímeros Semicristalinos 541
 - 15.8 Fatores que Influenciam as Propriedades Mecânicas dos Polímeros Semicristalinos 541
 - Materiais de Importância—Filmes Poliméricos Termorretráteis (Shrink-Wrap Polymer Films) 546
 - 15.9 Deformação de Elastômeros 546
 - FENÔMENOS DE CRISTALIZAÇÃO, FUSÃO E TRANSIÇÃO VÍTEA EM POLÍMEROS 548**
 - 15.10 Cristalização 548
 - 15.11 Fusão 549
 - 15.12 A Transição Vítea 550
 - 15.13 Temperaturas de Fusão e de Transição Vítea 550
 - 15.14 Fatores que Influenciam as Temperaturas de Fusão e de Transição Vítea 551
 - TIPOS DE POLÍMEROS 553**
 - 15.15 Plásticos 553
 - Materiais de Importância—Bolas de Bilhar Fenólicas 555
 - 15.16 Elastômeros 556
 - 15.17 Fibras 557
 - 15.18 Aplicações Diversas 558
 - 15.19 Materiais Poliméricos Avançados 559

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS 563

- 15.20 Polimerização 563
- 15.21 Aditivos para Polímeros 565
- 15.22 Técnicas de Conformação para Plásticos 567
- 15.23 Fabricação de Elastômeros 569
- 15.24 Fabricação de Fibras e Filmes 569
 - Resumo* 571
 - Resumo das Equações* 573
 - Lista de Símbolos* 573
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho* 573
 - Termos e Conceitos Importantes* 576
 - Referências* 576
 - Perguntas e Problemas* 576
 - Problemas de Projeto* 579
 - Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia* 580

16. Compósitos 581

- Objetivos do Aprendizado 581
- 16.1 Introdução 581
 - COMPÓSITOS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS 581**
 - 16.2 Compósitos com Partículas Grandes 584
 - 16.3 Compósitos Reforçados por Dispersão 587
 - COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS 588**
 - 16.4 Influência do Comprimento da Fibra 588
 - 16.5 Influência da Orientação e da Concentração das Fibras 589
 - 16.6 A Fase Fibra 597
 - 16.7 A Fase Matriz 598
 - 16.8 Compósitos com Matriz Polimérica 599
 - 16.9 Compósitos com Matriz Metálica 604
 - 16.10 Compósitos com Matriz Cerâmica 605
 - 16.11 Compósitos Carbono-Carbono 607
 - 16.12 Compósitos Híbridos 607
 - 16.13 Processamento de Compósitos Reforçados com Fibras 608
 - COMPÓSITOS ESTRUTURAIS 610**
 - 16.14 Compósitos Laminados 610
 - 16.15 Painéis-Sanduiche 612
 - Estudo de Caso—Uso de Compósitos no Boeing 787 Dreamliner 613
 - 16.16 Nanocompósitos 614
 - Resumo* 617
 - Resumo das Equações* 619
 - Lista de Símbolos* 620
 - Termos e Conceitos Importantes* 620
 - Referências* 620
 - Perguntas e Problemas* 620
 - Problemas de Projeto* 623
 - Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia* 623

17. Corrosão e Degradação dos Materiais 625

- Objetivos do Aprendizado 626
- 17.1 Introdução 626
 - CORROSÃO DE METAIS 626**
 - 17.2 Considerações Eletroquímicas 627
 - 17.3 Taxa de Corrosão 634
 - 17.4 Estimativa da Taxa de Corrosão 635
 - 17.5 Passividade 641
 - 17.6 Efeitos do Meio Ambiente 642
 - 17.7 Formas de Corrosão 642
 - 17.8 Ambientes de Corrosão 649
 - 17.9 Prevenção da Corrosão 649
 - 17.10 Oxidação 651
 - CORROSÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS 655**
 - DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS 655**
 - 17.11 Inchamento e Dissolução 655
 - 17.12 Ruptura da Ligação 657
 - 17.13 Intemperismo 658
 - Resumo 659*
 - Resumo das Equações 660*
 - Lista de Símbolos 661*
 - Termos e Conceitos Importantes 662*
 - Referências 662*
 - Perguntas e Problemas 663*
 - Problemas de Projeto 664*
 - Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia 665*

18. Propriedades Elétricas 666

- Objetivos do Aprendizado 667
- 18.1 Introdução 667
 - CONDUÇÃO ELÉTRICA 667**
 - 18.2 Lei de Ohm 667
 - 18.3 Condutividade Elétrica 667
 - 18.4 Condução Eletrônica e Iônica 669
 - 18.5 Estruturas das Bandas de Energia dos Sólidos 669
 - 18.6 Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica 671
 - 18.7 Mobilidade Eletrônica 673
 - 18.8 Resistividade Elétrica dos Metais 674
 - 18.9 Características Elétricas de Ligas Comerciais 677
 - Materiais de Importância—Fios Elétricos de Alumínio 677
 - SEMICONDUCTIVIDADE 679**
 - 18.10 Semicondução Intrínseca 679
 - 18.11 Semicondução Extrínseca 681
 - 18.12 Dependência da Concentração de Portadores em Relação à Temperatura 685
 - 18.13 Fatores que Afetam a Mobilidade dos Portadores 686
 - 18.14 O Efeito Hall 690
 - 18.15 Dispositivos Semicondutores 691

CONDUÇÃO ELÉTRICA EM CERÂMICAS IÔNICAS E EM POLÍMEROS 697

- 18.16 Condução em Materiais Iônicos 697
- 18.17 Propriedades Elétricas dos Polímeros 697
 - COMPORTAMENTO DIELÉTRICO 699**
 - 18.18 Capacitância 699
 - 18.19 Vetores de Campo e Polarização 701
 - 18.20 Tipos de Polarização 704
 - 18.21 Dependência da Constante Dielétrica em Relação à Frequência 705
 - 18.22 Resistência Dielétrica 706
 - 18.23 Materiais Dielétricos 706
 - OUTRAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS MATERIAIS 707**
 - 18.24 Ferroeletricidade 707
 - 18.25 Piezoeletricidade 708
 - Materiais de Importância—Cabeçotes de Cerâmica Piezoeletrica para Impressoras Jato de Tinta 709
 - Resumo 710*
 - Resumo das Equações 712*
 - Lista de Símbolos 713*
 - Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho 713*
 - Termos e Conceitos Importantes 717*
 - Referências 717*
 - Perguntas e Problemas 717*
 - Problemas de Projeto 721*
 - Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia 722*

19. Propriedades Térmicas 723

- Objetivos do Aprendizado 724
- 19.1 Introdução 724
- 19.2 Capacidade Calorífica 724
- 19.3 Expansão Térmica 726
 - Materiais de Importância—Invar e Outras Ligas de Baixa Expansão 729
 - 19.4 Condutividade Térmica 730
 - 19.5 Tensões Térmicas 733
 - Resumo 735*
 - Resumo das Equações 736*
 - Lista de Símbolos 736*
 - Termos e Conceitos Importantes 737*
 - Referências 737*
 - Perguntas e Problemas 737*
 - Problemas de Projeto 738*
 - Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia 739*

20. Propriedades Magnéticas 740

- Objetivos do Aprendizado 741
- 20.1 Introdução 741
- 20.2 Conceitos Básicos 741
- 20.3 Diamagnetismo e Paramagnetismo 745

20.4	Ferromagnetismo	746
20.5	Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	747
20.6	Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético	751
20.7	Domínios e Histereses	751
20.8	Anisotropia Magnética	754
20.9	Materiais Magnéticos Moles	755
	Materiais de Importância—Uma Liga Ferro-Silício Usada nos Núcleos de Transformadores	757
20.10	Materiais Magnéticos Duros	758
20.11	Armazenamento Magnético	760
20.12	Supercondutividade	763
	<i>Resumo</i>	766
	<i>Resumo das Equações</i>	767
	<i>Lista de Símbolos</i>	768
	<i>Termos e Conceitos Importantes</i>	768
	<i>Referências</i>	768
	<i>Perguntas e Problemas</i>	769
	<i>Problemas de Projeto</i>	771
	<i>Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia</i>	771

21. Propriedades Ópticas 772

	Objetivos do Aprendizado	773
21.1	Introdução	773
	CONCEITOS BÁSICOS	773
21.2	Radiação Eletromagnética	773
21.3	Interações da Luz com os Sólidos	775
21.4	Interações Atômicas e Eletrônicas	776
	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS METAIS	777
	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NÃO METAIS	778
21.5	Refração	778
21.6	Reflexão	779
21.7	Absorção	780
21.8	Transmissão	783
21.9	Cor	784
21.10	Opacidade e Translucidez em Isolantes	785
	APLICAÇÕES DOS FENÔMENOS ÓPTICOS	786
21.11	Luminescência	786
21.12	Fotocondutividade	786
	Materiais de Importância—Diodos Emissores de Luz (LEDs)	787
21.13	<i>Lasers</i>	788
21.14	Fibras Ópticas em Comunicações	792
	<i>Resumo</i>	794
	<i>Resumo das Equações</i>	796
	<i>Lista de Símbolos</i>	797
	<i>Termos e Conceitos Importantes</i>	797
	<i>Referências</i>	797

	<i>Perguntas e Problemas</i>	797
	<i>Problemas de Projeto</i>	799
	<i>Perguntas sobre Fundamentos da Engenharia</i>	799

22. Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia de Materiais 800

	Objetivos do Aprendizado	801
22.1	Introdução	801
	CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	801
22.2	Projeto do Componente	802
22.3	Materiais	802
22.4	Técnicas de Fabricação	802
	CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS E SOCIAIS	803
22.5	Questões sobre Reciclagem na Ciência e Engenharia de Materiais	805
	Materiais de Importância—Polímeros/Plásticos Biodegradáveis e Biorrenováveis	807
	<i>Resumo</i>	809
	<i>Referências</i>	810
	<i>Perguntas de Projeto</i>	810

Apêndice A O Sistema Internacional de Unidades (SI) 811

Apêndice B Propriedades de Materiais de Engenharia Selecionados 813

B.1	Massa Específica	813
B.2	Módulo de Elasticidade	816
B.3	Coefficiente de Poisson	819
B.4	Resistência e Ductilidade	821
B.5	Tenacidade à Fratura em Deformação Plana	825
B.6	Coefficiente de Expansão Térmica Linear	826
B.7	Condutividade Térmica	829
B.8	Calor Específico	832
B.9	Resistividade Elétrica	835
B.10	Composição de Ligas Metálicas	837

Apêndice C Custos e Custos Relativos para Materiais de Engenharia Selecionados 839

Apêndice D Estruturas de Unidades de Repetição para Polímeros Comuns 844

Apêndice E Temperaturas de Transição Vítrea e de Fusão para Materiais Poliméricos Comuns 848

Glossário 849

Respostas de Problemas Selecionados 861

Índice 866

Lista de Símbolos

O número da seção em que um símbolo é introduzido ou explicado está indicado entre parênteses.

- A = área
 Å = unidade angstrom
 a = comprimento da trinca em uma trinca de superfície (8.5)
 a = parâmetro da rede cristalina: comprimento axial x da célula unitária (3.4)
 A_i = peso (massa) atômico do elemento i (2.2)
 b = parâmetro da rede cristalina: comprimento axial y da célula unitária (3.7)
 \mathbf{b} = vetor de Burgers (4.5)
 B = densidade do fluxo magnético (indução) (20.2)
 B_r = remanência magnética (20.7)
 C = capacitância (18.18)
 c = parâmetro da rede cristalina: comprimento axial z da célula unitária (3.7)
 c = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (21.2)
CCC = estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (3.4)
CFC = estrutura cristalina cúbica de face centrada (3.4)
 C'_i = concentração (composição) do componente i em %a (4.4)
 C_i = concentração (composição) do componente i em %p (4.4)
 C_v, C_p = capacidade calorífica a volume constante e pressão constante, respectivamente (19.2)
CVN = entalhe em “V” de Charpy (8.6)
%TF = porcentagem de trabalho a frio (7.10)
 D = coeficiente de difusão (5.3)
 D = deslocamento dielétrico (18.19)
 d = diâmetro
 d = diâmetro médio do grão (7.8)
 d_{hkl} = espaçamento interplanar para planos com índices de Miller h, k e l (3.16)
 \mathcal{E} = intensidade do campo elétrico (18.3)
 E = energia (2.5)
 E = módulo de elasticidade ou módulo de Young (6.3)
 E_e = energia do espaçamento entre bandas (18.6)
 E_f = energia de Fermi (18.5)
 $E_r(t)$ = módulo de relaxação ou de alívio de tensões (15.4)
 e = carga elétrica por elétron (18.7)
 e^- = elétron (17.2)
erf = função erro de Gauss (5.4)
exp = e , a base de logaritmos naturais
 F = força, interatômica ou mecânica (2.5, 6.2)
 F = constante de Faraday (17.2)
FEA = fator de empacotamento (ou compactação) atômico (3.4)
 G = módulo de cisalhamento (6.3)
 GP = grau de polimerização (14.5)
 h = constante de Planck (21.2)
 H = intensidade do campo magnético (20.2)
HB = dureza Brinell (6.10)
 H_c = coercividade magnética (20.7)
HC = estrutura cristalina hexagonal compacta (3.4)
HK = dureza Knoop (6.10)
HRB, HRF = dureza Rockwell: escalas B e F, respectivamente (6.10)
HR15N, HR45W = dureza Rockwell superficial: escalas 15N e 45W, respectivamente (6.10)
HV = dureza Vickers (6.10)
 (hkl) = índices de Miller para um plano cristalográfico (3.10)
 $(hkil)$ = índices de Miller para um plano cristalográfico, cristais hexagonais (3.10)
 i = densidade de corrente (17.3)
 I = corrente elétrica (18.2)
 I = intensidade da radiação eletromagnética (21.3)
 i_c = densidade da corrente de corrosão (17.4)
 J = densidade de corrente elétrica (18.3)
 J = fluxo difusivo (5.3)
 k = condutividade térmica (19.4)
 k = constante de Boltzmann (4.2)
 K_c = tenacidade à fratura (8.5)
 K_{Ic} = tenacidade à fratura em deformação plana para o modo I de deslocamento da superfície da trinca (8.5)
 l = comprimento
 l_c = comprimento crítico da fibra (16.4)
ln = logaritmo natural
log = logaritmo na base 10
LRT = limite de resistência à tração (6.6)

- M = magnetização (20.2)
 MET = microscopia ou microscópio eletrônico de transmissão
 MEV = microscopia ou microscópio eletrônico de varredura
 \bar{M}_n = massa molar numérica média ou peso molecular numérico médio de um polímero (14.5)
 \bar{M}_p = massa molar ponderal média ou peso molecular ponderal médio de um polímero (14.5)
 n = coeficiente de encruamento (6.7)
 n = número de átomos por célula unitária (3.5)
 n = número de elétrons condutores por metro cúbico (18.7)
 n = número de elétrons em uma reação eletroquímica (17.2)
 n = número quântico principal (2.3)
 n = índice de refração (21.5)
 n' = para cerâmicos, o número de unidades constantes da fórmula química por célula unitária (12.2)
 n_i = concentração de portadores (elétron e buraco) intrínsecos (18.10)
 N = número de ciclos de fadiga (8.8)
 N_A = número de Avogadro (3.5)
 N_f = vida em fadiga (8.8)
 p = número de buracos por metro cúbico (18.10)
 P = polarização dielétrica (18.19)
 %a = porcentagem atômica (4.4)
 %AL = ductilidade, em porcentagem de alongamento (6.6)
 %mol = porcentagem molar
 %p = porcentagem em peso (4.4)
 %vol = porcentagem em volume
 Q = energia de ativação
 Q = magnitude da carga armazenada (18.18)
 R = raio atômico (3.4)
 R = constante dos gases
 %RA = ductilidade, em termos da porcentagem de redução de área (6.6)
 r = distância interatômica (2.5)
 r = taxa de reação (17.3)
 r_A, r_C = raios iônicos do ânion e do cátion, respectivamente (12.2)
 Razão P-B = razão de Pilling-Bedworth (17.10)
 S = amplitude da tensão de fadiga (8.8)
 t = tempo
 T = temperatura
 T_c = temperatura Curie (20.6)
 T_C = temperatura crítica supercondutora (20.12)
 TPC = taxa de penetração da corrosão (17.3)
 T_f = temperatura de fusão
 t_r = tempo de vida até a ruptura (8.12)
 T_v = temperatura de transição vítrea (13.10, 15.12)
 U_r = módulo de resiliência (6.6)
 $[uvw]$ = índices para uma direção cristalográfica (3.9)
- $[uvw], [UVW]$ = índices para uma direção cristalográfica, cristais hexagonais (3.9)
 v = velocidade
 V = diferença de potencial elétrico (voltagem) (17.2, 18.2)
 V_C = volume da célula unitária (3.4)
 V_C = potencial de corrosão (17.4)
 V_H = voltagem de Hall (18.14)
 V_i = fração volumétrica da fase i (9.8)
 W_i = fração mássica da fase i (9.8)
 x = comprimento
 x = coordenada espacial
 Y = parâmetro ou função adimensional na expressão para tenacidade à fratura (8.5)
 y = coordenada espacial
 z = coordenada espacial
 α = parâmetro da rede cristalina: ângulo entre os eixos y - z da célula unitária (3.7)
 α, β, γ = designações de fases
 α_i = coeficiente de expansão térmica linear (19.3)
 β = parâmetro da rede cristalina: ângulo entre os eixos x - z da célula unitária (3.7)
 γ = parâmetro da rede cristalina: ângulo entre os eixos x - y da célula unitária (3.7)
 γ = deformação cisalhante (6.2)
 Δ = precede o símbolo de um parâmetro para indicar uma variação finita desse parâmetro
 ϵ = deformação de engenharia (6.2)
 ϵ = permissividade dielétrica (18.18)
 ϵ_r = constante dielétrica ou permissividade relativa (18.18)
 $\dot{\epsilon}_r$ = taxa de fluência em regime estacionário (8.12)
 ϵ_V = deformação verdadeira (6.7)
 η = viscosidade (12.10)
 η = sobretensão (17.4)
 2θ = ângulo de difração de Bragg (3.16)
 θ_D = temperatura Debye (19.2)
 λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (3.16)
 μ = permeabilidade magnética (20.2)
 μ_B = magnéton de Bohr (20.2)
 μ_r = permeabilidade magnética relativa (20.2)
 μ_e = mobilidade eletrônica (18.7)
 μ_b = mobilidade do buraco (18.10)
 ν = coeficiente de Poisson (6.5)
 ν = frequência da radiação eletromagnética (21.2)
 ρ = massa específica (3.5)
 ρ = resistividade elétrica (18.2)
 ρ_e = raio de curvatura da extremidade de uma trinca (8.5)
 σ = tensão de engenharia, em tração ou em compressão (6.2)
 σ = condutividade elétrica (18.3)
 σ^* = resistência longitudinal (compósito) (16.5)

σ_c = tensão crítica para a propagação de uma trinca (8.5)
 σ_{rf} = resistência à flexão (12.9)
 σ_m = tensão máxima (8.5)
 σ_m = tensão média (8.7)
 σ'_m = tensão na matriz no ponto de falha do compósito (16.5)
 σ_V = tensão verdadeira (6.7)
 σ_t = tensão admissível ou de trabalho (6.12)
 σ_l = tensão de escoamento (6.6)
 τ = tensão de cisalhamento (6.2)
 τ_c = resistência da adesão fibra-matriz/tensão de escoamento em cisalhamento da matriz (16.4)
 τ_{irc} = tensão de cisalhamento resolvida crítica (7.5)
 χ_m = suscetibilidade magnética (20.2)

Índices Subscritos

c = compósito
 cd = compósito com fibras descontínuas
 cl = direção longitudinal (compósito com fibras alinhadas)
 ct = direção transversal (compósito com fibras alinhadas)
 f = final
 f = na fratura
 f = fibra
 i = instantâneo
 m = matriz
 $m, \text{máx}$ = máximo
 mín = mínimo
 0 = original
 0 = no equilíbrio
 0 = no vácuo

Material Suplementar

Este livro conta com os seguintes materiais suplementares:

- Demonstrações de Sala de Aula e Experimentos de Laboratório: arquivo em (.pdf) (acesso restrito a docentes).
- Estudos de Casos: arquivo em (.pdf) (acesso livre).
- Ilustrações da obra em formato de apresentação (acesso restrito a docentes).
- Instructor's Solutions Manual: arquivos em (.pdf), em inglês, contendo manual de soluções (acesso restrito a docentes).
- Lecture Note PowerPoints: arquivos em (.ppt), em inglês, contendo apresentações para uso em sala de aula (acesso restrito a docentes).
- Módulo *On-line* de Engenharia Mecânica: arquivo em (.pdf) (acesso livre).
- Perguntas e Respostas da Verificação de Conceitos: arquivo em (.pdf) (acesso livre).
- Solução dos Problemas do Módulo *On-line* de Engenharia Mecânica: arquivo em (.pdf) (acesso restrito a docentes).
- Soluções de Problemas para os Estudos de Casos: arquivo em (.pdf) (acesso restrito a docentes).
- Student Lecture Slides: arquivos em (.ppt), em inglês, contendo apresentações para uso em sala de aula (acesso livre)
- Versão Estendida dos Objetivos do Aprendizado dos Capítulos: arquivo em (.pdf) (acesso livre).

O acesso aos materiais suplementares é gratuito, bastando que o leitor se cadastre em:
<http://gen-io.grupogen.com.br>.



GEN-IO (GEN | Informação Online) é o repositório de materiais suplementares e de serviços relacionados com livros publicados pelo GEN | Grupo Editorial Nacional, maior conglomerado brasileiro de editoras do ramo científico-técnico-profissional, composto por Guanabara Koogan, Santos, Roca, AC Farmacêutica, Forense, Método, Atlas, LTC, E.P.U. e Forense Universitária. Os materiais suplementares ficam disponíveis para acesso durante a vigência das edições atuais dos livros a que eles correspondem.

Ciência e Engenharia de Materiais

UMA INTRODUÇÃO

Características de Elementos Seleccionados

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Número Atômico</i>	<i>Massa Atômica (uma)</i>	<i>Massa Específica do Sólido, 20°C (g/cm³)</i>	<i>Estrutura Cristalina, 20°C</i>	<i>Raio Atômico (nm)</i>	<i>Raio Iônico (nm)</i>	<i>Valência Mais Comum</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>
Alumínio	Al	13	26,98	2,71	CFC	0,143	0,053	3+	660,4
Argônio	Ar	18	39,95	—	—	—	—	Inerte	-189,2
Bário	Ba	56	137,33	3,5	CCC	0,217	0,136	2+	725
Berílio	Be	4	9,012	1,85	HC	0,114	0,035	2+	1278
Boro	B	5	10,81	2,34	Rômbica	—	0,023	3+	2300
Bromo	Br	35	79,90	—	—	—	0,196	1-	-7,2
Cádmio	Cd	48	112,41	8,65	HC	0,149	0,095	2+	321
Cálcio	Ca	20	40,08	1,55	CFC	0,197	0,100	2+	839
Carbono	C	6	12,011	2,25	Hexagonal	0,071	~0,016	4+	(sublima a 3367)
Césio	Cs	55	132,91	1,87	CCC	0,265	0,170	1+	28,4
Chumbo	Pb	82	207,2	11,35	CFC	0,175	0,120	2+	327
Cloro	Cl	17	35,45	—	—	—	0,181	1-	-101
Cobalto	Co	27	58,93	8,9	HC	0,125	0,072	2+	1495
Cobre	Cu	29	63,55	8,94	CFC	0,128	0,096	1+	1085
Cromo	Cr	24	52,00	7,19	CCC	0,125	0,063	3+	1875
Enxofre	S	16	32,06	2,07	Ortorrômbica	0,106	0,184	2-	113
Estanho	Sn	50	118,71	7,27	Tetragonal	0,151	0,071	4+	232
Ferro	Fe	26	55,85	7,87	CCC	0,124	0,077	2+	1538
Flúor	F	9	19,00	—	—	—	0,133	1-	-220
Fósforo	P	15	30,97	1,82	Ortorrômbica	0,109	0,035	5+	44,1
Gálio	Ga	31	69,72	5,90	Ortorrômbica	0,122	0,062	3+	29,8
Germânio	Ge	32	72,64	5,32	Cúbica do diamante	0,122	0,053	4+	937
Hélio	He	2	4,003	—	—	—	—	Inerte	-272 (a 26 atm)
Hidrogênio	H	1	1,008	—	—	—	0,154	1+	-259
Iodo	I	53	126,91	4,93	Ortorrômbica	0,136	0,220	1-	114
Lítio	Li	3	6,94	0,534	CCC	0,152	0,068	1+	181
Magnésio	Mg	12	24,31	1,74	HC	0,160	0,072	2+	649
Manganês	Mn	25	54,94	7,44	Cúbica	0,112	0,067	2+	1244
Mercúrio	Hg	80	200,59	—	—	—	0,110	2+	-38,8
Molibdênio	Mo	42	95,94	10,22	CCC	0,136	0,070	4+	2617
Neônio	Ne	10	20,18	—	—	—	—	Inerte	-248,7
Nióbio	Nb	41	92,91	8,57	CCC	0,143	0,069	5+	2468
Níquel	Ni	28	58,69	8,90	CFC	0,125	0,069	2+	1455
Nitrogênio	N	7	14,007	—	—	—	0,01-0,02	5+	-209,9
Ouro	Au	79	196,97	19,32	CFC	0,144	0,137	1+	1064
Oxigênio	O	8	16,00	—	—	—	0,140	2-	-218,4
Platina	Pt	78	195,08	21,45	CFC	0,139	0,080	2+	1772
Potássio	K	19	39,10	0,862	CCC	0,231	0,138	1+	63
Prata	Ag	47	107,87	10,49	CFC	0,144	0,126	1+	962
Silício	Si	14	28,09	2,33	Cúbica do diamante	0,118	0,040	4+	1410
Sódio	Na	11	22,99	0,971	CCC	0,186	0,102	1+	98
Titânio	Ti	22	47,87	4,51	HC	0,145	0,068	4+	1668
Tungstênio	W	74	183,84	19,3	CCC	0,137	0,070	4+	3410
Vanádio	V	23	50,94	6,1	CCC	0,132	0,059	5+	1890
Zinco	Zn	30	65,41	7,13	HC	0,133	0,074	2+	420
Zircônio	Zr	40	91,22	6,51	HC	0,159	0,079	4+	1852

Valores de Constantes Físicas Selecionados

Grandeza	Símbolo	Unidades SI	Unidades cgs
Número de Avogadro	N_A	$6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol	$6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol
Constante de Boltzmann	k	$1,38 \times 10^{23}$ J/átomo · K	$1,38 \times 10^{-16}$ erg/átomo · K
Magnéton de Bohr	μ_B	$9,27 \times 10^{-24}$ A · m ²	$9,27 \times 10^{-21}$ erg/gauss ^a
Carga do elétron	e	$1,602 \times 10^{-19}$ C	$4,8 \times 10^{-10}$ statcoul ^b
Massa do elétron	—	$9,11 \times 10^{-31}$ kg	$9,11 \times 10^{-28}$ g
Constante dos gases	R	8,31 J/mol · K	1,987 cal/mol · K
Permeabilidade no vácuo	μ_0	$1,257 \times 10^{-6}$ henry/m	unidade ^a
Permissividade no vácuo	ϵ_0	$8,85 \times 10^{-12}$ farad/m	unidade ^b
Constante de Planck	h	$6,63 \times 10^{-34}$ J · s	$6,63 \times 10^{-27}$ erg · s
Velocidade da luz no vácuo	c	3×10^8 m/s	3×10^{10} cm/s

^aEm unidades cgs-uem.

^bEm unidades cgs-ues.

Abreviações de Unidades

A = ampère	in = polegada	N = newton
Å = angstrom	J = joule	nm = nanômetro
Btu = unidade térmica britânica	K = graus Kelvin	P = poise
C = Coulomb	kg = quilograma	Pa = Pascal
°C = graus Celsius	lb _f = libra-força	s = segundo
cal = caloria (grama)	lb _m = libra-massa	T = temperatura
cm = centímetro	m = metro	µm = micrômetro (mícron)
eV = elétron-volt	Mg = megagrama	W = watt
°F = graus Fahrenheit	mm = milímetro	psi = libras por polegada quadrada
ft = pé	mol = mol	
g = grama	MPa = megapascal	

Prefixos de Múltiplos e Submúltiplos do SI

Fator pelo Qual É Multiplicado	Prefixo	Símbolo
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	quilo	k
10^{-2}	centi ^a	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	µ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p

^aEvitado quando possível.

Fatores de Conversão de Unidades

Comprimento

1 m = 10 ¹⁰ Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
1 m = 10 ⁹ nm	1 nm = 10 ⁻⁹ m
1 m = 10 ⁶ µm	1 µm = 10 ⁻⁶ m
1 m = 10 ³ mm	1 mm = 10 ⁻³ m
1 m = 10 ² cm	1 cm = 10 ⁻² m
1 mm = 0,0394 in	1 in = 25,4 mm
1 cm = 0,394 in	1 in = 2,54 cm
1 m = 3,28 ft	1 ft = 0,3048 m

Área

1 m ² = 10 ⁴ cm ²	1 cm ² = 10 ⁻⁴ m ²
1 mm ² = 10 ⁻² cm ²	1 cm ² = 10 ² mm ²
1 m ² = 10,76 ft ²	1 ft ² = 0,093 m ²
1 cm ² = 0,1550 in ²	1 in ² = 6,452 cm ²

Volume

1 m ³ = 10 ⁶ cm ³	1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
1 mm ³ = 10 ⁻³ cm ³	1 cm ³ = 10 ³ mm ³
1 m ³ = 35,32 ft ³	1 ft ³ = 0,0283 m ³
1 cm ³ = 0,0610 in ³	1 in ³ = 16,39 cm ³

Massa

1 Mg = 10 ³ kg	1 kg = 10 ⁻³ Mg
1 kg = 10 ³ g	1 g = 10 ⁻³ kg
1 kg = 2,205 lb _m	1 lb _m = 0,4536 kg
1 g = 2,205 × 10 ³ lb _m	1 lb _m = 453,6 g

Massa Específica

1 kg/m ³ = 10 ⁻³ g/cm ³	1 g/cm ³ = 10 ³ kg/m ³
1 Mg/m ³ = 1 g/cm ³	1 g/cm ³ = 1 Mg/m ³
1 kg/m ³ = 0,0624 lb _m /ft ³	1 lb _m /ft ³ = 16,02 kg/m ³
1 g/cm ³ = 62,4 lb _m /ft ³	1 lb _m /ft ³ = 1,602 × 10 ⁻² g/cm ³
1 g/cm ³ = 0,0361 lb _m /in ³	1 lb _m /in ³ = 27,7 g/cm ³

Força

1 N = 10 ⁵ dinas	1 dina = 10 ⁻⁵ N
1 N = 0,2248 lb _f	1 lb _f = 4,448 N

Tensão

1 MPa = 145 psi	1 psi = 6,90 × 10 ⁻³ MPa
1 MPa = 0,102 kg/mm ²	1 kg/mm ² = 9,806 MPa
1 Pa = 10 dinas/cm ²	1 dina/cm ² = 0,10 Pa
1 kg/mm ² = 1422 psi	1 psi = 7,03 × 10 ⁻⁴ kg/mm ²

Tenacidade à Fratura

1 psi√in = 1,099 × 10 ⁻³ MPa√m	1 MPa√m = 910 psi√in
---	----------------------

Energia

1 J = 10 ⁷ ergs	1 erg = 10 ⁻⁷ J
1 J = 6,24 × 10 ¹⁸ eV	1 eV = 1,602 × 10 ⁻¹⁹ J
1 J = 0,239 cal	1 cal = 4,184 J
1 J = 9,48 × 10 ⁻⁴ Btu	1 Btu = 1054 J
1 J = 0,738 ft · lb _f	1 ft · lb _f = 1,356 J
1 eV = 3,83 × 10 ⁻²⁰ cal	1 cal = 2,61 × 10 ¹⁹ eV
1 cal = 3,97 × 10 ⁻³ Btu	1 Btu = 252,0 cal

Potência

$$1 \text{ W} = 0,239 \text{ cal/s} \qquad 1 \text{ cal/s} = 4,184 \text{ W}$$

$$1 \text{ W} = 3,414 \text{ Btu/h} \qquad 1 \text{ Btu/h} = 0,293 \text{ W}$$

$$1 \text{ cal/s} = 14,29 \text{ Btu/h} \qquad 1 \text{ Btu/h} = 0,070 \text{ cal/s}$$

Viscosidade

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P} \qquad 1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Temperatura, T

$$T(\text{K}) = 273 + T(^{\circ}\text{C}) \qquad T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273$$

$$T(\text{K}) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}\text{F}) - 32] + 273 \qquad T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}[T(\text{K}) - 273] + 32$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}\text{F}) - 32] \qquad T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}[T(^{\circ}\text{C})] + 32$$

Calor Específico

$$1 \text{ J/kg} \cdot \text{K} = 2,39 \times 10^{-4} \text{ cal/g} \cdot \text{K} \qquad 1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C} = 4184 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

$$1 \text{ J/kg} \cdot \text{K} = 2,39 \times 10^{-4} \text{ Btu/lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F} \qquad 1 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F} = 4184 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

$$1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C} = 1,0 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F} \qquad 1 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F} = 1,0 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$$

Condutividade Térmica

$$1 \text{ W/m} \cdot \text{K} = 2,39 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K} \qquad 1 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K} = 418,4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$$

$$1 \text{ W/m} \cdot \text{K} = 0,578 \text{ Btu/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} \qquad 1 \text{ Btu/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} = 1,730 \text{ W/m} \cdot \text{K}$$

$$1 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K} = 241,8 \text{ Btu/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} \qquad 1 \text{ Btu/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} = 4,136 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$$

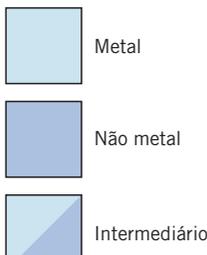
Tabela Periódica dos Elementos

Legenda

29 ← Número atômico

Cu ← Símbolo

63,55 ← Massa atômica



Metal

Não metal

Intermediário

IA																	0																		
1 H 1,0080		IIA												5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180	2 He 4,0026															
3 Li 6,941	4 Be 9,0122			11 Na 22,990	12 Mg 24,305	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948														
19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,87	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,41	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	Série das terras-raras	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,2	76 Os 190,23	77 Ir 192,2	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	87 Fr (223)	88 Ra (226)	Série dos actínidos	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)								
Série das terras-raras		57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97																			
Série dos actínidos		89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)																			

Capítulo 1 Introdução



© iStockphoto/Mark Oleksiy



© blickwinkel/Alamy



© iStockphoto/Jill Chen

Um objeto familiar que pode ser fabricado a partir de três tipos de materiais diferentes é o vasilhame de bebidas. As bebidas são comercializadas em latas de alumínio (metal, foto superior), garrafas de vidro (cerâmica, foto central) e garrafas plásticas (polímero, foto inferior).



© iStockphoto/Mark Oleksiy



© blickwinkel/Alamy

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Listar seis diferentes classificações das propriedades dos materiais, as quais determinam sua aplicabilidade.
2. Citar os quatro componentes que estão envolvidos no projeto, na produção e na utilização dos materiais, e descrever sucintamente suas possíveis inter-relações.
3. Citar três critérios que são importantes no processo de seleção de materiais.
4. (a) Listar as três classificações principais dos materiais sólidos, e então citar as características químicas que distinguem cada uma delas.
(b) Citar os quatro tipos de materiais avançados e, para cada um deles, sua(s) característica(s) distinta(s).
5. (a) Definir sucintamente *material/sistema inteligente*.
(b) Explicar sucintamente o conceito de *nanotecnologia* e sua aplicação a materiais.

1.1 PERSPECTIVA HISTÓRICA

Os materiais estão mais enraizados em nossa cultura do que a maioria de nós se dá conta. Nos transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação e produção de alimentos — virtualmente, todos os seguimentos de nosso cotidiano são influenciados, em maior ou menor grau, pelos materiais. Historicamente, o desenvolvimento e o avanço das sociedades estiveram intimamente ligados às habilidades de seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer às suas necessidades. De fato, as civilizações antigas foram identificadas de acordo com seu nível de desenvolvimento em relação aos materiais (Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro).¹

Os primeiros seres humanos tiveram acesso a apenas um número muito limitado de materiais, aqueles que ocorrem naturalmente: pedra, madeira, argila, peles, e assim por diante. Com o tempo, eles descobriram técnicas para a produção de materiais que tinham propriedades superiores às daquelas dos materiais naturais; esses novos materiais incluíam as cerâmicas e vários metais. Além disso, descobriu-se que as propriedades de um material podiam ser alteradas por meio de tratamentos térmicos e pela adição de outros constituintes. Naquele ponto, a utilização dos materiais era um processo totalmente seletivo, que envolvia escolher, entre um conjunto específico e limitado de materiais, aquele que por suas características mais se adequava a uma dada aplicação. Somente em tempos mais ou menos recentes os cientistas compreenderam as relações entre os elementos estruturais dos materiais e suas propriedades. Esse conhecimento, adquirido aproximadamente ao longo dos últimos 100 anos, deu-lhes as condições para moldar, de modo significativo, as características dos materiais. Nesse contexto, desenvolveram-se dezenas de milhares de materiais diferentes, com características específicas, os quais atendem às necessidades da nossa moderna e complexa sociedade, e incluem metais, plásticos, vidros e fibras.

O desenvolvimento de muitas das tecnologias que tornam a nossa existência tão confortável está intimamente associado à disponibilidade de materiais adequados. Um avanço na compreensão de um tipo de material leva com frequência ao progresso gradativo de alguma tecnologia. Por exemplo, não teria sido possível fabricar os automóveis, sem a disponibilidade, a baixo custo, de aço ou de outro material substituto comparável. Nos tempos atuais, os dispositivos eletrônicos sofisticados dependem de componentes fabricados a partir dos chamados *materiais semicondutores*.

1.2 CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Muitas vezes, é conveniente subdividir a disciplina Ciência e Engenharia de Materiais nas subdisciplinas *Ciência de Materiais* e *Engenharia de Materiais*. Especificamente, a Ciência de Materiais envolve a investigação das relações entre as estruturas e as propriedades dos materiais. Em contraste, a Engenharia de Materiais, com base nas correlações estrutura-propriedade, projeta ou “engenhera” a estrutura de um material para obter nele um conjunto predeterminado de propriedades.² A partir de uma perspectiva funcional, o papel de um cientista de materiais é desenvolver ou sintetizar novos materiais, ao passo que um engenheiro de materiais é chamado para criar

¹As datas aproximadas para o início das Idades da Pedra, do Bronze e do Ferro foram 2,5 milhões a.C., 3500 a.C. e 1000 a.C., respectivamente.

²Ao longo deste texto, chamamos a atenção para as relações que existem entre as propriedades dos materiais e os elementos estruturais.

novos produtos ou sistemas usando materiais existentes, e/ou para desenvolver técnicas para o processamento de materiais. A maioria dos estudantes de Engenharia de Materiais é treinada para ser tanto um cientista de materiais quanto um engenheiro de materiais.

Estrutura é, a essa altura, um termo nebuloso que merece alguma explicação. De maneira sucinta, a estrutura de um material refere-se, em geral, ao arranjo dos seus constituintes internos. A *estrutura subatômica* envolve os elétrons nos átomos individuais e as interações com seus núcleos. Em nível atômico, a estrutura engloba a organização dos átomos ou das moléculas, uns em relação aos outros. O próximo nível estrutural na escala crescente das dimensões, que contém grandes grupos de átomos que estão normalmente conglomerados, é chamado de *microscópico*, e significa aquele que está sujeito a uma observação direta por meio de algum tipo de microscópio. Finalmente, os elementos estruturais que podem ser vistos a olho nu são chamados de *macroscópicos*.

A noção de *propriedade* merece alguma consideração. Em serviço, todos os materiais são expostos a estímulos externos que causam algum tipo de resposta. Por exemplo, uma amostra submetida à ação de forças deformará, ou uma superfície metálica polida refletirá a luz. Propriedade é uma característica de um dado material, em termos do tipo e da magnitude da sua resposta a um estímulo específico que lhe é imposto. Geralmente, as definições das propriedades são feitas de modo a serem independentes da forma e do tamanho do material.

Virtualmente, todas as propriedades importantes dos materiais sólidos podem ser agrupadas em seis categorias diferentes: mecânica, elétrica, térmica, magnética, óptica e de deterioração. Para cada categoria existe um tipo característico de estímulo que é capaz de provocar diferentes respostas. As propriedades mecânicas relacionam a deformação com uma carga ou força que é aplicada; os exemplos incluem o módulo de elasticidade (rigidez), a resistência e a tenacidade. Para as propriedades elétricas, tais como a condutividade elétrica e a constante dielétrica, o estímulo é um campo elétrico. O comportamento térmico dos sólidos pode ser representado em termos da capacidade calorífica e da condutividade térmica. As propriedades magnéticas demonstram a resposta de um material à aplicação de um campo magnético. Para as propriedades ópticas, o estímulo é a radiação eletromagnética ou a radiação luminosa; o índice de refração e a refletividade são propriedades ópticas representativas. Finalmente, as características de deterioração estão relacionadas com a reatividade química dos materiais. Os capítulos seguintes discutem propriedades que se enquadram em cada uma dessas seis classificações.

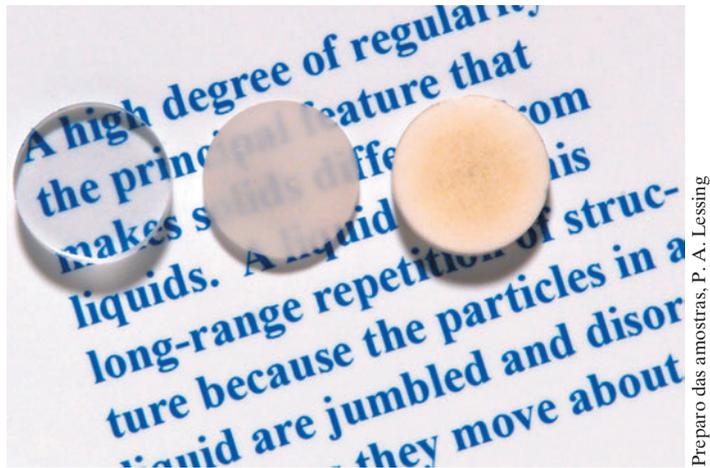
Além da estrutura e das propriedades, dois outros componentes importantes estão envolvidos na Ciência e Engenharia de Materiais, que são o *processamento* e o *desempenho*. No que se refere às relações entre esses quatro componentes, a estrutura de um material dependerá de como ele é processado. Ademais, o desempenho de um material é uma função de suas propriedades. Desse modo, a inter-relação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho ocorre como está demonstrado na ilustração esquemática na Figura 1.1. Ao longo deste texto, chamamos a atenção para as relações que existem entre esses quatro componentes em termos de projeto, produção e utilização dos materiais.

Apresentamos agora, na Figura 1.2, um exemplo desses princípios de processamento-estrutura-propriedades-desempenho: uma fotografia que apresenta três amostras com formato de discos delgados, colocadas sobre um material impresso. É óbvio que as propriedades ópticas (isto é, a transmitância da luz) de cada um dos três materiais são diferentes; o material mais à esquerda é transparente (ou seja, virtualmente, toda luz refletida passa através dele), enquanto os discos no centro e à direita são, respectivamente, translúcido e opaco. Todas essas amostras são do mesmo material, óxido de alumínio, mas aquela mais à esquerda é o que chamamos de *monocristal*, isto é, tem um elevado grau de perfeição, e dá origem à sua transparência. A amostra no centro é composta por um grande número de monocristais muito pequenos, todos ligados entre si; as fronteiras entre esses pequenos cristais espalham uma fração da luz refletida da página impressa, o que torna esse material opticamente translúcido. Finalmente, a amostra à direita é composta não apenas por um número muito grande de pequenos cristais interligados, mas também por inúmeros poros ou espaços vazios muito pequenos. Esses poros também espalham, de maneira efetiva, a luz refletida e tornam opaco esse material.



Figura 1.1 Os quatro componentes da disciplina Ciência e Engenharia de Materiais e seu inter-relacionamento.

Figura 1.2 Três amostras de discos delgados, de óxido de alumínio, que foram colocadas sobre uma página impressa, com o objetivo de realçar suas diferenças em termos das características de transmitância da luz. O disco mais à esquerda é *transparente* (isto é, praticamente toda luz refletida na página passa através dele), enquanto o disco no centro é *translúcido* (significando que parte dessa luz refletida é transmitida através do disco). O disco à direita é *opaco*, ou seja, nenhuma luz passa através dele. Essas diferenças nas propriedades ópticas são uma consequência de diferenças nas estruturas desses materiais, as quais resultaram da maneira como os materiais foram processados.



Preparo das amostras, P. A. Lessing

Dessa forma, as estruturas dessas três amostras são diferentes em termos dos contornos entre os cristais e da presença de poros, o que afeta as propriedades de transmitância óptica. Além disso, cada material foi produzido com a utilização de uma técnica de processamento diferente. E, certamente, se a transmitância óptica for um parâmetro importante em relação à aplicação final do material, o desempenho apresentado por cada um deles será diferente.

1.3 POR QUE ESTUDAR A CIÊNCIA E A ENGENHARIA DE MATERIAIS?

Por que estudamos os materiais? Muitos cientistas experimentais ou engenheiros, sejam eles mecânicos, civis, químicos ou elétricos, irão uma vez ou outra deparar-se com um problema de projeto que envolve materiais. Os exemplos podem incluir uma engrenagem de transmissão, a superestrutura para um edifício, um componente de uma refinaria de petróleo, ou um *chip* de circuito integrado. Obviamente, os cientistas e engenheiros de materiais são especialistas que estão totalmente envolvidos na investigação e no projeto de materiais.

Muitas vezes, um problema de materiais consiste na seleção do material correto entre os muitos milhares que estão disponíveis. A decisão final normalmente se baseia em diversos critérios. Em primeiro lugar, as condições de serviço devem ser caracterizadas, uma vez que elas ditarão as propriedades necessárias do material. Raramente um material possui a combinação máxima ou ideal de propriedades. Dessa forma, pode ser necessário abrir mão de uma característica por outra. O exemplo clássico envolve a resistência mecânica e a ductilidade; normalmente, um material que possui alta resistência mecânica terá uma ductilidade apenas limitada. Em tais casos, pode ser necessário um compromisso entre duas ou mais propriedades.

Uma segunda seleção a ser considerada é a deterioração das propriedades dos materiais durante sua vida útil. Por exemplo, reduções significativas na resistência mecânica podem resultar da exposição a temperaturas elevadas ou a ambientes corrosivos.

Finalmente, a consideração definitiva provavelmente estará relacionada com aspectos econômicos: quanto custará o produto acabado? Um material pode apresentar um conjunto ideal de propriedades, mas pode ser de custo proibitivo. Novamente, algum comprometimento será inevitável. O custo de uma peça acabada inclui também os custos para sua conformação na forma desejada.

Quanto mais familiarizado estiver um engenheiro, ou um cientista, com as várias características e relações estrutura-propriedade, assim como com as técnicas de processamento dos materiais, mais capacitado e confiante estará para definir materiais com base nesses critérios.

1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sólidos foram agrupados convenientemente em três categorias básicas: metais, cerâmicas e polímeros. Esse esquema está baseado principalmente na composição química e na estrutura atômica. A maioria dos materiais se enquadra em um ou outro grupo distinto. Adicionalmente, existem os compósitos, que são combinações engenheiradas de dois ou mais

ESTUDO DE CASO

Falhas dos Navios Classe Liberty

O seguinte estudo de caso ilustra um papel para o qual os cientistas e engenheiros de materiais são chamados para assumir na área de desempenho dos materiais: analisar falhas mecânicas, determinar suas causas, e então propor medidas apropriadas para evitar futuros incidentes.

A falha de muitos dos navios da classe *Liberty*³ durante a Segunda Guerra Mundial é um exemplo bem conhecido e dramático da fratura frágil de um aço que era considerado dúctil.⁴ Alguns dos primeiros navios experimentaram danos estruturais quando se desenvolveram trincas nos seus cascos. Três deles se dividiram ao meio de forma catastrófica quando as trincas se formaram, cresceram até um tamanho crítico, e então se propagaram rápida e completamente até preencher o perímetro transversal do casco do navio. A Figura 1.3 mostra um dos navios que fraturou no dia seguinte ao do seu lançamento.

Investigações subsequentes concluíram que um ou mais dos seguintes fatores contribuíram para cada falha:⁵

- Quando algumas ligas metálicas normalmente dúcteis são resfriadas até temperaturas relativamente baixas, elas ficam suscetíveis a uma fratura frágil, ou seja, elas experimentam uma transição de dúctil para frágil com o resfriamento através de uma faixa de temperatura crítica. Os navios da classe *Liberty* foram construídos com um aço que experimentava uma transição de dúctil para frágil. Alguns deles foram posicionados no gelo Atlântico Norte, onde o metal originalmente dúctil experimentava fratura frágil quando as temperaturas caíam abaixo da temperatura de transição.⁶
- Os cantos das escotilhas (a porta) eram cantos vivos; esses cantos atuaram como pontos de concentração de tensões em que podia haver a formação de trincas.

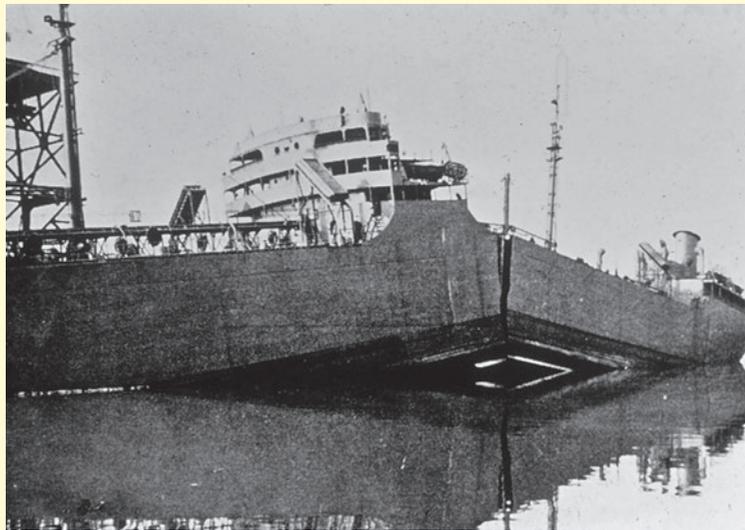


Figura 1.3 O navio classe *Liberty* S.S. *Schenectady*, que em 1943 falhou antes de deixar o estaleiro. (Reimpresso com permissão de Earl R. Parker, *Brittle Behavior of Engineering Structures*, National Academy of Sciences, National Research Council, John Wiley & Sons, Nova York, 1957.)

³Durante a Segunda Guerra Mundial, 2.710 navios cargueiros da classe *Liberty* foram produzidos em massa pelos Estados Unidos para abastecer de alimentos e materiais os combatentes na Europa.

⁴Os metais dúcteis falham após níveis de deformação permanente relativamente grandes; contudo, muito pouca, ou mesmo nenhuma deformação permanente acompanha a fratura de materiais frágeis. As fraturas frágeis podem ocorrer repentinamente, na medida em que as trincas se espalham rapidamente; a propagação da trinca é normalmente muito mais lenta nos materiais dúcteis, e a eventual fratura leva mais tempo. Por essas razões, a modalidade dúctil de fratura é geralmente preferida. As fraturas dúctil e frágil são discutidas nas Seções 8.3 e 8.4.

⁵As Seções 8.2 a 8.6 discutem vários aspectos da falha.

⁶Esse fenômeno de transição de dúctil para frágil, assim como técnicas que são usadas para medir e aumentar a faixa de temperaturas críticas, são discutidos na Seção 8.6.

- Os barcos alemães classe U estavam afundando navios cargueiros mais rapidamente do que eles podiam ser repostos usando as técnicas de construção existentes. Consequentemente, tornou-se necessário revolucionar os métodos de construção para a fabricação de navios cargueiros mais rapidamente e em maior número. Isso foi feito com a utilização de lâminas de aço pré-fabricadas que eram montadas usando-se solda, em vez do método convencional e demorado de uso de rebites. Infelizmente, as trincas em estruturas soldadas podem se propagar sem impedimentos ao longo de grandes distâncias, o que pode levar a uma falha catastrófica. Contudo, quando as estruturas são rebitadas, uma trinca deixa de se propagar quando ela atinge a aresta da chapa de aço.
- Defeitos nas soldas e *descontinuidades* (isto é, sítios em que pode haver a formação de trincas) foram introduzidos por operadores inexperientes.

Algumas medidas remediadoras que foram tomadas para corrigir esses problemas incluíram o seguinte:

- Redução da temperatura, da transição de dúctil para frágil, do aço até um nível aceitável, mediante

uma melhoria na qualidade do aço (por exemplo, pela redução dos teores das impurezas de enxofre e fósforo).

- Arredondamento dos cantos das escotilhas, mediante a solda de uma tira de reforço curvada em cada canto.⁷
- Instalação de dispositivos de supressão de trincas, tais como tiras rebitadas e cordões de solda resistentes, para interromper a propagação de trincas.
- Melhoria na prática de soldagem e estabelecimento de códigos de soldagem.

Apesar das falhas, o programa de embarcações da classe *Liberty* foi considerado um sucesso por várias razões; a principal delas foi que os navios que sobreviveram à falha foram capazes de suprir as Forças Aliadas no teatro de operações e, muito provavelmente, encurtaram a guerra. Além disso, foram desenvolvidos aços estruturais, com resistência amplamente aprimorada às fraturas frágeis catastróficas. As análises detalhadas dessas falhas possibilitaram maior compreensão da formação e do crescimento de uma trinca, e isso contribuiu para o surgimento da Mecânica da Fratura como área de conhecimento.

⁷O leitor pode observar que os cantos das janelas e portas de todas as estruturas marinhas e aeronáuticas são atualmente arredondados.

materiais diferentes. Uma explicação sucinta dessas classificações de materiais e das suas características representativas será apresentada a seguir. Outra categoria é a dos materiais avançados — aqueles que são usados em aplicações de alta tecnologia, como os semicondutores, os biomateriais, os materiais inteligentes e os materiais “nanoengenheirados”, que serão discutidos na Seção 1.5.

Metais

Os *metais* são compostos por um ou mais elementos metálicos (por exemplo, ferro, alumínio, cobre, titânio, ouro e níquel), e com frequência também por elementos não metálicos (por exemplo, carbono, nitrogênio, oxigênio) em quantidades relativamente pequenas.⁸ Os átomos nos metais e nas suas ligas estão arranjados de uma maneira muito ordenada (como discutido no Capítulo 3) e, em comparação às cerâmicas e aos polímeros, são relativamente densos (Figura 1.4). Quanto às características mecânicas, esses materiais são relativamente rígidos (Figura 1.5) e resistentes (Figura 1.6), e ainda assim são dúcteis (isto é, são capazes de se deformar intensamente sem sofrer fratura), e resistentes à fratura (Figura 1.7); por isso são amplamente utilizados em aplicações estruturais. Os materiais metálicos possuem grande número de elétrons livres. Esses elétrons não estão ligados a qualquer átomo em particular. Muitas das propriedades dos metais podem ser atribuídas diretamente a esses elétrons. Por exemplo, os metais são bons condutores de eletricidade (Figura 1.8) e de calor e não são transparentes à luz visível; uma superfície metálica, polida, possui uma aparência brilhosa. Além disso, alguns metais (isto é, Fe, Co e Ni) têm propriedades magnéticas interessantes.

A Figura 1.9 mostra vários objetos comuns e familiares que são feitos de materiais metálicos. Os tipos e as aplicações dos metais e das suas ligas serão discutidos no Capítulo 11.

⁸A expressão *liga metálica* refere-se a uma substância metálica que é composta por dois ou mais elementos.

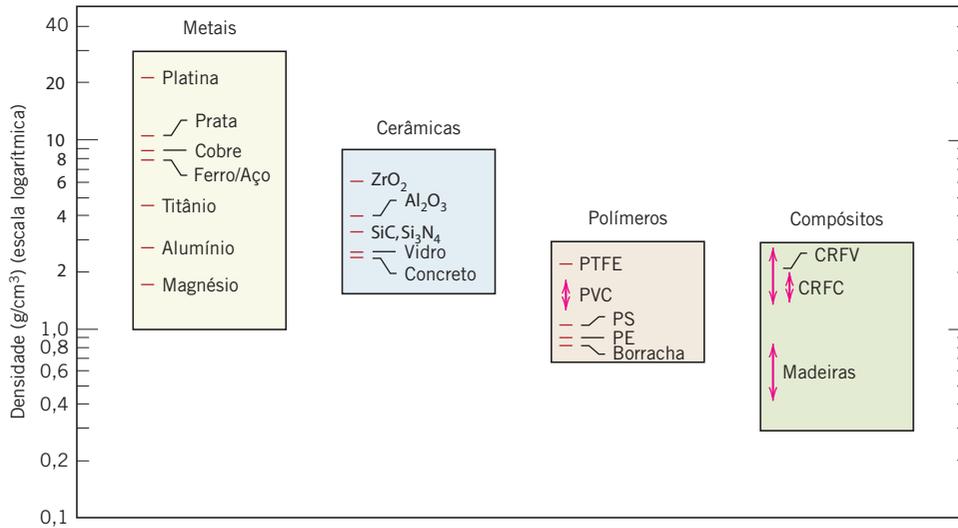


Figura 1.4
Gráfico de barras dos valores da massa específica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos.

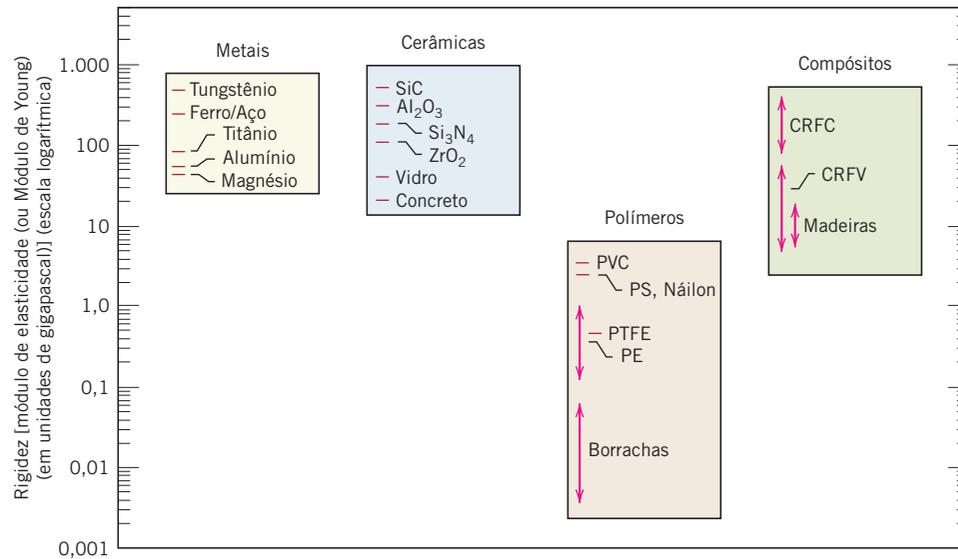


Figura 1.5
Gráfico de barras dos valores da rigidez (isto é, do módulo de elasticidade) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos.

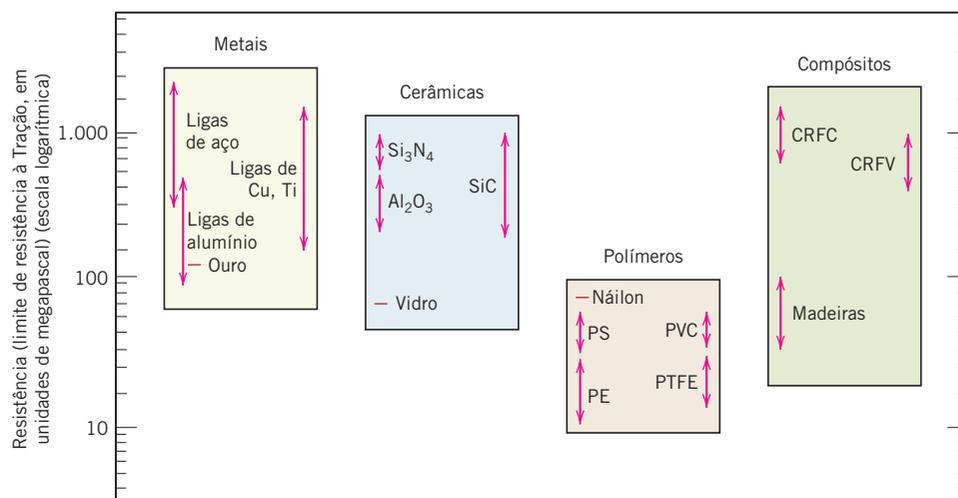
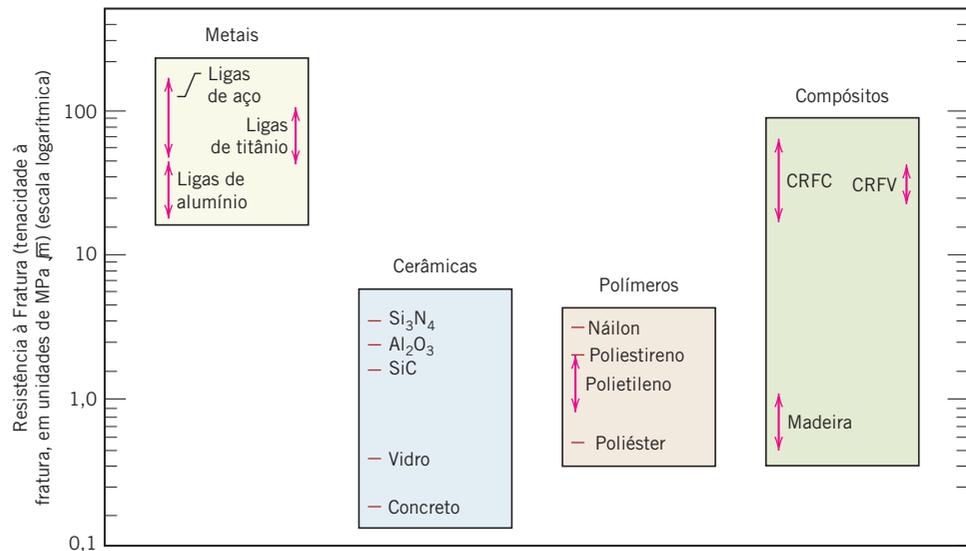


Figura 1.6
Gráfico de barras dos valores da resistência (isto é, do limite de resistência à tração) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos.

Figura 1.7

Gráfico de barras da resistência à fratura (isto é, da tenacidade à fratura) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos.

(Reimpresso de *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design*, terceira edição, M. F. Ashby, e D. R. H. Jones, p. 177 e 178, Copyright 2005 com permissão da Elsevier.)

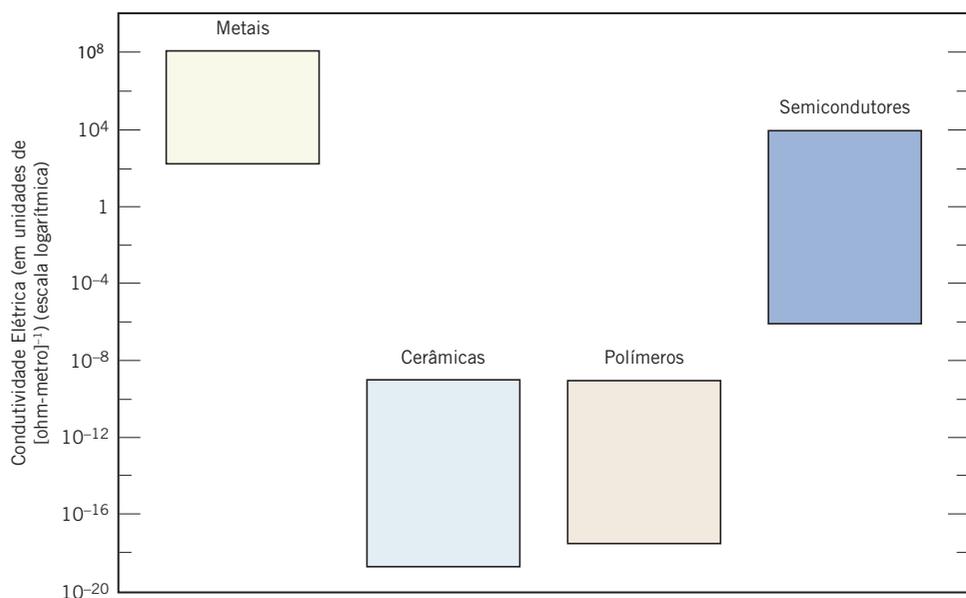


Cerâmicas

Cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos; na maioria das vezes, são óxidos, nitretos e carbetos. Por exemplo, alguns materiais cerâmicos comuns incluem o óxido de alumínio (ou *alumina*, Al₂O₃), o dióxido de silício (ou *silica*, SiO₂), o carbeto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si₃N₄) e, ainda, o que alguns se referem como *cerâmicas tradicionais* — aqueles materiais compostos por minerais argilosos (por exemplo, a porcelana), assim como o cimento e o vidro. Em relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são relativamente rígidos e resistentes — os valores de rigidez e de resistência são comparáveis aos dos metais (Figuras 1.5 e 1.6). Além disso, as cerâmicas são tipicamente muito duras. Historicamente, as cerâmicas sempre exibiram extrema fragilidade (ausência de ductilidade) e são altamente suscetíveis à fratura (Figura 1.7). Entretanto, novas cerâmicas estão sendo engenheiradas para apresentar uma melhor resistência à fratura; esses materiais são usados como utensílios de cozinha, cutelaria, e até mesmo peças de motores de automóveis. Os materiais cerâmicos também são tipicamente isolantes à passagem de calor e eletricidade [têm baixa condutividade elétrica (Figura 1.8)] e são mais resistentes a temperaturas elevadas e a ambientes severos que os metais e os polímeros. Em relação às suas características

Figura 1.8

Gráfico de barras das faixas de condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores.





© William D. Callister, Jr.

Figura 1.9 Objetos familiares feitos de metais e ligas metálicas (da esquerda para a direita): talheres (garfo e faca), tesoura, moedas, uma engrenagem, um anel de casamento, e uma porca e um parafuso.

ópticas, as cerâmicas podem ser transparentes, translúcidas ou opacas (Figura 1.2); alguns dos óxidos cerâmicos (por exemplo, Fe_3O_4) exibem comportamento magnético.

Vários objetos cerâmicos comuns são mostrados na Figura 1.10. As características, os tipos e as aplicações dessa classe de materiais serão discutidos nos Capítulos 12 e 13.

Polímeros

Os polímeros incluem os familiares materiais plásticos e de borracha. Muitos deles são compostos orgânicos que têm sua química baseada no carbono, no hidrogênio e em outros elementos não metálicos (por exemplo, O, N e Si). Além disso, eles têm estruturas moleculares muito grandes, em geral na forma de cadeias, que com frequência possuem uma estrutura composta por átomos de carbono. Alguns dos polímeros comuns e familiares são o polietileno (PE), o náilon, o cloreto de polivinila (PVC), o policarbonato (PC), o poliestireno (PS) e a borracha silicone. Tipicamente, esses materiais possuem baixas massas específicas (Figura 1.4), enquanto suas características mecânicas são, em geral, diferentes das características exibidas pelos materiais metálicos e cerâmicos — eles não são tão rígidos nem tão resistentes quanto esses outros tipos de materiais (Figuras 1.5 e 1.6). Entretanto, em função de sua densidade reduzida, muitas vezes sua rigidez e sua resistência mecânica em relação à sua massa são comparáveis às dos metais e das cerâmicas. Adicionalmente, muitos dos polímeros são extremamente dúcteis e flexíveis (plásticos), o que significa que são facilmente conformados em formas complexas. Em geral, quimicamente eles são relativamente inertes, não reagindo em um grande



© William D. Callister, Jr.

Figura 1.10 Objetos comuns feitos a partir de materiais cerâmicos: tesoura, uma xícara de chá de porcelana, um tijolo de construção, um azulejo de piso e um vaso de vidro.

Figura 1.11 Vários objetos comuns feitos de materiais poliméricos: talheres plásticos (colher, garfo e faca), bolas de bilhar, um capacete de bicicleta, dois dados, uma roda de cortador de grama (cubo de plástico e pneu de borracha) e um vasilhame plástico para leite.



© William D. Callister, Jr.

número de ambientes. Uma das maiores desvantagens dos polímeros é sua tendência em amolecer e/ou decompor em temperaturas baixas, o que, em algumas situações, limita seu uso. Têm, também, baixa condutividade elétrica (Figura 1.8) e não são magnéticos.

A Figura 1.11 mostra vários artigos feitos de polímeros, que são familiares ao leitor. Os Capítulos 14 e 15 são dedicados a discussões sobre as estruturas, propriedades, aplicações e processamento dos materiais poliméricos.

ESTUDO DE CASO

Recipientes para Bebidas Carbonatadas

Um item comum que apresenta alguns requisitos interessantes em relação às propriedades dos materiais é o recipiente para bebidas carbonatadas. O material usado para essa aplicação deve satisfazer às seguintes restrições: (1) prover uma barreira à passagem do gás carbônico, que está sob pressão no interior do recipiente; (2) ser atóxico, não reativo com a bebida e, de preferência, ser reciclável; (3) ser relativamente resistente e capaz de sobreviver a uma queda de uma altura de alguns metros quando estiver cheio com a bebida; (4) ser barato, incluindo o custo para a fabricação na forma final; (5) se for opticamente transparente, deve reter sua clareza óptica; e (6) ser capaz de ser produzido em diferentes cores e/ou ser capaz de ser adornado com rótulos decorativos.

Todos os três tipos de materiais básicos — metal (alumínio), cerâmica (vidro) e polímero (plástico poliéster) — são usados em recipientes de bebidas carbonatadas (como pode ser visto nas fotografias que abrem este capítulo). Todos esses materiais são não tóxicos e

não reagem com as bebidas. Além disso, cada material possui seus pontos positivos e negativos. Por exemplo, a liga de alumínio é resistente (mas pode ser deformada com facilidade), é uma barreira muito boa contra a difusão do gás carbônico, é reciclada com facilidade, resfria as bebidas com rapidez, e os rótulos podem ser pintados sobre a sua superfície. Por outro lado, as latas são opticamente opacas e caras para serem produzidas. O vidro é impermeável à passagem do gás carbônico, é um material relativamente barato e pode ser reciclado, mas racha e se quebra com facilidade, e as garrafas de vidro são pesadas. Embora o plástico seja algo resistente, possa ser fabricado opticamente transparente, seja barato e de baixo peso e seja reciclável, ele não é tão impermeável à passagem do gás carbônico quanto o alumínio e o vidro. Por exemplo, você pode observar que as bebidas em recipientes de alumínio e de vidro retêm sua carbonização (isto é, sua “efervescência”) durante vários anos, enquanto as bebidas em garrafas plásticas de dois litros “ficam chocas” em apenas alguns meses.

Compósitos

Um *compósito* é composto por dois (ou mais) materiais individuais, os quais se enquadram nas categorias discutidas anteriormente — metais, cerâmicas e polímeros. O objetivo de projeto de um compósito é atingir uma combinação de propriedades que não é exibida por nenhum material isolado e, também, incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõem. Existe um grande número de tipos de compósitos, que são obtidos por diferentes combinações de metais, cerâmicas e polímeros. Adicionalmente, alguns materiais de ocorrência natural também são compósitos — por exemplo, a madeira e o osso. Entretanto, a maioria dos compósitos que consideramos em nossas discussões são sintéticos (ou feitos pelo homem).

Um dos compósitos mais comuns e familiares é aquele com fibra de vidro, no qual pequenas fibras de vidro são encerradas dentro de um material polimérico (normalmente um epóxi ou um poliéster).⁹ As fibras de vidro são resistentes e rígidas (mas também são frágeis), enquanto o polímero é mais flexível. Dessa forma, o compósito fibra de vidro resultante é relativamente rígido, resistente (Figuras 1.5 e 1.6) e flexível. Além disso, possui baixa massa específica (Figura 1.4).

Outro material tecnologicamente importante é o compósito de polímero reforçado com fibras de carbono (ou “PRFC”). Fibras de carbono são colocadas no interior de um polímero. Esses materiais são mais rígidos e mais resistentes que os materiais reforçados com fibras de vidro (Figuras 1.5 e 1.6); no entanto, são mais caros. Os compósitos de PRFC são usados em algumas aeronaves e em aplicações aeroespaciais, assim como em equipamentos esportivos de alta tecnologia (bicicletas, tacos de golfe, raquetes de tênis, esquis e pranchas de *snowboard*) e, recentemente, em para-choques de automóveis. A fuselagem do novo Boeing 787 é feita principalmente com esses compósitos de PRFC.

O Capítulo 16 é dedicado a uma discussão sobre esses interessantes materiais compósitos.

1.5 MATERIAIS AVANÇADOS

Os materiais utilizados em aplicações de alta tecnologia (ou *high-tech*) são algumas vezes denominados *materiais avançados*. Por *alta tecnologia* subentendemos um dispositivo ou produto que opera ou que funciona usando princípios relativamente intrincados e sofisticados; alguns exemplos incluem os equipamentos eletrônicos (câmeras de vídeo, *CD/DVD players* etc.), computadores, sistemas de fibra óptica, espaçonaves, aeronaves e foguetes militares. Tipicamente, esses materiais avançados são materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas e também materiais de alto desempenho que foram desenvolvidos recentemente. Além disso, eles podem pertencer a todos os tipos de materiais (por exemplo, metais, cerâmicas, polímeros) e são em geral de alto custo. Os materiais avançados incluem os semicondutores, os biomateriais, e o que podemos chamar de “materiais do futuro” (ou seja, materiais inteligentes e materiais nanoengenheirados), que serão discutidos a seguir. As propriedades e as aplicações de uma variedade desses materiais avançados — por exemplo, os materiais que são usados em *lasers*, circuitos integrados, para o armazenamento magnético de informações, em mostradores de cristal líquido (*LCD — liquid crystal display*) e em fibras ópticas — também serão discutidas em capítulos subsequentes.

Semicondutores

Os *semicondutores* possuem propriedades elétricas que são intermediárias entre aquelas exibidas pelos condutores elétricos (por exemplo, os metais e as ligas metálicas) e os isolantes (por exemplo, as cerâmicas e os polímeros) — veja a Figura 1.8. Além disso, as características elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de mínimas concentrações de átomos de impurezas; tais concentrações podem ser controladas em regiões muito pequenas do material. Os semicondutores tornaram possível o advento dos circuitos integrados, os quais revolucionaram as indústrias de produtos eletrônicos e de computadores (para não mencionar as nossas vidas) ao longo das três últimas décadas.

Biomateriais

Os *biomateriais* são empregados em componentes implantados no corpo humano para a substituição de partes do corpo doentes ou danificadas. Esses materiais não devem produzir substâncias tóxicas e devem ser compatíveis com os tecidos do corpo (isto é, eles não devem causar reações biológicas adversas). Todos os materiais citados anteriormente — metais, cerâmicas, polímeros, compósitos e semicondutores — podem ser usados como biomateriais.

⁹Algumas vezes o termo fibra de vidro é usado como referência a um compósito de *polímero reforçado com fibras de vidro*, que tem como abreviação “PRFV”.

Materiais Inteligentes

Os *materiais inteligentes* são um grupo de novos materiais de última geração, que estão sendo atualmente desenvolvidos e que terão uma influência significativa sobre muitas das nossas tecnologias. O adjetivo *inteligente* implica que esses materiais são capazes de sentir mudanças nos seus ambientes e assim responder a essas mudanças segundo maneiras predeterminadas — características que também são encontradas nos organismos vivos. Adicionalmente, esse conceito de *inteligente* é estendido a sistemas razoavelmente sofisticados que consistem tanto em materiais inteligentes quanto tradicionais.

Os componentes de um material (ou sistema) inteligente incluem algum tipo de sensor (que detecta um sinal de entrada) e um atuador (que executa uma função de resposta e adaptação). Os atuadores podem provocar mudança de forma, de posição, da frequência natural ou das características mecânicas em resposta a mudanças na temperatura, nos campos elétricos e/ou nos campos magnéticos.

Quatro tipos de materiais são normalmente utilizados como atuadores: as ligas com memória da forma, as cerâmicas piezelétricas, os materiais magnetoconstritivos e os fluidos eletrorreológicos/magnetorreológicos. As *ligas com memória da forma* são metais que, após terem sido deformados, retornam às suas formas originais quando a temperatura é modificada (veja o item Materiais de Importância após a Seção 10.9). As *cerâmicas piezelétricas* expandem-se e contraem-se em resposta à aplicação de um campo elétrico (ou tensão); de maneira inversa, elas também geram um campo elétrico quando suas dimensões são alteradas (veja a Seção 18.25). O comportamento dos *materiais magnetoconstritivos* é análogo àquele exibido pelos materiais piezelétricos, exceto pelo fato de que respondem à presença de campos magnéticos. Ainda, os *fluidos eletrorreológicos e magnetorreológicos* são líquidos que apresentam mudanças drásticas na sua viscosidade quando há a aplicação, respectivamente, de campos elétricos e campos magnéticos.

Entre os materiais/dispositivos empregados como sensores estão as fibras ópticas (Seção 21.14), os materiais piezelétricos (incluindo alguns polímeros) e os sistemas microeletromecânicos (MEMS — *microelectromechanical systems*). (Veja a Seção 13.9.)

Por exemplo, um tipo de sistema inteligente é usado em helicópteros para reduzir o ruído aerodinâmico na cabine, que é produzido pelas lâminas do rotor em movimento. Sensores piezelétricos inseridos nas pás monitoram as tensões e as deformações em cada pá; os sinais de retorno desses sensores são alimentados por um dispositivo adaptador controlado por computador, que gera um antirruído e cancela o ruído produzido pelas pás.

Nanomateriais

Uma nova classe de materiais com propriedades fascinantes e uma excelente promessa tecnológica é a dos *nanomateriais*. Os nanomateriais podem ser de qualquer um dos quatro tipos básicos de materiais — metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. No entanto, ao contrário desses outros materiais, eles não são diferenciados com base em sua química, mas, em lugar disso, em função do seu tamanho; o prefixo *nano* indica que as dimensões dessas entidades estruturais são da ordem do nanômetro (10^{-9} m) — como regra, menos de 100 nanômetros (nm; isso equivale a aproximadamente 500 diâmetros atômicos).

Antes do advento dos nanomateriais, o procedimento geral utilizado pelos cientistas para compreender a química e a física dos materiais consistia em partir do estudo de estruturas grandes e complexas e, então, investigar os blocos construtivos fundamentais que compõem essas estruturas, que são menores e mais simples. Essa abordagem é algumas vezes chamada de *ciência de cima para baixo*. Por outro lado, com o desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda (Seção 4.10), que permitem a observação de átomos e moléculas individuais, tornou-se possível projetar e construir novas estruturas a partir dos seus constituintes no nível atômico, um átomo ou molécula de cada vez (isto é, “materiais projetados”). Essa habilidade em arranjar cuidadosamente os átomos oferece oportunidades para o desenvolvimento de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, e de outras naturezas que não seriam possíveis de nenhuma outra maneira. A isso nós chamamos de *abordagem de baixo para cima*, e o estudo das propriedades desses materiais é denominado *nanotecnologia*.¹⁰

Algumas das características físicas e químicas exibidas pela matéria podem experimentar mudanças drásticas, na medida em que o tamanho da partícula se aproxima das dimensões atômicas. Por exemplo, materiais que são opacos no domínio macroscópico podem tornar-se transparentes na

¹⁰Uma sugestão lendária e profética em relação à possibilidade da existência de materiais nanoengenheirados foi dada por Richard Feynman em sua palestra de 1959 na Sociedade Americana de Física, que tinha o título de “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Existe Bastante Espaço no Fundo).

nanoescala; alguns sólidos tornam-se líquidos, materiais quimicamente estáveis tornam-se combustíveis, e isolantes elétricos tornam-se condutores. Além disso, as propriedades podem depender do tamanho nesse domínio em nanoescala. Alguns desses efeitos têm sua origem na mecânica quântica, enquanto outros estão relacionados com *fenômenos de superfície* — a proporção de átomos localizada em sítios na superfície de uma partícula aumenta dramaticamente na medida em que o tamanho da partícula diminui.

Por causa dessas propriedades únicas e não usuais, os nanomateriais estão encontrando nichos na eletrônica, na biomedicina, no esporte, na produção de energia e em outras aplicações industriais. Algumas são discutidas neste livro, incluindo as seguintes:

- Conversores catalíticos para automóveis (Materiais de Importância, Capítulo 4)
- Nanocarbonos — fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno (Seção 13.9)
- Partículas de negro de fumo como reforço para pneus de automóveis (Seção 16.2)
- Nanocompósitos (Seção 16.16)
- Grãos magnéticos com nanodimensões que são usados para *drives* de discos rígidos (Seção 20.11)
- Partículas magnéticas que armazenam dados em fitas magnéticas (Seção 20.11)

Sempre que um novo material é desenvolvido, seu potencial para interações nocivas e toxicológicas com os seres humanos e animais deve ser considerado. As pequenas nanopartículas possuem razões de área superficial por volume que são extremamente grandes, o que pode levar a altas reatividades químicas. Embora a segurança dos nanomateriais seja uma área relativamente inexplorada, existem preocupações de que eles possam ser absorvidos para o interior do corpo através da pele, dos pulmões e do trato digestivo, em taxas relativamente elevadas, e de que alguns, se presentes em concentrações suficientes, venham a apresentar riscos à saúde, tais como danos ao DNA ou desenvolvimento de câncer de pulmão.

1.6 NECESSIDADES DOS MATERIAIS MODERNOS

Apesar do grande progresso que tem sido obtido ao longo dos últimos anos na disciplina da Ciência e Engenharia de Materiais, ainda existem desafios tecnológicos, que incluem o desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados e especializados, assim como uma consideração do impacto ambiental causado pela produção de materiais. Dessa forma, torna-se apropriado abordar essas questões a fim de esclarecer tal perspectiva.

A energia nuclear é promissora, mas as soluções para os muitos problemas que ainda permanecem irão necessariamente envolver materiais, como combustíveis, estruturas de contenção, e instalações para o descarte de rejeitos radioativos.

Quantidade significativa de energia se encontra envolvida na área de transportes. A redução no peso dos veículos de transporte (automóveis, aeronaves, trens etc.), assim como o aumento da temperatura de operação dos motores, vão aumentar a eficiência dos combustíveis. Novos materiais estruturais de alta resistência e baixa massa específica ainda precisam ser desenvolvidos, assim como materiais com capacidade de suportar temperaturas mais elevadas, para serem usados nos componentes dos motores.

Ademais, existe uma reconhecida necessidade de encontrar novas e econômicas fontes de energia, e utilizar os recursos atuais de forma mais eficiente. Os materiais, sem dúvida alguma, desempenharão um papel significativo nesse desenvolvimento. Por exemplo, a conversão direta de energia solar em energia elétrica foi comprovada. As células solares empregam alguns materiais razoavelmente caros e complexos. Para assegurar uma tecnologia viável, é preciso desenvolver materiais que sejam altamente eficientes nesse processo de conversão, mas que também sejam menos dispendiosos.

A célula combustível de hidrogênio é outra tecnologia atrativa e factível para a conversão de energia, e tem a vantagem de não ser poluente. Ela está apenas começando a ser implementada em baterias para dispositivos eletrônicos e promete ser uma usina de energia para os automóveis. É necessário, ainda, desenvolver novos materiais para a fabricação de células combustíveis mais eficientes e, também, para a utilização de bons catalisadores na produção de hidrogênio.

Além disso, a qualidade do meio ambiente depende da nossa habilidade em controlar a poluição do ar e da água. As técnicas de controle da poluição empregam vários materiais. Adicionalmente, os métodos de processamento e de refino de materiais devem ser aprimorados, de modo a produzir menor degradação do meio ambiente, isto é, menos poluição e menor destruição do ambiente pela mineração das matérias-primas. Também, substâncias tóxicas são produzidas em alguns processos de fabricação de materiais, e o impacto ecológico do seu descarte precisa ser considerado.

Muitos dos materiais que usamos são derivados de recursos não renováveis (recursos que não podem ser regenerados). Esses materiais incluem a maioria dos polímeros, cuja matéria-prima principal é o petróleo, e alguns metais. Esses recursos não renováveis, gradualmente vão se tornando cada vez mais escassos, o que exige (1) a descoberta de reservas adicionais; (2) o desenvolvimento de novos materiais que possuam propriedades que apresentem um impacto ambiental menos adverso; (3) intensificação dos esforços de reciclagem e o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem. Como consequência dos aspectos econômicos, não somente relativos à produção, mas também ao impacto ambiental e a fatores ecológicos, torna-se cada vez mais importante considerar o ciclo de vida completo dos materiais, “do berço ao túmulo”, levando-se em consideração o processo global de fabricação.

As funções que os cientistas e engenheiros de materiais desempenham em relação a esses aspectos, e em relação a questões ambientais e sociais, serão discutidas em mais detalhes no Capítulo 22.

1.7 CORRELAÇÕES/PROCESSAMENTO/ESTRUTURA/PROPRIEDADES/DESEMPENHO

Como mencionado anteriormente (Seção 1.2), a Ciência e a Engenharia de Materiais envolvem quatro componentes que estão inter-relacionados: processamento, estrutura, propriedades e desempenho (Figura 1.1). Não obstante o restante do livro discutir esses componentes para os diferentes tipos de materiais, decidiu-se por direcionar a atenção do leitor ao tratamento de componentes individuais para vários materiais específicos. Enquanto algumas dessas discussões são encontradas dentro de um único capítulo, outras estão espalhadas ao longo de vários capítulos. Para o último caso, e para cada material que selecionamos, foi criado um *cronograma dos tópicos* que indica os locais (por seções) onde tratamentos dos quatro componentes podem ser encontrados. A Figura 1.12

AÇOS							Diagramas de transformação isotérmica, diagramas de transformação por resfriamento contínuo; tratamento térmico para martensita revenida
Processamento	Difusão		Recristalização				Tratamento térmico de aços
Estrutura	Estrutura cristalina, polimorfismo		Desenvolvimento da microestrutura, ligas ferro-carbeto de ferro		Microestrutura de vários microconstituintes		
Propriedades	Soluções sólidas, discordâncias	Propriedades mecânicas	Discordâncias, sistemas de deslizamento, mecanismos de reforço		Equilíbrios de fases, o diagrama de fases ferro-carbeto de ferro	Propriedades mecânicas de ligas Fe-C	
Desempenho							Aplicações das ligas de aço
	Cap. 3	Cap. 4	Cap. 5	Cap. 6	Cap. 7	Cap. 9	Cap. 10

(a)

VITROCERÂMICAS					Cristalização, fabricação, tratamento térmico	
Processamento	Diagramas de transformação por resfriamento contínuo		Conceito de viscosidade			
Estrutura	Sólidos não cristalinos		Estrutura atômica dos vidros de sílica		Policristalinidade	
Propriedades					Propriedades mecânicas, térmicas, óticas	Opacidade e translucidez em isolantes
Desempenho					Aplicações	
	Cap. 3	Cap. 10	Cap. 12	Cap. 13	Cap. 21	

(b)

Figura 1.12 Cronogramas dos tópicos para o processamento/estrutura/propriedades/desempenho de (a) aços, (b) vitrocerâmicos, (c) fibras poliméricas e (d) semicondutores de silício.

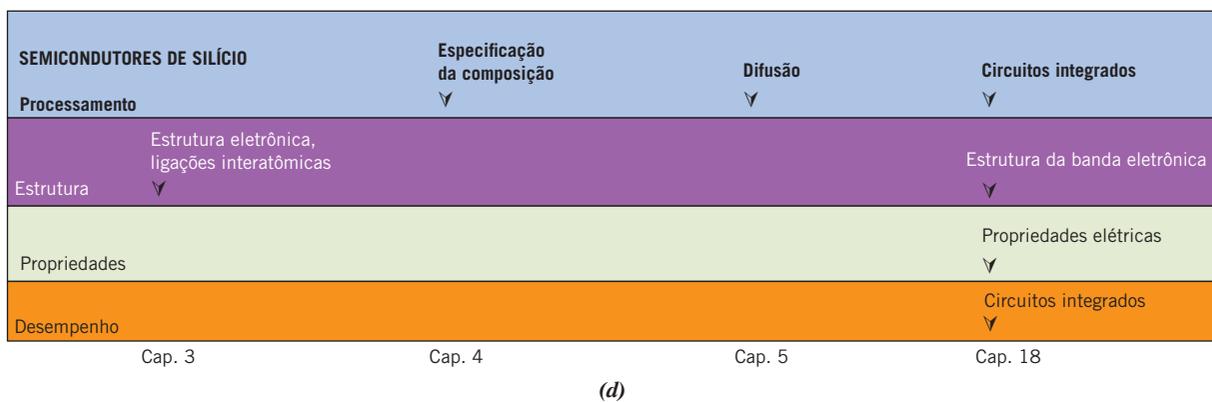
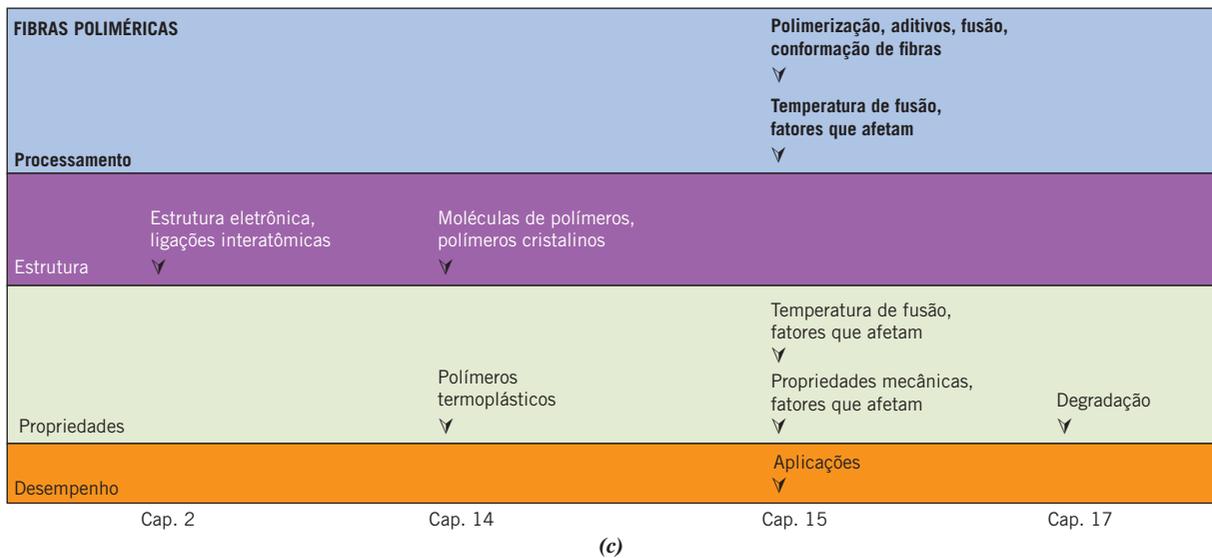


Figura 1.12 (continuação)

apresenta os cronogramas dos tópicos para os seguintes materiais: aços, vitrocerâmicos, fibras poliméricas e semicondutores de silício. Adicionalmente, próximo ao final de cada capítulo com alguma discussão sobre processamento, estrutura, propriedades e/ou desempenho para pelo menos um desses quatro materiais, é fornecido um resumo na forma de um ou mais mapas de conceitos. Um *mapa de conceitos* consiste em um diagrama que ilustra as relações entre os conceitos. Essas relações são representadas por meio de setas de conexão (frequentemente horizontais); cada seta aponta (da esquerda para a direita) de um conceito para outro. A organização dessas conexões é *hierárquica*, isto é, um conceito à esquerda de uma seta deve ser conhecido antes que um conceito à direita possa ser compreendido. Para cada mapa, pelo menos um dos seus conceitos é discutido no seu capítulo; outros conceitos podem ser tratados em um capítulo anterior e/ou posterior. Por exemplo, a Figura 1.13 apresenta uma porção de um mapa de conceitos para o processamento de ligas de aço que aparece no Capítulo 10.

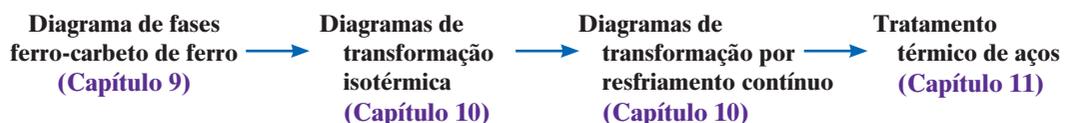


Figura 1.13 Porção de um mapa de conceitos para o processamento de uma liga de aço que pode ser encontrado no Capítulo 10.

RESUMO

Ciência e Engenharia de Materiais

- Existem seis classificações diferentes das propriedades dos materiais que determinam suas aplicações: mecânica, elétrica, térmica, magnética, óptica e de deterioração.
- Um aspecto da ciência de materiais é a investigação das relações que existem entre as estruturas e as propriedades dos materiais. Por *estrutura*, queremos dizer a maneira como algum(ns) componente(s) interno(s) do material está(ão) arranjado(s). Em termos da dimensão (e com o seu aumento), os elementos estruturais incluem elementos subatômicos, atômicos, microscópicos e macroscópicos.
- Com relação ao projeto, à produção e à utilização dos materiais, existem quatro elementos a serem considerados: processamento, estrutura, propriedades e desempenho. O desempenho de um material depende das suas propriedades, as quais, por sua vez, são uma função da(s) sua(s) estrutura(s); adicionalmente, a(s) estrutura(s) é(são) determinada(s) pela maneira como o material foi processado.
- Três critérios importantes na seleção dos materiais são as condições em serviço às quais o material será submetido, qualquer deterioração das propriedades dos materiais durante a operação e os aspectos econômicos ou custo da peça fabricada.

Classificação dos Materiais

- Com base na química e na estrutura atômica, os materiais são classificados em três categorias gerais: metais (elementos metálicos), cerâmicas (compostos entre elementos metálicos e não metálicos) e polímeros (compostos cuja composição inclui carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos). Além disso, os compósitos são compostos por pelo menos dois tipos de materiais diferentes.

Materiais Avançados

- Outra categoria dos materiais é a dos materiais avançados, utilizados em aplicações de alta tecnologia. Esses materiais incluem os semicondutores (que possuem condutividades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes), os biomateriais (que devem ser compatíveis com os tecidos do corpo), os materiais inteligentes (aqueles que sofrem mudanças e reagem a essas mudanças nos seus ambientes de maneira predeterminada) e os nanomateriais (aqueles que possuem características estruturais na ordem do nanômetro, alguns dos quais podem ser projetados em uma escala atômica/molecular).

REFERÊNCIAS

- Ashby, M. F., and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 1: An Introduction to Their Properties, Applications, and Design*, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 2012.
- Ashby, M. F., and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing*, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 2012.
- Ashby, M., H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 2007.
- Askeland, D. R., P. P. Fulay, and W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6th edition, Cengage Learning, Stamford, CT, 2011.
- Baillie, C., and L. Vanasupa, *Navigating the Materials World*, Academic Press, San Diego, CA, 2003.
- Douglas, E. P., *Introduction to Materials Science and Engineering: A Guided Inquiry*, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2014.
- Fischer, T., *Materials Science for Engineering Students*, Academic Press, San Diego, CA, 2009.
- Jacobs, J. A., and T. F. Kilduff, *Engineering Materials Technology*, 5th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2005.
- McMahon, C. J., Jr., *Structural Materials*, Merion Books, Philadelphia, PA, 2004.
- Murray, G. T., C. V. White, and W. Weise, *Introduction to Engineering Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- Schaffer, J. P., A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr., and S. B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, NY, 1999.
- Shackelford, J. F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, 7th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2009.
- Smith, W. F., and J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, NY, 2010.
- Van Vlack, L. H., *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition, Addison-Wesley Longman, Boston, MA, 1989.
- White, M. A., *Physical Properties of Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012.

PERGUNTAS

1.1 Selecione um ou mais dos seguintes itens ou dispositivos modernos e faça uma busca na Internet para determinar qual(is) material(is) específico(s) é(são) usado(s) e quais propriedades específicas esse(s) material(is) possui(em) para o dispositivo/item funcionar

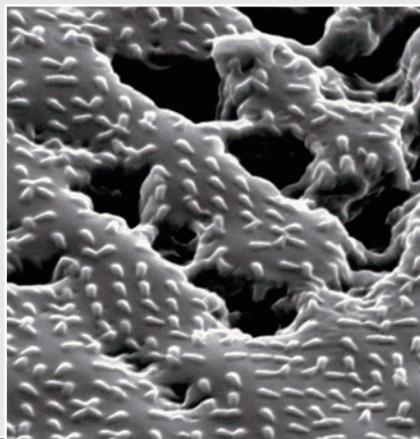
corretamente. Por fim, escreva um texto curto no qual você relata suas descobertas.

Baterias de telefone celular/câmera digital
Mostradores de telefone celular
Células solares

Palhetas de turbinas eólicas
Células combustíveis
Blocos de motores de automóveis (excluindo o ferro fundido)
Carrocerias de automóveis (excluindo os aços-liga)
Espelhos de telescópio espacial
Blindagem pessoal militar
Equipamentos esportivos
 Bolas de futebol
 Bolas de basquete
 Bastões de esqui
 Botas de esqui
 Pranchas de *snowboard*
 Pranchas de surfe
 Tacos de golfe
 Bolas de golfe
 Caiaques
 Quadros leves de bicicleta

- 1.2 Liste três itens (além daqueles que estão mostrados na Figura 1.9) feitos a partir de metais ou suas ligas. Para cada item, anote o metal ou liga específico que é usado e pelo menos uma característica que torna esse o material escolhido.
- 1.3 Liste três itens (além daqueles que estão mostrados na Figura 1.10) feitos a partir de materiais cerâmicos. Para cada item, anote a cerâmica específica que é usada e pelo menos uma característica que torna esse o material escolhido.
- 1.4 Liste três itens (além daqueles que estão mostrados na Figura 1.11) feitos a partir de materiais poliméricos. Para cada item, anote o polímero específico que é usado e pelo menos uma característica que torna esse o material escolhido.
- 1.5 Classifique cada um dos seguintes materiais em metal, cerâmica ou polímero. Justifique cada escolha: (a) latão; (b) óxido de magnésio (MgO); (c) Plexiglas®; (d) policloropreno; (e) carbetto de boro (B₄C); e (f) ferro fundido.

Capítulo 2 Estrutura Atômica e Ligação Interatômica



Cortesia de Jeffrey Karp, Robert Langer e Alex Galakatos

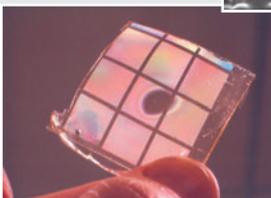
A fotografia na parte inferior desta página é de uma lagartixa.

As lagartixas, que são lagartos tropicais inofensivos, são animais muito fascinantes e extraordinários. Elas possuem patas extremamente aderentes (uma das quais está mostrada na terceira fotografia), que se grudam praticamente a qualquer superfície. Essa característica torna possível a esses animais subirem rapidamente por paredes verticais e se deslocarem ao longo do lado de baixo de superfícies horizontais. De fato, uma lagartixa pode suportar a massa do seu corpo com um único dedo! O segredo para essa habilidade marcante é a presença de

um número extremamente grande de pelos microscopicamente pequenos em cada uma das plantas dos seus dedos. Quando esses pelos entram em contato com uma superfície, são estabelecidas pequenas forças de atração (ou seja, forças de van der Waals) entre as moléculas dos pelos e as moléculas da superfície. O fato de esses pelos serem tão pequenos e tão numerosos explica o porquê de as lagartixas se grudarem tão fortemente às superfícies. Para soltar sua pegada, a lagartixa simplesmente dobra seus dedos, deslocando os pelos da superfície.

Usando seu conhecimento desse mecanismo de adesão, os cientistas desenvolveram vários adesivos sintéticos ultrafortes. Um desses é uma fita adesiva (mostrada na segunda fotografia), que é uma ferramenta especialmente promissora para uso em procedimentos cirúrgicos como alternativa às suturas e aos grampos para fechar ferimentos e incisões. Esse material retém sua natureza adesiva em ambientes molhados, é biodegradável e não libera substâncias tóxicas ao se dissolver durante o processo de recuperação. As características microscópicas dessa fita adesiva estão mostradas na fotografia de cima.

Cortesia de Jeffrey Karp, Robert Langer e Alex Galakatos



Paul D. Stewart/Science Source



Barbara Peacock/Photodisc/Getty Images, Inc.



POR QUE ESTUDAR A Estrutura Atômica e as Ligações Interatômicas?

Uma razão importante para obter uma compreensão das ligações interatômicas nos sólidos deve-se ao fato de que, em alguns casos, o tipo de ligação nos permite explicar as propriedades de um material. Por exemplo, vamos considerar o carbono, que pode existir tanto na forma de grafita quanto na forma de diamante. Enquanto a grafita é um material relativamente macio e, ao toque, dá a sensação de "graxa", o diamante é um dos materiais

conhecidos como mais duros da natureza. Além disso, as propriedades elétricas do diamante e da grafita são diferentes: o diamante é um mau condutor de eletricidade, enquanto a grafita é um condutor razoavelmente bom. Essas disparidades nas propriedades são atribuídas diretamente a um tipo de ligação interatômica encontrado na grafita e que não existe no diamante (veja a Seção 12.4).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Identificar os dois modelos atômicos citados e as diferenças que existem entre eles.
2. Descrever o importante princípio quântico-mecânico que está relacionado com as energias dos elétrons.
3. (a) Representar de forma esquemática as energias de atração, repulsão e resultante *versus* a separação interatômica para dois átomos ou íons.
- (b) Identificar nesse diagrama a separação de equilíbrio e a energia de ligação.
4. (a) Descrever de forma sucinta as ligações iônica, covalente, metálica, de hidrogênio e de van der Waals.
- (b) Identificar quais materiais exibem cada um desses tipos de ligação.

2.1 INTRODUÇÃO

Algumas das propriedades importantes dos materiais sólidos dependem dos arranjos geométricos dos átomos e também das interações que existem entre os seus átomos ou moléculas constituintes. Este capítulo, com o objetivo de preparar o leitor para discussões subsequentes, aborda vários conceitos fundamentais e importantes — quais sejam: estrutura atômica, configurações eletrônicas nos átomos e a tabela periódica, e os vários tipos de ligações interatômicas primárias e secundárias que mantêm unidos os átomos que compõem um sólido. Esses tópicos são revistos resumidamente, considerando que parte desse material seja familiar ao leitor.

Estrutura Atômica

2.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Cada átomo consiste em um núcleo muito pequeno, composto por prótons e nêutrons, e está envolto por elétrons em movimento.¹ Tanto os elétrons quanto os prótons possuem cargas elétricas, cuja magnitude é de $1,602 \times 10^{-19}$ C. A carga dos elétrons possui sinal negativo, enquanto a carga dos prótons possui sinal positivo; os nêutrons são eletricamente neutros. As massas dessas partículas subatômicas são extremamente pequenas; os prótons e nêutrons possuem aproximadamente a mesma massa, de $1,67 \times 10^{-27}$ kg, que é significativamente maior que a massa de um elétron, de $9,11 \times 10^{-31}$ kg.

número atômico (Z)

Cada elemento químico é caracterizado pelo número de prótons no seu núcleo, ou seu **número atômico (Z)**.² Para um átomo eletricamente neutro ou completo, o número atômico também é igual ao número de elétrons. Esse número atômico varia em unidades inteiras entre 1, para o hidrogênio, e 92, para o urânio, que é o elemento com o maior número atômico entre os que ocorrem naturalmente.

isótopo

A *massa atômica (A)* de um átomo específico pode ser expressa como a soma das massas dos prótons e dos nêutrons no interior do seu núcleo. Embora o número de prótons seja o mesmo para todos os átomos de um dado elemento, o número de nêutrons (*N*) pode ser variável. Dessa forma, os átomos de alguns elementos possuem duas ou mais massas atômicas diferentes. Esses átomos são chamados de **isótopos**. O **peso atômico** de um elemento corresponde à média ponderada das massas atômicas dos isótopos do átomo que ocorrem naturalmente.³ A **unidade de massa atômica (uma)** pode ser usada para calcular o peso atômico. Foi estabelecida uma escala em que 1 uma foi definida como

peso atômico

unidade de massa atômica (uma)

¹Os prótons, nêutrons e elétrons são compostos por outras partículas subatômicas, tais como quarks, neutrinos e bósons. No entanto, essa discussão está relacionada apenas com os prótons, nêutrons e elétrons.

²Os termos que aparecem em **negrito** estão definidos no Glossário, que é apresentado após o Apêndice E.

³A expressão *massa atômica* é realmente mais precisa que *peso atômico*, uma vez que, nesse contexto, estamos lidando com massas e não com pesos. Entretanto, peso atômico é, por convenção, a terminologia preferida, e será utilizada ao longo deste livro. O leitor deve observar que *não* é necessário dividir o peso molecular pela constante gravitacional.

o equivalente a 1/12 da massa atômica do isótopo mais comum do carbono, o carbono 12 (^{12}C) ($A = 12,00000$). Dentro desse contexto, as massas de prótons e nêutrons são ligeiramente maiores que a unidade, e

$$A \cong Z + N \quad (2.1)$$

mol

O peso atômico de um elemento ou o peso molecular de um composto pode ser especificado em termos de uma por átomo (molécula) ou de massa por mol de material. Em um **mol** de uma substância existem $6,022 \times 10^{23}$ (número de Avogadro) átomos ou moléculas. Esses dois conceitos de peso atômico estão relacionados pela seguinte equação:

$$1 \text{ uma/átomo (ou molécula)} = 1 \text{ g/mol}$$

Por exemplo, o peso atômico do ferro é de 55,85 uma/átomo, ou 55,85 g/mol. Algumas vezes o uso de uma/átomo ou molécula é conveniente; em outras ocasiões, gramas (ou quilogramas)/mol é preferível. Essa última forma é a usada neste livro.

PROBLEMA-EXEMPLO 2.1

Cálculo do Peso Atômico Médio para o Cério

O cério possui quatro isótopos de ocorrência natural: 0,185% de ^{136}Ce , com um peso atômico de 135,907 uma; 0,251% de ^{138}Ce , com um peso atômico de 137,906 uma; 88,450% de ^{140}Ce , com um peso atômico de 139,905 uma; e 11,114% de ^{142}Ce , com um peso atômico de 141,909 uma. Calcule o peso atômico médio do Ce.

Solução

O peso atômico médio de um elemento hipotético M, \bar{A}_M , é calculado pela adição ponderada dos pesos atômicos de todos os seus isótopos segundo sua fração de ocorrência; isto é,

$$\bar{A}_M = \sum_i f_{iM} A_{iM} \quad (2.2)$$

Nessa expressão, f_{iM} é a fração de ocorrência do isótopo i para o elemento M (isto é, a porcentagem de ocorrência dividida por 100), enquanto A_{iM} é o peso atômico do isótopo.

Para o cério, a Equação 2.2 assume a forma

$$\bar{A}_{\text{Ce}} = f_{^{136}\text{Ce}} A_{^{136}\text{Ce}} + f_{^{138}\text{Ce}} A_{^{138}\text{Ce}} + f_{^{140}\text{Ce}} A_{^{140}\text{Ce}} + f_{^{142}\text{Ce}} A_{^{142}\text{Ce}}$$

Incorporando os valores fornecidos no enunciado do problema para os vários parâmetros, obtém-se

$$\begin{aligned} \bar{A}_{\text{Ce}} &= \left(\frac{0,185\%}{100} \right) (135,907 \text{ uma}) + \left(\frac{0,251\%}{100} \right) (137,906 \text{ uma}) + \left(\frac{88,450\%}{100} \right) (139,905 \text{ uma}) \\ &\quad + \left(\frac{11,114\%}{100} \right) (141,909 \text{ uma}) \\ &= (0,00185)(135,907 \text{ uma}) + (0,00251)(137,906 \text{ uma}) + (0,8845)(139,905 \text{ uma}) \\ &\quad + (0,11114)(141,909 \text{ uma}) \\ &= 140,115 \text{ uma} \end{aligned}$$



Verificação de Conceitos 2.1 Por que, em geral, os pesos atômicos dos elementos não são números inteiros? Cite duas razões.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

2.3 ELÉTRONS NOS ÁTOMOS

Modelos Atômicos

mecânica quântica

Durante a última parte do século XIX foi observado que muitos dos fenômenos que envolviam os elétrons nos sólidos não podiam ser explicados em termos da mecânica clássica. O que se seguiu foi o estabelecimento de um conjunto de princípios e leis que regem os sistemas das entidades atômicas e subatômicas, que veio a ser conhecido como **mecânica quântica**. Uma compreensão do comportamento dos elétrons nos átomos e nos sólidos cristalinos envolve necessariamente a discussão de conceitos quântico-mecânicos. Contudo, uma exploração detalhada desses princípios está além do escopo deste livro, e apenas um tratamento muito superficial e simplificado será dado aqui.

modelo atômico de Bohr

Um dos primeiros precursores da mecânica quântica foi o simplificado **modelo atômico de Bohr**, no qual se considera que os elétrons circulam ao redor do núcleo atômico em orbitais discretos, e a posição de qualquer elétron particular está mais ou menos bem definida em termos do seu orbital. Esse modelo do átomo está representado na Figura 2.1.

Outro importante princípio quântico-mecânico estipula que as energias dos elétrons são *quantizadas*; isto é, aos elétrons só são permitidos valores de energia específicos. A energia de um elétron pode mudar, mas para fazê-lo o elétron deve realizar um salto quântico para um estado de energia permitido mais elevado (com a absorção de energia) ou para um estado de energia permitido mais baixo (com a emissão de energia). Com frequência, torna-se conveniente pensar nessas energias eletrônicas permitidas como estando associadas a *níveis* ou *estados de energia*. Esses estados não variam de uma forma contínua com a energia; isto é, os estados adjacentes estão separados por quantidades de energias finitas. Por exemplo, os estados permitidos para o átomo de hidrogênio pelo modelo de Bohr estão representados na Figura 2.2a. Essas energias são consideradas como negativas, enquanto o zero de referência é o elétron sem nenhuma ligação, ou elétron livre. Obviamente, o único elétron que está associado ao átomo de hidrogênio preencherá apenas um desses estados.

Dessa forma, o modelo de Bohr representa uma tentativa precoce de descrever os elétrons nos átomos, em termos tanto da posição (orbitais eletrônicos) quanto da energia (níveis de energia quantizados).

modelo mecânico-ondulatório

Eventualmente, esse modelo de Bohr foi considerado como possuindo algumas limitações significativas, em razão de sua incapacidade em explicar diversos fenômenos que envolvem elétrons. Obteve-se uma solução com um **modelo mecânico-ondulatório**, em que o elétron é visto com características tanto de uma onda como de uma partícula. Com esse modelo, um elétron não é mais tratado como uma partícula que se move em um orbital discreto; em lugar disso, a posição do elétron é analisada como a probabilidade de um elétron estar em vários locais ao redor do núcleo. Em outras palavras, a posição é descrita por uma distribuição de probabilidades, ou uma nuvem eletrônica. A Figura 2.3 compara os modelos de Bohr e mecânico-ondulatório para o átomo de hidrogênio. Ambos os modelos são usados ao longo deste livro; a escolha de um ou de outro modelo depende de qual deles permite uma explicação mais simples.

Números Quânticos

números quânticos

Usando a mecânica ondulatória, cada elétron em um átomo é caracterizado por quatro parâmetros conhecidos como **números quânticos**. O tamanho, a forma e a orientação espacial da densidade de probabilidade de um elétron são especificados por três desses números quânticos. Além disso, os níveis energéticos de Bohr se separam em subcamadas eletrônicas, e os números quânticos definem o número de estados em cada subcamada. As camadas são especificadas por um *número quântico*

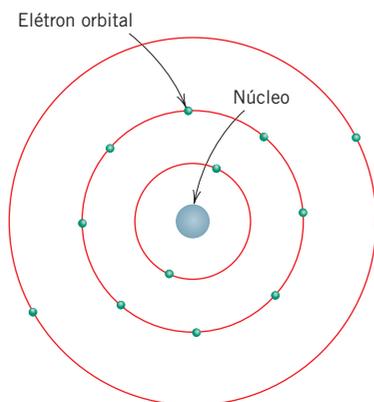
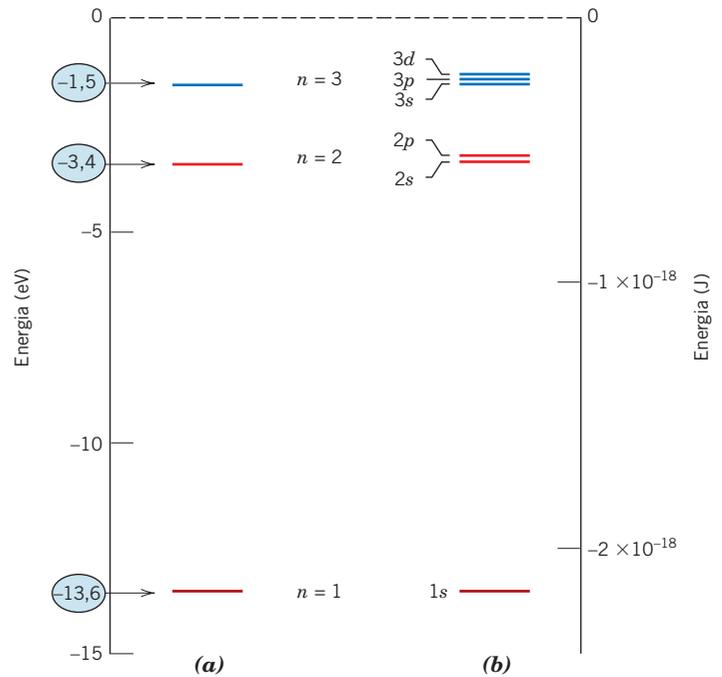


Figura 2.1 Representação esquemática do átomo de Bohr.

Figura 2.2 (a) Os três primeiros estados de energia eletrônicos para o átomo de hidrogênio pelo modelo de Bohr. (b) Estados de energia eletrônicos para as três primeiras camadas do átomo de hidrogênio segundo o modelo mecânico-ondulatório.

(Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 10. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)



principal, n , que pode assumir valores inteiros a partir da unidade; algumas vezes essas camadas são designadas pelas letras K, L, M, N, O , e assim por diante, que correspondem, respectivamente, a $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, como indicado na Tabela 2.1. Deve ser observado, ainda, que esse número quântico, e somente ele, se associa também ao modelo de Bohr. Esse número quântico está relacionado com o tamanho de um orbital eletrônico (ou com sua distância média até o núcleo).

O segundo número quântico (ou *azimutal*), l , define a subcamada. Os valores de l estão restritos pela magnitude de n e podem assumir valores inteiros que variam entre $l = 0$ e $l = (n - 1)$. Cada subcamada é designada por uma letra minúscula — um s, p, d ou f —, que está relacionada com os valores de l da seguinte maneira:

Valor de l	Designação de Letra
0	s
1	p
2	d
3	f

Tabela 2.1 Resumo das Relações entre os Números Quânticos n, l, m_l e os Números de Orbitais e Elétron

Valor de n	Valor de l	Valores de m_l	Subcamada	Número de Orbitais	Número de Elétrons
1	0	0	1s	1	2
2	0	0	2s	1	2
	1	-1, 0, +1	2p	3	6
3	0	0	3s	1	2
	1	-1, 0, +1	3p	3	6
	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5	10
4	0	0	4s	1	2
	1	-1, 0, +1	4p	3	6
	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5	10
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7	14

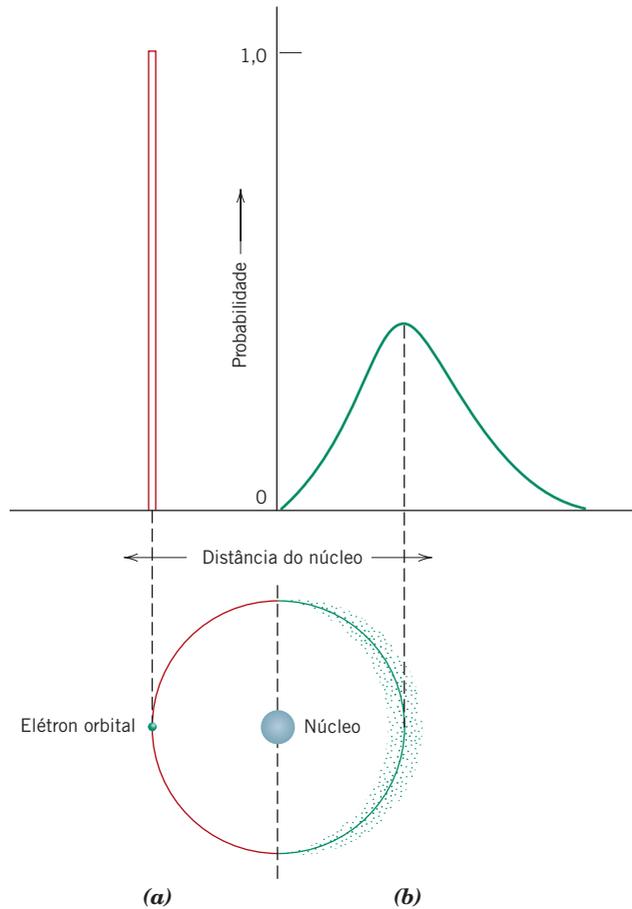


Figura 2.3 Comparação entre os modelos atômicos de (a) Bohr e (b) mecânico-ondulatório em termos da distribuição eletrônica. (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edição, p. 4. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Adicionalmente, as formas dos orbitais eletrônicos dependem de l . Por exemplo, os orbitais s são esféricos e estão centrados ao redor do núcleo (Figura 2.4). Existem três orbitais para uma subcamada p (como será explicado a seguir); cada um deles possui uma superfície nodal na forma de um haltere (Figura 2.5). Os eixos para esses três orbitais estão mutuamente perpendiculares entre si, como aqueles em um sistema de coordenadas x - y - z ; dessa forma, é conveniente identificar esses orbitais como p_x , p_y e p_z (veja a Figura 2.5). As configurações dos orbitais para as subcamadas d são muito mais complexas e não serão discutidas neste texto.

O número de orbitais eletrônicos para cada subcamada é determinado pelo terceiro número quântico (ou magnético), m_l ; m_l pode assumir valores inteiros entre $-l$ e $+l$, incluindo 0. Quando $l = 0$, m_l pode ter apenas um valor de 0, pois $+0$ e -0 são os mesmos. Isso corresponde a uma subcamada s , que pode ter apenas um orbital. Além disso, para $l = 1$, m_l pode assumir os valores de -1 , 0, e $+1$, e são possíveis três orbitais p . De maneira semelhante, pode-se mostrar que as subcamadas d têm cinco orbitais, e as subcamadas f têm sete. Na ausência de um campo magnético externo, todos os orbitais dentro de cada subcamada são idênticos em termos de energia. Contudo, quando se aplica um campo magnético, esses estados das subcamadas se dividem, e cada orbital assume uma energia ligeiramente diferente. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos valores e das relações entre os números quânticos n , l e m_l .

Associado a cada elétron há um *momento de spin* (momento de rotação), que deve estar orientado para cima ou para baixo. O quarto número quântico, m_s , está relacionado com esse momento de *spin*, para o qual existem dois valores possíveis: $+1/2$ (para o *spin* para cima) e $-1/2$ (para o *spin* para baixo).

Dessa forma, o modelo de Bohr foi subsequentemente refinado pela mecânica ondulatória, em que a introdução de três novos números quânticos dá origem a subcamadas eletrônicas dentro de cada camada. Uma comparação desses dois modelos com base nesse aspecto está ilustrada para o átomo de hidrogênio nas Figuras 2.2a e 2.2b.

Um diagrama completo de níveis energéticos para as diversas camadas e subcamadas usando o modelo mecânico-ondulatório é mostrado na Figura 2.6. Várias características do diagrama são dignas de comentário. Em primeiro lugar, quanto menor o número quântico principal, menor o nível energético; por exemplo, a energia de um estado $1s$ é menor que a de um estado $2s$, que por sua vez é menor que

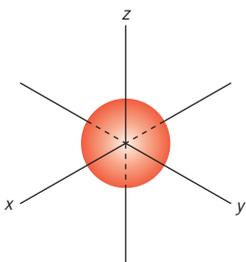
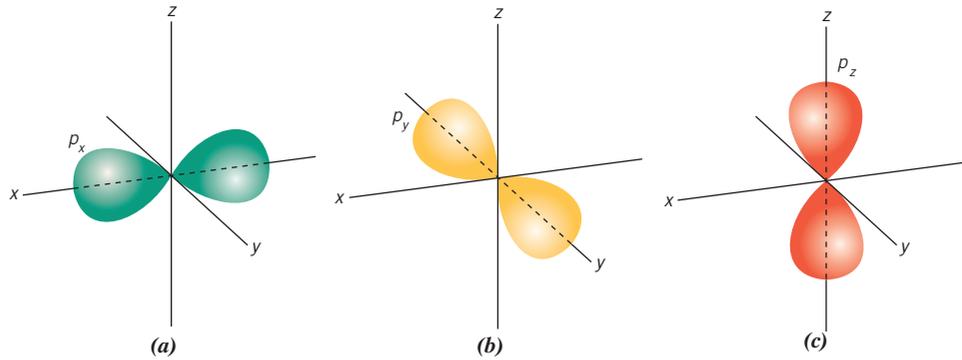


Figura 2.4 Forma esférica de um orbital eletrônico s .

Figura 2.5
Orientações e formas de orbitais eletrônicos (a) p_x , (b) p_y , e (c) p_z .



a de um estado $3s$. Em segundo lugar, dentro de cada camada a energia de uma subcamada aumenta com o valor do número quântico l . Por exemplo, a energia de um estado $3d$ é maior que a de um estado $3p$, que por sua vez é maior que a de um estado $3s$. Finalmente, podem existir superposições da energia de um estado em uma camada com os estados em uma camada adjacente. Isso é especialmente verdadeiro para os estados d e f ; por exemplo, a energia de um estado $3d$ é geralmente maior que a de um estado $4s$.

Configurações Eletrônicas

estado eletrônico

princípio da exclusão de Pauli

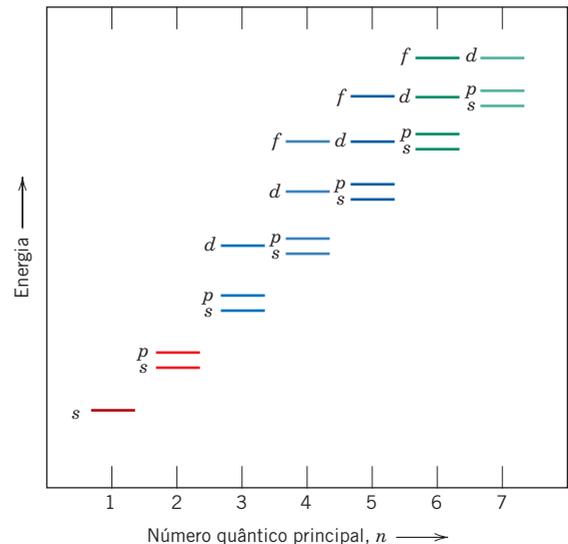
A discussão anterior tratou principalmente dos **estados eletrônicos** — valores de energia que são permitidos para os elétrons. Para determinar a maneira segundo a qual esses estados são preenchidos com os elétrons, fazemos uso do **princípio da exclusão de Pauli**, que é outro conceito quântico-mecânico. Esse princípio estipula que cada estado eletrônico pode comportar um número máximo de dois elétrons, os quais devem possuir *spins* opostos. Assim, as subcamadas s , p , d e f podem acomodar, cada uma, um número total de 2, 6, 10 e 14 elétrons, respectivamente. A coluna da direita na Tabela 2.1 resume o número máximo de elétrons que podem ocupar cada orbital para as quatro primeiras camadas eletrônicas.

estado fundamental

configuração eletrônica

Obviamente, nem todos os estados eletrônicos possíveis em um átomo estão preenchidos com elétrons. Para a maioria dos átomos, os elétrons preenchem os estados energéticos mais baixos possíveis nas camadas e subcamadas eletrônicas, dois elétrons (que têm *spins* opostos) por estado. A estrutura energética para um átomo de sódio está representada esquematicamente na Figura 2.7. Quando todos os elétrons ocupam as menores energias possíveis de acordo com as restrições anteriores, um átomo é dito estar no seu **estado fundamental**. Contudo, são possíveis transições eletrônicas para estados de maior energia, como será discutido nos Capítulos 18 e 21. A **configuração eletrônica** ou estrutura de um átomo representa a maneira segundo a qual esses estados são ocupados. Na notação

Figura 2.6 Representação esquemática das energias relativas dos elétrons para as várias camadas e subcamadas.
(De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



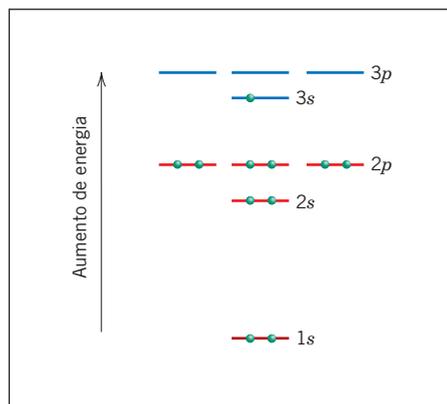


Figura 2.7 Representação esquemática dos estados de energia preenchidos e do menor estado de energia não preenchido para um átomo de sódio.

convencional, o número de elétrons em cada subcamada é indicado por um índice sobrescrito após a designação da camada e da subcamada. Por exemplo, as configurações eletrônicas para hidrogênio, hélio e sódio são, respectivamente, $1s^1$, $1s^2$ e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. As configurações eletrônicas para alguns dos elementos mais comuns estão listadas na Tabela 2.2.

elétron de valência

Neste ponto são necessários alguns comentários em relação a essas configurações eletrônicas. Em primeiro lugar, os **elétrons de valência** são aqueles que ocupam a camada mais externa. Esses elétrons são extremamente importantes; como será visto, eles participam da ligação entre os átomos para formar agregados atômicos e moleculares. Além disso, muitas das propriedades físicas e químicas dos sólidos estão baseadas nesses elétrons de valência.

Adicionalmente, alguns átomos têm aquilo que é denominado *configurações eletrônicas estáveis*; isto é, os estados na camada eletrônica mais externa, ou de valência, estão completamente preenchidos. Em geral, isso corresponde somente à ocupação dos estados *s* e *p* da camada eletrônica mais externa por um total de oito elétrons, como no neônio, no argônio e no criptônio; uma exceção é o hélio, que contém apenas dois elétrons $1s$. Esses elementos (Ne, Ar, Kr e He) são os gases inertes, ou gases nobres, que são, na realidade, quimicamente não reativos. Alguns átomos dos elementos que possuem camadas de valência não totalmente preenchidas assumem configurações eletrônicas estáveis ganhando ou perdendo elétrons para formar íons carregados, ou partilhando elétrons com outros átomos. Essa é a base para algumas reações químicas e também para as ligações atômicas nos sólidos, como será explicado na Seção 2.6.



Verificação de Conceitos 2.2 Dê as configurações eletrônicas para os íons Fe^{3+} e S^{2-} .

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

2.4 A TABELA PERIÓDICA

tabela periódica

Todos os elementos foram classificados de acordo com suas configurações eletrônicas na **tabela periódica** (Figura 2.8). Na tabela, os elementos estão posicionados em ordem crescente de número atômico, em sete fileiras horizontais chamadas de *períodos*. O arranjo é tal que todos os elementos localizados em uma dada coluna ou grupo possuem estruturas semelhantes dos seus elétrons de valência, assim como propriedades químicas e físicas similares. Essas propriedades variam gradualmente ao se moverem horizontalmente ao longo de cada período e verticalmente para baixo em cada coluna.

Os elementos localizados no Grupo 0, o grupo mais à direita, são os *gases inertes*, que têm camadas eletrônicas preenchidas e configurações eletrônicas estáveis. Os elementos nos Grupos VIIA e VIA possuem, respectivamente, uma deficiência de um e de dois elétrons para terem estruturas estáveis. Os elementos do Grupo VIIA (F, Cl, Br, I e At) são algumas vezes chamados de *halogênios*. Os metais alcalinos e alcalinoterrosos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca etc.) são identificados como os Grupos IA e IIA, que possuem, respectivamente, um e dois elétrons em excesso em relação às estruturas estáveis. Os elementos nos três períodos mais longos, Grupos IIIB a IIB, são chamados de *metais de*

Tabela 2.2

Uma Listagem das Configurações Eletrônicas Esperadas para Alguns dos Elementos Comuns^a

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Número Atômico</i>	<i>Configuração Eletrônica</i>
Hidrogênio	H	1	1s ¹
Hélio	He	2	1s ²
Lítio	Li	3	1s ² 2s ¹
Berílio	Be	4	1s ² 2s ²
Boro	B	5	1s ² 2s ² 2p ¹
Carbono	C	6	1s ² 2s ² 2p ²
Nitrogênio	N	7	1s ² 2s ² 2p ³
Oxigênio	O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴
Flúor	F	9	1s ² 2s ² 2p ⁵
Neônio	Ne	10	1s ² 2s ² 2p ⁶
Sódio	Na	11	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹
Magnésio	Mg	12	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²
Alumínio	Al	13	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
Silício	Si	14	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²
Fósforo	P	15	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³
Enxofre	S	16	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴
Cloro	Cl	17	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵
Argônio	Ar	18	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶
Potássio	K	19	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹
Cálcio	Ca	20	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²
Escândio	Sc	21	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹ 4s ²
Titânio	Ti	22	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ² 4s ²
Vanádio	V	23	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²
Cromo	Cr	24	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ¹
Manganês	Mn	25	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ²
Ferro	Fe	26	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²
Cobalto	Co	27	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ²
Níquel	Ni	28	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ 4s ²
Cobre	Cu	29	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹
Zinco	Zn	30	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²
Gálio	Ga	31	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
Germânio	Ge	32	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Arsênio	As	33	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Selênio	Se	34	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Bromo	Br	35	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
Criptônio	Kr	36	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

^aQuando alguns elementos se ligam através de ligações covalentes, eles formam ligações híbridas *sp*. Isso é especialmente verdadeiro para C, Si e Ge.

transição e possuem estados eletrônicos *d* parcialmente preenchidos e, em alguns casos, um ou dois elétrons na próxima camada energética mais elevada. Os Grupos IIIA, IVA e VA (B, Si, Ge, As etc.) apresentam características intermediárias entre as dos metais e dos ametais em virtude das estruturas dos seus elétrons de valência.

Como pode ser observado a partir da tabela periódica, a maioria dos elementos enquadra-se realmente sob a classificação de metal. São algumas vezes chamados de elementos **eletropositivos**, indicando que são capazes de ceder seus poucos elétrons de valência para se tornarem íons carregados positivamente. Adicionalmente, os elementos que estão situados no lado direito da tabela são

eletropositivo

IA		IIA		III A - VIII - I B - IIB										0																																																																																																			
1 H 1,0080		3 Li 6,941	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180	11 Na 22,990	12 Mg 24,305	13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,87	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,41	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	Série das terras-raras		72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,2	76 Os 190,23	77 Ir 192,2	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	87 Fr (223)	88 Ra (226)	Série dos actinídeos		104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Figura 2.8 A tabela periódica dos elementos. Os números entre parênteses são os pesos atômicos dos isótopos mais estáveis ou mais comuns.

eletronegativo

eletronegativos, isto é, prontamente aceitam elétrons para formar íons carregados negativamente, ou algumas vezes compartilham elétrons com outros átomos. A Figura 2.9 exibe os valores de eletronegatividade atribuídos aos vários elementos distribuídos na tabela periódica. Como regra geral, a eletronegatividade aumenta ao se deslocar da esquerda para a direita e de baixo para cima. Os átomos apresentam maior tendência em aceitar elétrons se suas camadas mais externas estiverem quase totalmente preenchidas e se estiverem menos “protegidas” (isto é, mais próximas) do núcleo.

Além do comportamento químico, as propriedades físicas dos elementos também tendem a variar de forma sistemática com a posição na tabela periódica. Por exemplo, a maioria dos metais que se encontram no centro da tabela (Grupos IIIB a IIB) são relativamente bons condutores de eletricidade e calor; os não metais são normalmente isolantes elétricos e térmicos. Quanto ao comportamento mecânico, os elementos metálicos exibem graus variáveis de *ductilidade* — a capacidade de ser deformado plasticamente sem fraturar (por exemplo, a capacidade de ser laminado na forma de folhas finas). A maioria dos não metais é de gases ou líquidos ou, no estado sólido, é de natureza frágil. Além do mais, para os elementos pertencentes ao Grupo IVA [C (diamante), Si, Ge, Sn e Pb], a condutividade elétrica aumenta na medida em que se move para baixo ao longo dessa coluna. Os metais do Grupo VB (V, Nb e Ta) têm temperatura de fusão muito alta, que aumenta ao se descer ao longo dessa coluna.

Deve-se observar que nem sempre existe essa consistência em variações de propriedades dentro da tabela periódica. As propriedades físicas variam de maneira mais ou menos regular; entretanto, existem algumas mudanças um tanto quanto abruptas quando se move ao longo de um período ou de um grupo.

Ligação Atômica nos Sólidos

2.5 FORÇAS E ENERGIAS DE LIGAÇÃO

A compreensão de muitas das propriedades físicas dos materiais torna-se aprimorada a partir do conhecimento das forças interatômicas que unem os átomos uns aos outros. Possivelmente, os princípios das ligações atômicas são mais bem ilustrados considerando-se como dois átomos isolados interagem conforme se aproximam um do outro a partir de uma distância de separação infinita. A grandes distâncias, as interações são desprezíveis, pois os átomos estão muito distantes para se influenciar; no entanto, em

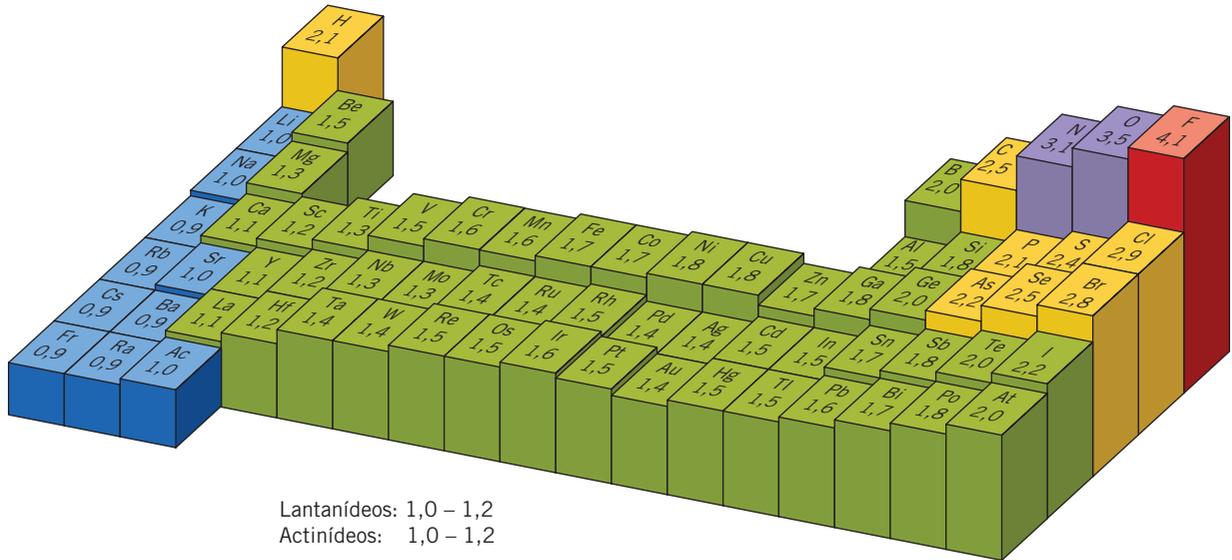
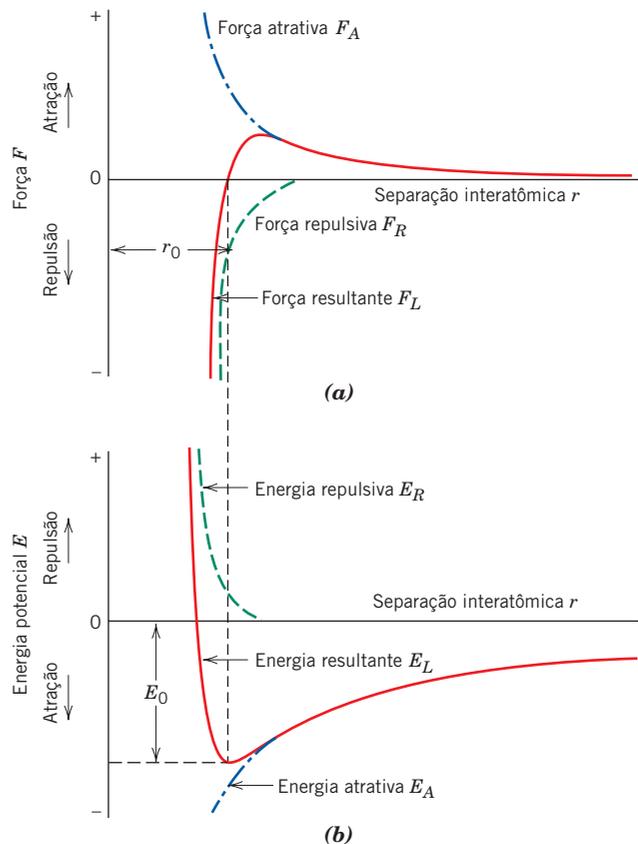


Figura 2.9 Os valores de eletronegatividade para os elementos.

(De J. E. Brady and F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4th edition. This material is reproduced with permission of John Wiley & Sons, Inc.)

pequenas distâncias de separação, cada átomo exerce forças sobre o outro. Essas forças são de dois tipos, atrativa (F_A) e repulsiva (F_R), e a magnitude de cada uma depende da distância de separação ou interatômica (r); a Figura 2.10a é um diagrama esquemático de F_A e F_R em função de r . A origem de uma força atrativa F_A depende do tipo particular de ligação que existe entre os dois átomos, como será discutido em breve. As forças repulsivas surgem de interações entre as nuvens eletrônicas carregadas negativamente dos dois átomos e são importantes apenas para pequenos valores de r , na medida em que as camadas eletrônicas mais externas dos dois átomos começam a se sobrepor (Figura 2.10a).

Figura 2.10 (a) A dependência das forças repulsiva, atrativa e resultante em relação à separação interatômica para dois átomos isolados. (b) A dependência das energias potencial repulsiva, atrativa e resultante em relação à separação interatômica para dois átomos isolados.



A força resultante ou líquida F_L entre os dois átomos é simplesmente a soma das componentes de atração e de repulsão; isto é,

$$F_L = F_A + F_R \quad (2.3)$$

que também é uma função da separação interatômica, como também está representado na Figura 2.10a. Quando F_A e F_R são iguais em magnitude, mas com sinais opostos, ou seja, quando se contrabalançam, não há força resultante; isto é,

$$F_A + F_R = 0 \quad (2.4)$$

e existe um estado de equilíbrio. Os centros dos dois átomos permanecerão separados pela distância de equilíbrio r_0 , como indicado na Figura 2.10a. Para muitos átomos, r_0 é de aproximadamente 0,3 nm. Uma vez nessa posição, qualquer tentativa em mover os dois átomos para separá-los será contrabalançada pela força atrativa, enquanto uma tentativa de aproximar os átomos sofrerá a resistência de uma crescente força repulsiva.

Algumas vezes é mais conveniente trabalhar com as energias potenciais entre dois átomos, em lugar das forças entre eles. Matematicamente, a energia (E) e a força (F) estão relacionadas por

Relação força-
energia potencial
para dois átomos

$$E = \int F dr \quad (2.5a)$$

E, para sistemas atômicos,

$$E_L = \int_r^\infty F_L dr \quad (2.6)$$

$$= \int_r^\infty F_A dr + \int_r^\infty F_R dr \quad (2.7)$$

$$= E_A + E_R \quad (2.8a)$$

em que E_L , E_A e E_R são, respectivamente, as energias resultante, atrativa e repulsiva para dois átomos isolados e adjacentes.⁴

energia de ligação

A Figura 2.10b mostra as energias potenciais atrativa, repulsiva e resultante em função da separação interatômica para dois átomos. A partir da Equação 2.8a, a curva da energia resultante é a soma das curvas para as energias atrativa e repulsiva. O mínimo na curva da energia resultante corresponde à distância de equilíbrio, r_0 . Adicionalmente, a **energia de ligação** para esses dois átomos, E_0 , corresponde à energia nesse ponto de mínimo (também mostrado na Figura 2.10b); ela representa a energia que seria necessária para separar esses dois átomos até uma distância de separação infinita.

Embora o tratamento anterior suponha uma situação ideal envolvendo apenas dois átomos, uma condição semelhante, porém mais complexa, existe para os materiais sólidos, uma vez que devem ser consideradas as interações de força e de energia entre muitos átomos. Não obstante, uma energia de ligação, análoga a E_0 acima, pode ser associada a cada átomo. A magnitude dessa energia de ligação e a forma da curva da energia em função da separação interatômica variam de material para material, e ambas dependem do tipo da ligação atômica. Além disso, inúmeras propriedades dos materiais dependem do valor de E_0 , da forma da curva e do tipo da ligação. Por exemplo, materiais que possuem grandes energias de ligação em geral também possuem temperaturas de fusão elevadas; à temperatura ambiente,

⁴A força na Equação 2.5a também pode ser expressa como

$$F = \frac{dE}{dr} \quad (2.5b)$$

De maneira semelhante, o equivalente à Equação 2.8a para a força é o seguinte:

$$F_L = F_A + F_R \quad (2.3)$$

$$= \frac{dE_A}{dr} + \frac{dE_R}{dr} \quad (2.8b)$$

a formação de substâncias sólidas é favorecida por energias de ligação elevadas, enquanto o estado gasoso é favorecido por pequenas energias de ligação; os líquidos prevalecem quando as energias de ligação possuem magnitude intermediária. Ademais, como será discutido na Seção 6.3, a rigidez mecânica (ou módulo de elasticidade) de um material depende da forma da sua curva de força *versus* separação interatômica (Figura 6.7). Para um material relativamente rígido, a inclinação da curva na posição $r = r_0$ será bastante íngreme; as inclinações são menos íngremes para materiais mais flexíveis. Além disso, o quanto um material se expande durante o aquecimento ou se contrai no resfriamento (isto é, seu coeficiente linear de expansão térmica) está relacionado com a forma da sua curva de E *versus* r (veja a Seção 19.3). Um “vale” profundo e estreito, que ocorre tipicamente para os materiais que têm energias de ligação elevadas, está relacionado normalmente com um baixo coeficiente de expansão térmica e com alterações dimensionais relativamente pequenas em resposta a mudanças na temperatura.

ligação primária

Três tipos diferentes de **ligações primárias** ou ligações químicas são encontrados nos sólidos: iônica, covalente e metálica. Para cada tipo, a ligação envolve necessariamente os elétrons de valência; além disso, a natureza da ligação depende das estruturas eletrônicas dos átomos constituintes. Em geral, cada um desses três tipos de ligação origina-se da tendência de os átomos adquirirem estruturas eletrônicas estáveis, como aquelas dos gases inertes, mediante o preenchimento completo da camada eletrônica mais externa.

Também são encontradas forças e energias secundárias, ou físicas, em muitos materiais sólidos; elas são mais fracas que as primárias, mas ainda assim influenciam as propriedades físicas de alguns materiais. As seções a seguir explicam os vários tipos de ligações interatômicas primárias e secundárias.

2.6 LIGAÇÕES INTERATÔMICAS PRIMÁRIAS

Ligação Iônica

ligação iônica

Talvez a **ligação iônica** seja a mais fácil de ser descrita e visualizada. Ela é encontrada sempre nos compostos cuja composição envolve tanto elementos metálicos quanto não metálicos, ou seja, elementos que estão localizados nas extremidades horizontais da tabela periódica. Os átomos de um elemento metálico perdem com facilidade seus elétrons de valência para os átomos de elementos não metálicos. Nesse processo, todos os átomos adquirem configurações estáveis ou de gás inerte (isto é, camadas orbitais completamente preenchidas) e, ainda, uma carga elétrica; isto é, eles se tornam íons. O cloreto de sódio (NaCl) é o material iônico clássico. Um átomo de sódio pode assumir a estrutura eletrônica do neônio (resultando em uma carga positiva unitária e uma redução no tamanho) pela transferência do seu único elétron de valência $3s$ para um átomo de cloro (Figura 2.11a). Após essa transferência, o íon cloro adquire uma carga resultante negativa e uma configuração eletrônica idêntica àquela do argônio; ele também é maior do que o átomo de cloro. A ligação iônica está ilustrada esquematicamente na Figura 2.11b.

força de Coulomb

As forças de ligação atrativas são **de Coulomb**; isto é, os íons positivos e negativos, em virtude de suas cargas elétricas resultantes, atraem-se uns aos outros. Para dois íons isolados, a energia atrativa, E_A , é uma função da distância interatômica, de acordo com

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (2.9)$$

Relação entre a energia atrativa e a separação interatômica

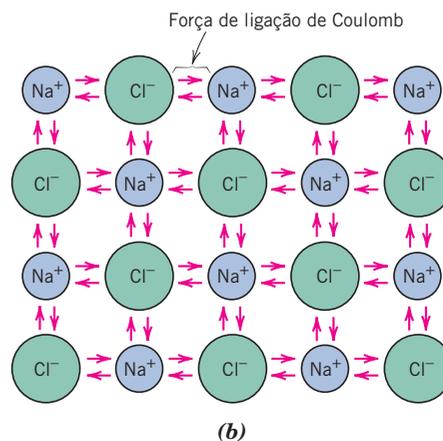
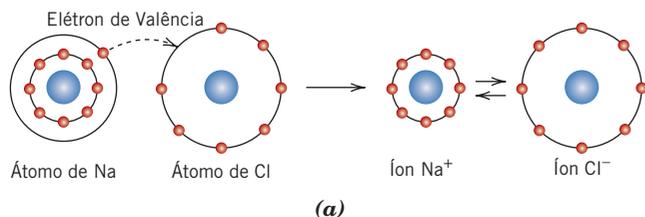


Figura 2.11 Representação esquemática (a) da formação de íons Na^+ e Cl^- e (b) da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl).

Teoricamente, a constante A é igual a

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (|Z_1|e)(|Z_2|e) \quad (2.10)$$

Aqui ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), $|Z_1|$ e $|Z_2|$ são os valores absolutos das valências dos dois tipos de íons, e é a carga de um elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C). O valor de A na Equação 2.9 assume que a ligação entre os íons 1 e 2 é totalmente iônica (veja a Equação 2.16). Uma vez que as ligações na maioria desses materiais não é 100% iônica, o valor de A é determinado normalmente a partir de dados experimentais, em lugar de serem computados usando a Equação 2.10.

Uma equação análoga para a energia de repulsão é⁵

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (2.11)$$

Relação entre a energia repulsiva e a separação interatômica

Nessa expressão, B e n são constantes cujos valores dependem do sistema iônico particular. O valor de n é de aproximadamente 8.

A ligação iônica é denominada *não direcional*; isto é, a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor do íon. Como consequência, para que os materiais iônicos sejam estáveis, em um arranjo tridimensional, todos os íons positivos devem ter, como seus vizinhos mais próximos, íons carregados negativamente, e vice-versa. Alguns dos arranjos iônicos para esses materiais estão discutidos no Capítulo 12.

As energias de ligação, que variam geralmente entre 600 e 1500 kJ/mol, são relativamente grandes, o que se reflete em temperaturas de fusão elevadas.⁶ A Tabela 2.3 contém as energias de ligação

Tabela 2.3

Energias de Ligação e Temperaturas de Fusão para Várias Substâncias

Substância	Energia de Ligação (kJ/mol)	Temperatura de Fusão (°C)
	Iônica	
NaCl	640	801
LiF	850	848
MgO	1000	2800
CaF ₂	1548	1418
	Covalente	
Cl ₂	121	-102
Si	450	1410
InSb	523	942
C (diamante)	713	>3550
SiC	1230	2830
	Metálica	
Hg	62	-39
Al	330	660
Ag	285	962
W	850	3414
	van der Waals^a	
Ar	7,7	-189 (@ 69 kPa)
Kr	11,7	-158 (@ 73,2 kPa)
CH ₄	18	-182
Cl ₂	31	-101
	Hidrogênio^a	
HF	29	-83
NH ₃	35	-78
H ₂ O	51	0

^aOs valores para as ligações de van der Waals e de hidrogênio são das energias *entre* moléculas ou átomos (*intermolecular*), não entre átomos dentro de uma molécula (*intramolecular*).

⁵Na Equação 2.11, o valor da constante B também é ajustado usando dados experimentais.

⁶Algumas vezes as energias de ligação são expressas por átomo ou por íon. Sob essas circunstâncias, o elétron-volt (eV) é uma unidade de energia convenientemente pequena. Ela é, por definição, a energia concedida a um elétron quando ele se desloca através de um potencial elétrico de um volt. O equivalente em Joule a um elétron-volt é $1,602 \times 10^{-19}$ J = 1 eV.

e as temperaturas de fusão para vários materiais iônicos. As ligações interatômicas são representativas dos materiais cerâmicos, que são caracteristicamente duros e frágeis e, além disso, isolantes elétricos e térmicos. Como será discutido em capítulos subsequentes, essas propriedades são uma consequência direta das configurações eletrônicas e/ou da natureza da ligação iônica.

PROBLEMA-EXEMPLO 2.2

Cálculo das Forças Atrativa e Repulsiva entre Dois Íons

Os raios atômicos dos íons K^+ e Br^- são de 0,138 e 0,196 nm, respectivamente.

- (a) Usando as Equações 2.9 e 2.10, calcule a força de atração entre esses dois íons na sua separação interiônica de equilíbrio (isto é, quando os íons apenas se tocam um no outro).
 (b) Qual é a força de repulsão nessa mesma distância de separação?

Solução

- (a) A partir da Equação 2.5b, a força de atração entre dois íons é

$$F_A = \frac{dE_A}{dr}$$

Enquanto, de acordo com a Equação 2.9,

$$E_A = -\frac{A}{r}$$

Agora, tomando a derivada de E_A em relação a r , obtém-se a seguinte expressão para a força de atração F_A :

$$F_A = \frac{dE_A}{dr} = \frac{d\left(-\frac{A}{r}\right)}{dr} = -\left(-\frac{A}{r^2}\right) = \frac{A}{r^2} \quad (2.12)$$

A substituição nessa equação da expressão para A (Equação 2.10) fornece

$$F_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} (|Z_1|e)(|Z_2|e) \quad (2.13)$$

Incorporando nessa equação os valores para e e ϵ_0 , obtém-se

$$\begin{aligned} F_A &= \frac{1}{4\pi(8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(r^2)} [|Z_1|(1,602 \times 10^{-19} \text{ C})][|Z_2|(1,602 \times 10^{-19} \text{ C})] \\ &= \frac{(2,31 \times 10^{-28} \text{ N} \cdot \text{m}^2)(|Z_1|)(|Z_2|)}{r^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para este problema, r é tomado como a separação interiônica r_0 para o KBr, que é igual à soma dos raios iônicos do K^+ e do Br^- , uma vez que os íons se tocam um no outro; isto é,

$$\begin{aligned} r_0 &= r_{K^+} + r_{Br^-} \\ &= 0,138 \text{ nm} + 0,196 \text{ nm} \\ &= 0,334 \text{ nm} \\ &= 0,334 \text{ nm} \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Quando substituirmos esse valor para r na Equação 2.14, e tomamos o íon 1 como o K^+ e o íon 2 como o Br^- (ou seja, $Z_1 = +1$ e $Z_2 = -1$), então a força de atração é igual a

$$F_A = \frac{(2,31 \times 10^{-28} \text{ N} \cdot \text{m}^2)(+1)(-1)}{(0,334 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 2,07 \times 10^{-9} \text{ N}$$

- (b) Na distância de separação de equilíbrio, a soma das forças atrativa e repulsiva é zero, de acordo com a Equação 2.4. Isso significa que

$$F_R = -F_A = -(2,07 \times 10^{-9} \text{ N}) = -2,07 \times 10^{-9} \text{ N}$$

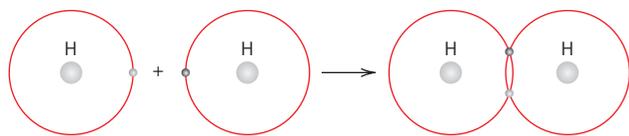


Figura 2.12 Representação esquemática da ligação covalente em uma molécula de hidrogênio (H_2).

ligação covalente

Ligação Covalente

Um segundo tipo de ligação, a **ligação covalente**, é encontrado em materiais cujos átomos têm pequenas diferenças em eletronegatividade, isto é, que estão localizados próximos um do outro na tabela periódica. Para esses materiais, as configurações eletrônicas estáveis são adquiridas pelo compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Dois átomos que estão ligados de maneira covalente vão contribuir, cada um, com pelo menos um elétron para a ligação, e os elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos. A ligação covalente está ilustrada esquematicamente na Figura 2.12 para uma molécula de hidrogênio (H_2). O átomo de hidrogênio possui um único elétron $1s$. Cada um dos átomos pode adquirir uma configuração eletrônica igual à do hélio (dois elétrons de valência $1s$) quando eles compartilham seus únicos elétrons (lado direito da Figura 2.12). Adicionalmente, existe uma superposição de orbitais eletrônicos na região entre os dois átomos da ligação. Além disso, a ligação covalente é *direcional*; isto é, ela ocorre entre átomos específicos e pode existir apenas na direção entre um átomo e o outro que participa do compartilhamento dos elétrons.

Muitas moléculas elementares de não metais (por exemplo, Cl_2 , F_2), assim como moléculas que contêm átomos diferentes, tais como CH_4 , H_2O , HNO_3 e HF , estão ligadas covalentemente.⁷ Além disso, esse tipo de ligação é encontrado em sólidos elementares, tais como o diamante (carbono), o silício e o germânio, assim como em outros compostos sólidos cuja composição inclui elementos localizados no lado direito da tabela periódica, tais como o arseneto de gálio ($GaAs$), o antimoneto de índio ($InSb$) e o carbeto de silício (SiC).

As ligações covalentes podem ser muito fortes, como no diamante, que é muito duro e que possui uma temperatura de fusão muito elevada, $>3550^\circ C$ ($6400^\circ F$), ou podem ser muito fracas, como no bismuto, que se funde em aproximadamente $270^\circ C$ ($518^\circ F$). As energias de ligação e as temperaturas de fusão de alguns poucos materiais ligados covalentemente estão apresentadas na Tabela 2.3. Uma vez que os elétrons que participam nas ligações covalentes estão firmemente presos aos átomos da ligação, a maioria dos materiais ligados covalentemente é composta por isolantes elétricos, ou, em alguns casos, por semicondutores. Os comportamentos mecânicos desses materiais variam de uma forma ampla: alguns são relativamente resistentes, outros são fracos; alguns falham de uma maneira frágil, enquanto outros experimentam quantidades significativas de deformação antes da falha. É difícil prever as propriedades mecânicas dos materiais ligados covalentemente com base nas características das ligações.

Hibridação da Ligação no Carbono

Com frequência está associado à ligação covalente do carbono (assim como de outras substâncias não metálicas) o fenômeno da *hibridação*, que é a mescla (ou combinação) de dois ou mais orbitais atômicos com o resultado de que existe uma maior sobreposição de orbitais durante a ligação. Por exemplo, considere a configuração eletrônica do carbono: $1s^2 2s^2 2p^2$. Em algumas circunstâncias, um dos elétrons no orbital $2s$ é promovido ao orbital $2p$ vazio (Figura 2.13a), o que dá origem a uma configuração $1s^2 2s^1 2p^3$ (Figura 2.13b). Adicionalmente, os orbitais $2s$ e $2p$ podem se mesclar para produzir quatro orbitais sp^3 que são equivalentes entre si, possuem *spins* paralelos, e são capazes de se ligar covalentemente com outros átomos. Essa mescla de orbitais é denominada *hibridação*, a qual leva à configuração eletrônica que está mostrada na Figura 2.13c; aqui, cada orbital sp^3 contém um elétron e, portanto, encontra-se preenchido pela metade.

A ligação de orbitais híbridos é de natureza direcional, isto é, cada uma se estende e sobrepõe o orbital de um átomo de ligação adjacente. Além disso, para o carbono, cada um dos seus quatro orbitais híbridos sp^3 está direcionado simetricamente do átomo de carbono para o vértice de um tetraedro, uma configuração que está representada esquematicamente na Figura 2.14; o ângulo entre cada conjunto de ligações adjacentes é de $109,5^\circ$.⁸ A ligação de orbitais híbridos sp^3 aos orbitais $1s$ de quatro átomos de hidrogênio, como em uma molécula de metano (CH_4), está mostrada na Figura 2.15.

⁷Para essas substâncias, as ligações *intramoleculares* (ligações entre os átomos em uma molécula) são covalentes. Como será observado na próxima seção, outros tipos de ligações podem operar entre as moléculas, as quais são denominadas *intermoleculares*.

⁸A ligação desse tipo (a quatro outros átomos) é, às vezes, denominada *ligação tetraédrica*.

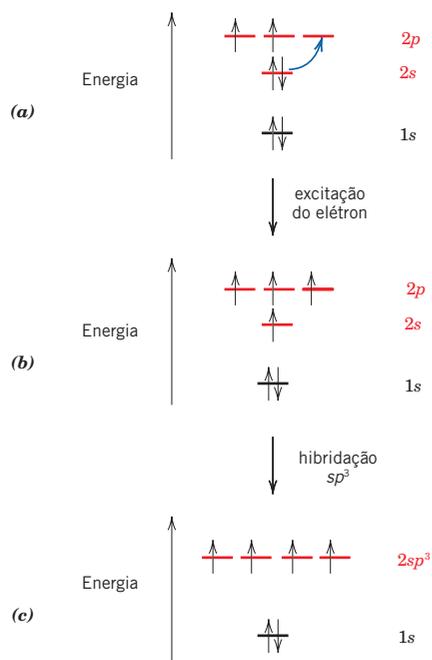


Figura 2.13 Diagrama esquemático que mostra a formação de orbitais híbridos sp^3 no carbono. (a) Excitação de um elétron $2s$ para um estado $2p$; (b) esse elétron excitado em um estado $2p$; (c) quatro orbitais $2sp^3$ que se formam pela mescla do único orbital $2s$ com os três orbitais $2p$.

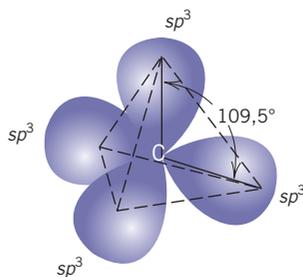


Figura 2.14 Diagrama esquemático mostrando quatro orbitais híbridos sp^3 que apontam para os cantos de um tetraedro; o ângulo entre orbitais é de $109,5^\circ$. (De J. E. Brady e F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4ª edição. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

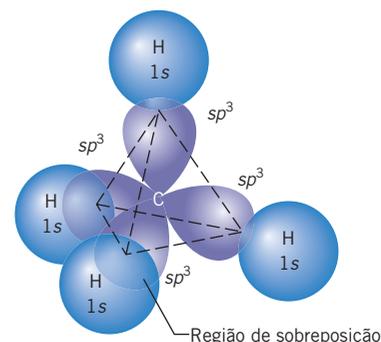


Figura 2.15 Diagrama esquemático que mostra as ligações dos orbitais híbridos sp^3 do carbono aos orbitais $1s$ de quatro átomos de hidrogênio em uma molécula de metano (CH_4). (De J. E. Brady e F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4ª edição. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

No diamante, os átomos de carbono estão ligados entre si por meio de híbridos covalentes sp^3 ; cada átomo está ligado a quatro outros átomos de carbono. A estrutura cristalina do diamante está mostrada na Figura 12.16. As ligações carbono-carbono no diamante são extremamente fortes, o que é responsável pela sua elevada temperatura de fusão e sua dureza ultra-alta (ele é o mais duro entre todos os materiais). Muitos materiais poliméricos são compostos por longas cadeias de átomos de carbono que estão ligados uns aos outros por meio de ligações tetraédricas sp^3 ; essas cadeias formam uma estrutura em zigue-zague (Figura 14.1b) por causa desse ângulo de $109,5^\circ$ entre as ligações.

É possível haver outros tipos de ligações híbridas para o carbono, assim como para outras substâncias. Um desses híbridos é o sp^2 , em que um orbital s e dois orbitais p estão hibridizados. Para atingir essa configuração, um orbital $2s$ mescla com dois dos três orbitais $2p$, enquanto o terceiro orbital p permanece sem hibridação; isso está mostrado na Figura 2.16. Aqui, $2p_z$ representa o orbital p não hibridizado.⁹ Três orbitais híbridos sp^2 pertencem a cada átomo de carbono, os quais se encontram sobre um mesmo plano, tal que o ângulo entre orbitais adjacentes é de 120° (Figura 2.17). As linhas traçadas de um orbital para outro formam um triângulo. Adicionalmente, o orbital não hibridizado $2p_z$ está orientado perpendicularmente ao plano que contém os híbridos sp^2 .

Essas ligações sp^2 são encontradas na grafita, outra forma de carbono, que possui uma estrutura e propriedades que são diferentes das apresentadas pelo diamante (conforme discutido na Seção 12.4). A grafita é composta por camadas paralelas de hexágonos que se interconectam. Os hexágonos se formam a partir de triângulos planares sp^2 que se ligam uns aos outros da maneira como está na Figura 2.18; um átomo de carbono está localizado em cada vértice. As ligações planares sp^2 são fortes. Em contraste, uma ligação interplanar fraca resulta das forças de van der Waals que envolvem os elétrons que se originam dos orbitais não hibridizados $2p_z$. A estrutura da grafita é mostrada na Figura 12.17.

⁹Esse orbital $2p_z$ tem a forma e a orientação do orbital p_z mostrado na Figura 2.5c. Além disso, os dois orbitais p encontrados no híbrido sp^2 correspondem aos orbitais p_x e p_y nessa mesma figura. Também, p_x , p_y e p_z são os três orbitais do híbrido sp^3 .

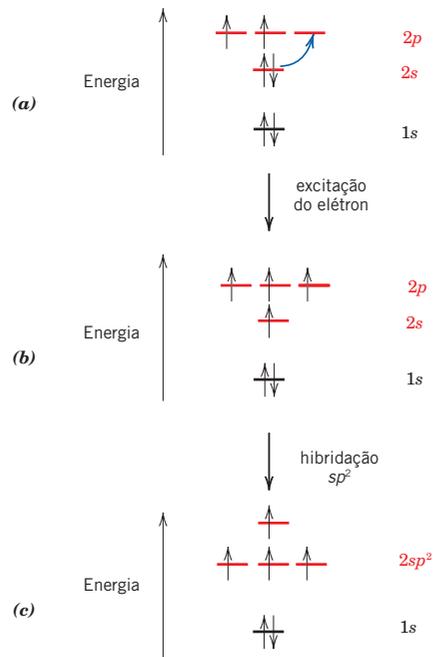


Figura 2.16 Diagrama esquemático que mostra a formação de orbitais híbridos sp^2 no carbono. (a) Excitação de um elétron $2s$ a um estado $2p$; (b) esse elétron promovido a um estado $2p$; (c) três orbitais $2sp^2$ que se formam pela mescla do único orbital $2s$ com dois orbitais $2p$. O orbital $2p_z$ permanece não hibridizado.

ligação metálica

Ligação Metálica

A **ligação metálica**, o último tipo de ligação primária, é encontrada nos metais e nas suas ligas. Foi proposto um modelo relativamente simples que muito se aproxima da configuração dessa ligação. Nesse modelo, os elétrons de valência não estão ligados a nenhum átomo em particular no sólido e estão mais ou menos livres para se movimentar ao longo de todo o metal. Eles podem ser considerados como pertencentes ao metal como um todo, ou como se formassem um “mar de elétrons” ou uma “nuvem de elétrons”. Os elétrons restantes, os que não são elétrons de valência, juntamente com os núcleos atômicos, formam o que é denominado *núcleos iônicos*, os quais possuem uma carga resultante positiva com magnitude equivalente à carga total dos elétrons de valência por átomo.

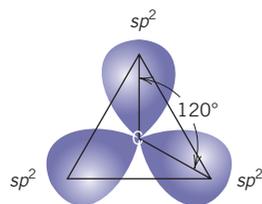


Figura 2.17 Diagrama esquemático mostrando três orbitais sp^2 que são coplanares e apontam para os cantos de um triângulo; o ângulo entre orbitais adjacentes é de 120° . (De J. E. Brady e F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4ª edição. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

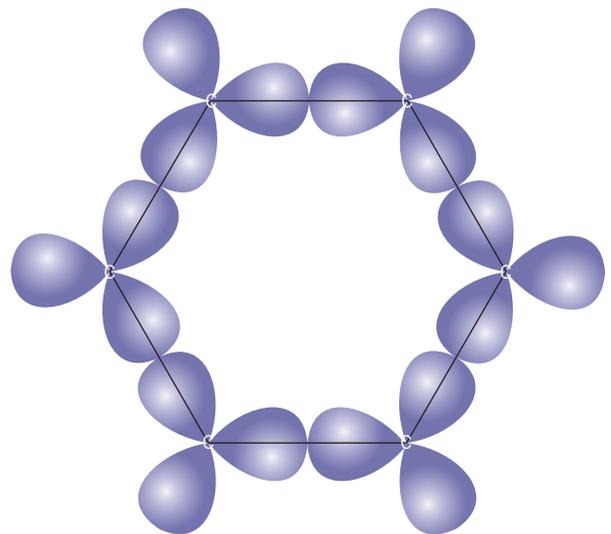
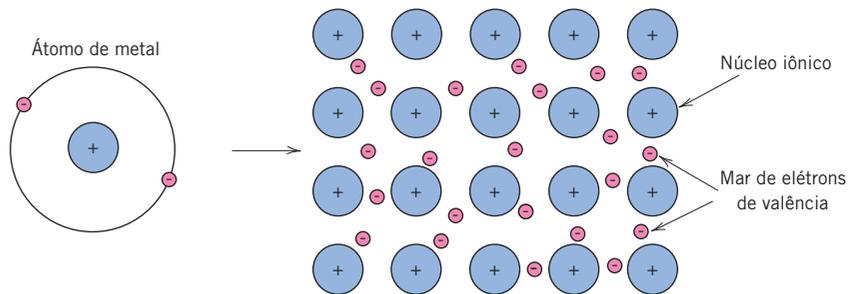


Figura 2.18 A formação de um hexágono pela ligação de seis triângulos sp^2 uns aos outros.

Figura 2.19 Ilustração esquemática da ligação metálica.



A Figura 2.19 ilustra a ligação metálica. Os elétrons livres protegem os núcleos iônicos carregados positivamente das forças eletrostáticas mutuamente repulsivas que os núcleos iriam, de outra forma, exercer uns sobre os outros; conseqüentemente, a ligação metálica exibe uma natureza não direcional. Adicionalmente, esses elétrons livres atuam como uma “cola,” que mantém unidos os núcleos iônicos. As energias de ligação e as temperaturas de fusão para vários metais estão listadas na Tabela 2.3. A ligação pode ser fraca ou forte; as energias variam entre 68 kJ/mol para o mercúrio e 850 kJ/mol para o tungstênio. As respectivas temperaturas de fusão são de -39°C e 3414°C (-39°F e 6177°F).

A ligação metálica é encontrada na tabela periódica para os elementos nos Grupos IA e IIA e, na realidade, para todos os metais elementares.

Os metais são bons condutores tanto de eletricidade quanto de calor, como consequência dos seus elétrons livres (veja as Seções 18.5, 18.6 e 19.4). Além disso, na Seção 7.4 vamos observar que, à temperatura ambiente, a maioria dos metais e suas ligas falha de uma maneira dúctil; isto é, a fratura ocorre após os materiais apresentarem níveis significativos de deformação permanente. Esse comportamento é explicado em termos do mecanismo da deformação (Seção 7.2), o qual está implicitamente relacionado com as características da ligação metálica.

Verificação de Conceitos 2.3 Explique por que os materiais ligados covalentemente são, em geral, menos densos que os materiais ligados ionicamente ou por ligações metálicas.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

2.7 LIGAÇÕES SECUNDÁRIAS OU LIGAÇÕES DE VAN DER WAALS

ligação secundária van der Waals

As **ligações secundárias**, ou de **van der Waals** (físicas), são ligações fracas quando comparadas às ligações primárias ou químicas; as energias de ligação variam entre aproximadamente 4 e 30 kJ/mol. As ligações secundárias existem entre praticamente todos os átomos ou moléculas, mas sua presença pode ficar obscurecida se qualquer um dos três tipos de ligação primária estiver presente. A ligação secundária fica evidente nos gases inertes, que têm estruturas eletrônicas estáveis. Além disso, as ligações secundárias (ou *intermoleculares*) são possíveis entre átomos ou grupos de átomos, os quais, eles próprios, estão unidos entre si por meio de ligações primárias (ou *intramolecular*) iônicas ou covalentes.

dipolo

As forças de ligação secundárias surgem a partir de **dipolos** atômicos ou moleculares. Essencialmente, um dipolo elétrico existe, sempre que há alguma separação entre as partes positiva e negativa de um átomo ou molécula. A ligação resulta da atração de Coulomb entre a extremidade positiva de um dipolo e a região negativa de um dipolo adjacente, como indicado na Figura 2.20. As interações de dipolo ocorrem entre dipolos induzidos, entre dipolos induzidos e moléculas polares (que possuem dipolos permanentes) e entre moléculas polares. A **ligação de hidrogênio**, um tipo especial de ligação secundária, é encontrada entre algumas moléculas que têm hidrogênio como um dos seus átomos constituintes. Esses mecanismos de ligação serão, mais adiante, discutidos de maneira sucinta.

ligação de hidrogênio

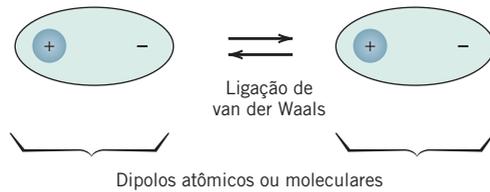


Figura 2.20 Ilustração esquemática da ligação de van der Waals entre dois dipolos.

Ligações de Dipolo Induzido Flutuantes

Um dipolo pode ser criado ou induzido em um átomo ou molécula que, em geral, é eletricamente simétrico; isto é, a distribuição espacial global dos elétrons é simétrica em relação ao núcleo carregado positivamente, como mostrado na Figura 2.21a. Todos os átomos apresentam movimentos constantes de vibração, que podem causar distorções instantâneas e de curta duração nessa simetria elétrica em alguns átomos ou moléculas, com a consequente criação de pequenos dipolos elétricos. Um desses dipolos pode, por sua vez, produzir um deslocamento na distribuição eletrônica de uma molécula ou átomo adjacente, o que induz a segunda molécula ou átomo a também tornar-se um dipolo, que fica então fracamente atraído ou ligado ao primeiro (Figura 2.21b); esse é um tipo de ligação de van der Waals. Essas forças atrativas podem existir entre grandes números de átomos ou moléculas, cujas forças são temporárias e flutuam ao longo do tempo.

A liquefação e, em alguns casos, a solidificação dos gases inertes e de outras moléculas eletricamente neutras e simétricas, tais como o H_2 e o Cl_2 , são consequências desse tipo de ligação. As temperaturas de fusão e de ebulição são extremamente baixas para os materiais em que há predominância da ligação por dipolos induzidos; entre todos os tipos de ligações intermoleculares possíveis, essas são as mais fracas. As energias de ligação e as temperaturas de fusão para o argônio, o criptônio, o metano e o cloro também estão listadas na Tabela 2.3.

Ligações entre Moléculas Polares e Dipolos Induzidos

molécula polar

Em algumas moléculas, há momentos dipolo permanentes em virtude de um arranjo assimétrico de regiões carregadas positivamente e negativamente; tais moléculas são denominadas **moléculas polares**. A Figura 2.22a é uma representação esquemática de uma molécula de cloreto de hidrogênio; um momento dipolo permanente surge das cargas positiva e negativa resultantes, que estão associadas, respectivamente, às extremidades contendo o hidrogênio e o cloro na molécula de HCl.

As moléculas polares também podem induzir dipolos em moléculas apolares adjacentes, e uma ligação se formará como resultado das forças de atração entre as duas moléculas; esse esquema de ligação está representado esquematicamente na Figura 2.22b. Além disso, a magnitude dessa ligação será maior que aquela associada aos dipolos induzidos flutuantes.

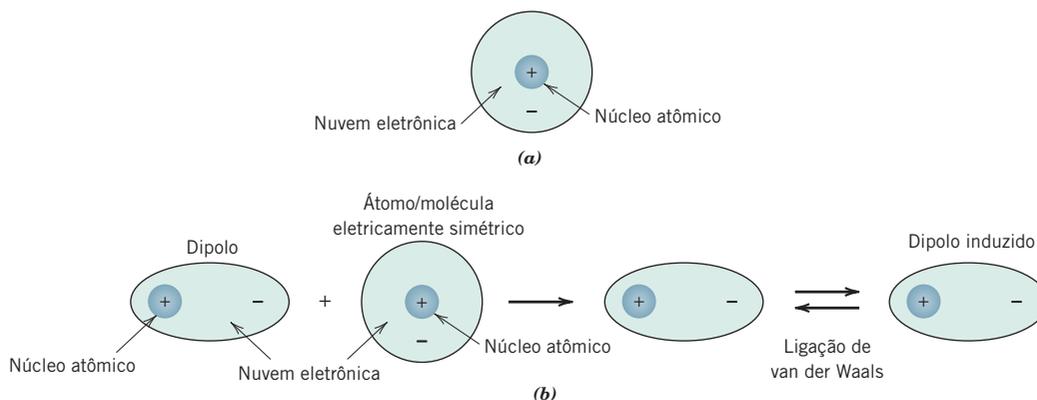
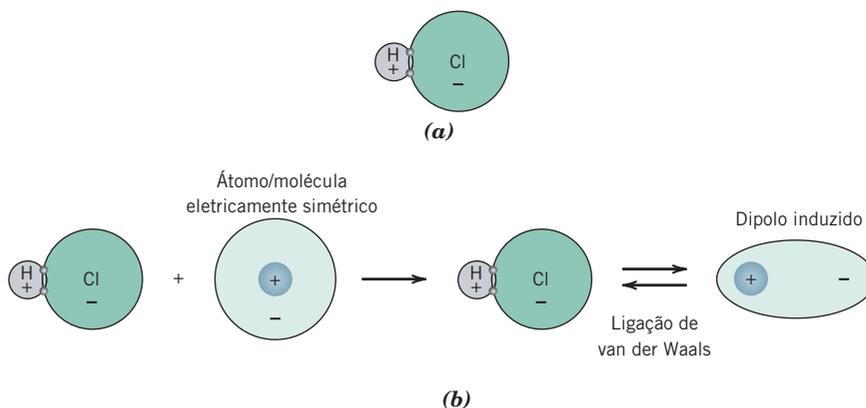


Figura 2.21 Representações esquemáticas (a) de um átomo eletricamente simétrico e (b) de como um dipolo elétrico induz um átomo/molécula eletricamente simétrico a se tornar um dipolo — também a ligação de van der Waals entre os dipolos.

Figura 2.22 Representação esquemática (a) de uma molécula de cloreto de hidrogênio (dipolo) e (b) de como uma molécula de HCl induz um átomo/molécula eletricamente simétrico a se tornar um dipolo — também a ligação de van der Waals entre esses dipolos.



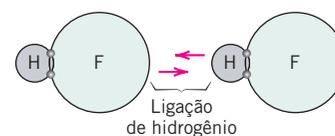
Ligações de Dipolos Permanentes

Forças de Coulomb também existirão entre moléculas polares adjacentes como na Figura 2.20. As energias de ligação associadas são significativamente maiores que aquelas para as ligações que envolvem dipolos induzidos.

O tipo mais forte de ligação secundária, a ligação de hidrogênio, é um caso especial de ligação entre moléculas polares. Ela ocorre entre moléculas nas quais o hidrogênio está ligado covalentemente ao flúor (como no HF), oxigênio (como na H_2O) ou nitrogênio (como no NH_3). Em cada ligação H-F, H-O ou H-N, o único elétron do hidrogênio é compartilhado com o outro átomo. Dessa forma, a extremidade da ligação contendo o hidrogênio é essencialmente um próton isolado carregado positivamente que não é neutralizado por nenhum elétron. Essa extremidade carregada, altamente positiva, da molécula é capaz de exercer uma grande força de atração sobre a extremidade negativa de uma molécula adjacente, como demonstrado na Figura 2.23 para o HF. Essencialmente, esse único próton forma uma ponte entre dois átomos com cargas negativas. A magnitude da ligação de hidrogênio é geralmente maior que aquela para os outros tipos de ligações secundárias e pode ser tão elevada quanto 51 kJ/mol, como mostrado na Tabela 2.3. As temperaturas de fusão e de ebulição para o fluoreto de hidrogênio, a amônia e a água são anormalmente elevadas para os seus baixos pesos moleculares como consequência da ligação de hidrogênio.

Apesar das pequenas energias associadas às ligações secundárias, elas ainda assim estão envolvidas em uma variedade de fenômenos naturais e em muitos produtos que nós usamos diariamente. Os exemplos de fenômenos físicos incluem a solubilidade de uma substância em outra, a tensão superficial e a ação de capilaridade, a pressão de vapor, a volatilidade e a viscosidade. Aplicações comuns que fazem uso desses fenômenos incluem: os *adesivos* — há a formação de ligações de van der Waals entre duas superfícies, e elas se aderem uma à outra (como discutido na abertura deste capítulo); os *surfactantes* — compostos que reduzem a tensão superficial de um líquido e que são encontrados em sabões, detergentes e agentes espumantes; os *emulsificantes* — substâncias que, quando adicionadas a dois materiais imiscíveis (geralmente líquidos), permitem que as partículas de um material fiquem suspensas em outro (emulsões comuns incluem os protetores solares, os molhos para saladas, o leite e a maionese); e os *dessecantes* — materiais que formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água (e removem a umidade de recipientes fechados — por exemplo, os pequenos sachês que são encontrados com frequência nas caixas de papelão de mercadorias embaladas); e, finalmente, as resistências, rigidezes e temperaturas de amolecimento de polímeros, em certo grau, dependem das ligações secundárias que se formam entre as moléculas.

Figura 2.23 Representação esquemática da ligação de hidrogênio no fluoreto de hidrogênio (HF).



MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Água (Sua Expansão de Volume Durante o Congelamento)

Ao congelar (isto é, ao transformar-se de líquido em sólido durante o resfriamento), a maioria das substâncias apresenta um aumento de massa específica (ou, de maneira correspondente, uma diminuição no volume). Uma exceção é a água, que exibe um comportamento anômalo, e familiar, de expansão, quando congela — com uma expansão de aproximadamente 9% no seu volume. Esse comportamento pode ser explicado com base nas ligações de hidrogênio. Cada molécula de H_2O possui dois átomos de hidrogênio que podem ligar-se a átomos de oxigênio; além disso, seu único átomo de oxigênio pode ligar-se a dois átomos de hidrogênio de outras moléculas de H_2O . Dessa forma, no gelo sólido cada molécula de água participa de quatro ligações de hidrogênio, como mostrado no desenho esquemático tridimensional na Figura 2.24a, em que as ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas, e cada molécula de água possui quatro moléculas vizinhas mais próximas.

Essa é uma estrutura relativamente aberta — isto é, as moléculas não estão compactadas umas em relação às outras — e, como consequência, a massa específica é comparativamente baixa. Com o derretimento, essa estrutura é parcialmente destruída, e as moléculas de água ficam mais compactadas umas em relação às outras (Figura 2.24b) — à temperatura ambiente, o número médio de moléculas de água vizinhas mais próximas aumenta para aproximadamente 4,5. Isso leva a um aumento na massa específica.

As consequências desse fenômeno de congelamento anômalo são familiares. O fenômeno explica por que os *icebergs* flutuam; por que, em climas frios, é necessário adicionar anticongelante ao sistema de refrigeração de um automóvel (para evitar trincas no bloco do motor); e por que os ciclos de congelamento e descongelamento trincam a pavimentação de ruas e causam a formação de buracos.



Fotografia por S. Tanner

Um regador que se rompeu ao longo da costura entre o painel lateral e o fundo. A água deixada no regador durante uma noite fria do final do outono expandiu-se ao congelar, causando a ruptura.

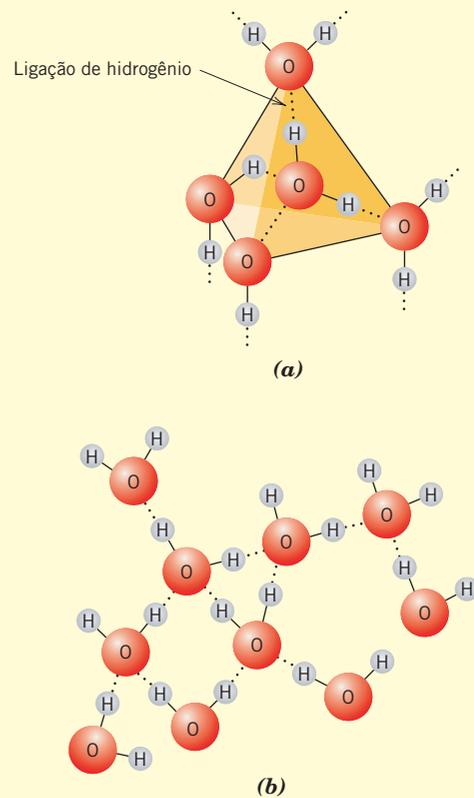


Figura 2.24 O arranjo das moléculas de água (H_2O) (a) no gelo sólido e (b) na água líquida.

2.8 LIGAÇÃO MISTA

Algumas vezes, é ilustrativo representar os quatro tipos de ligações — iônica, covalente, metálica e van der Waals — no que é denominado um *tetraedro de ligação*, que consiste em um tetraedro tridimensional com um desses tipos “extremos” localizado em cada vértice, como está mostrado na Figura 2.25a. Adicionalmente, devemos observar que para muitos materiais reais as ligações atômicas são misturas de dois ou mais desses extremos (isto é, *ligações mistas*). Três tipos de ligações mistas — covalente-iônica, covalente-metálica e metálica-iônica — também estão incluídos sobre as arestas desse tetraedro. A seguir, vamos discutir cada uma delas.

Nas ligações mistas covalente-iônica, há algum caráter na maioria das ligações covalentes e algum caráter covalente nas ligações iônicas. Como tal, existe uma continuidade entre esses dois tipos extremos de ligações. Na Figura 2.25a, esse tipo de ligação está representado entre os vértices das ligações iônica e covalente. O grau de cada tipo de ligação depende das posições relativas dos seus átomos constituintes na tabela periódica (veja a Figura 2.8), ou da diferença entre suas eletronegatividades (veja a Figura 2.9). Quanto maior for a separação (tanto horizontalmente, em relação ao Grupo IVA, quanto verticalmente) do canto inferior esquerdo para o canto superior direito (isto é, quanto maior for a diferença entre as eletronegatividades), mais iônica será a ligação. De maneira contrária, quanto mais próximos estiverem os átomos (isto é, quanto menor for a diferença entre as suas eletronegatividades), maior será o grau de covalência. O percentual de caráter iônico (%CI) de uma ligação entre dois elementos A e B (em que A é o elemento mais eletronegativo) pode ser aproximado pela expressão

$$\%CI = \{1 - \exp[-(0,25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100 \quad (2.16)$$

em que X_A e X_B representam as eletronegatividades dos respectivos elementos.

Outro tipo de ligação mista é encontrado para alguns elementos nos Grupos IIIA, IVA e VA da tabela periódica (a saber, B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po e At). As ligações interatômicas para esses elementos são misturas entre metálica e covalente, como observado na Figura 2.25a. Esses materiais são chamados *metaloídes* ou *semimetais*, e suas propriedades são intermediárias entre os metais e os não metais. Adicionalmente, para os elementos do Grupo IV, existe uma transição gradual de ligação covalente para metálica, na medida em que se move verticalmente para baixo ao longo dessa coluna — por exemplo, a ligação no carbono (diamante) é puramente covalente, enquanto para o estanho e o chumbo a ligação é predominantemente metálica.

As ligações mistas metálica-iônica são observadas em compostos cuja composição envolve dois metais em que há uma diferença significativa entre as suas eletronegatividades. Isso significa que alguma transferência de elétrons está associada à ligação, uma vez que ela possui um componente iônico. Além disso, quanto maior for essa diferença de eletronegatividades, maior será o grau de ionicidade. Por exemplo, existe pouco caráter iônico na ligação titânio-alumínio no composto intermetálico $TiAl_3$, uma vez que as eletronegatividades tanto do Al quanto do Ti são as mesmas [(1,5) — veja a Figura 2.9]. Contudo, um grau muito maior de caráter iônico está presente no $AuCu_3$; a diferença de eletronegatividades entre o cobre e o ouro é de 0,5.

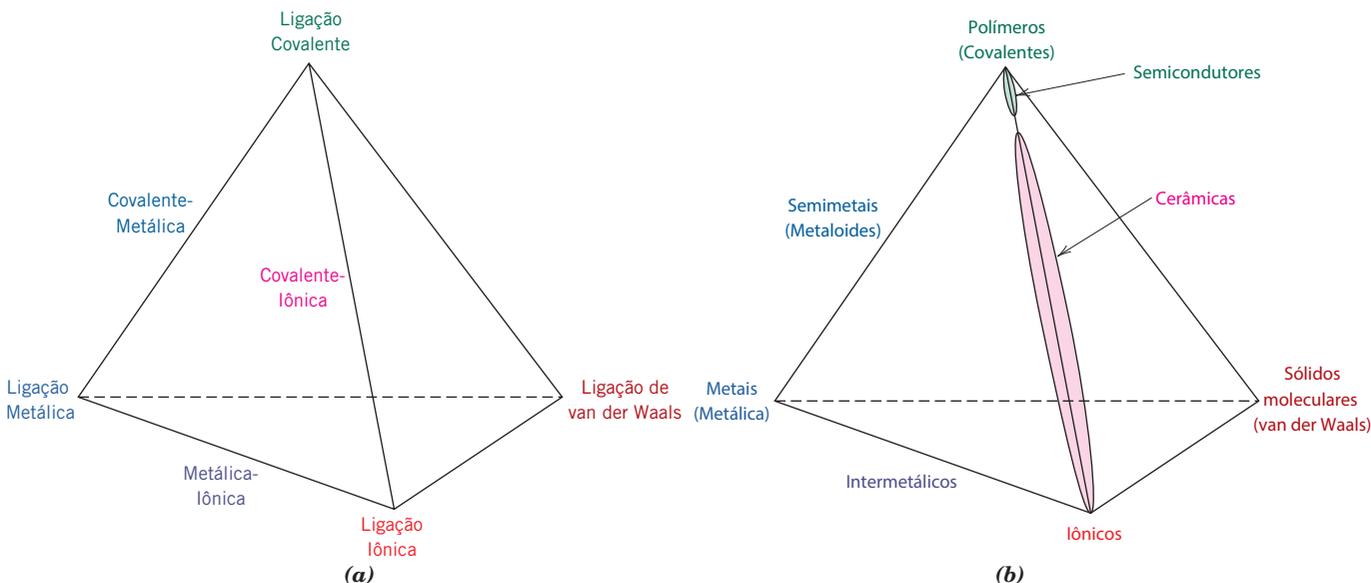


Figura 2.25 (a) Tetraedro de ligação: Cada um dos quatro tipos de ligação extremos (ou puros) está localizado em um vértice do tetraedro; três tipos de ligações mistas estão incluídos ao longo das arestas do tetraedro. (b) Tetraedro do tipo de material: correlação de cada classificação de material (metais, cerâmicas, polímeros etc.) com seu(s) tipo(s) de ligação.

PROBLEMA-EXEMPLO 2.3

Cálculo do Percentual de Caráter Iônico para a Ligação C-H

Calcule o percentual de caráter iônico (%CI) da ligação interatômica que se forma entre o carbono e o hidrogênio.

Solução

O %CI de uma ligação entre dois átomos/íons A e B (em que A é o mais eletronegativo) é uma função das suas eletronegatividades X_A e X_B , de acordo com a Equação 2.16. As eletronegatividades do C e do H (veja a Figura 2.9) são $X_C = 2,5$ e $X_H = 2,1$. Portanto, o %CI é

$$\begin{aligned}\%CI &= \{1 - \exp[-(0,25)(X_C - X_H)^2]\} \times 100 \\ &= \{1 - \exp[-(0,25)(2,5 - 2,1)^2]\} \times 100 \\ &= 3,9\%\end{aligned}$$

Dessa forma, a ligação C–H é principalmente covalente (96,1%).

2.9 MOLÉCULAS

Muitas das moléculas comuns são compostas por grupos de átomos que estão ligados entre si por fortes ligações covalentes, incluindo moléculas diatômicas elementares (F_2 , O_2 , H_2 etc.), assim como uma gama de compostos (H_2O , CO_2 , HNO_3 , C_6H_6 , CH_4 etc.). Nos estados de líquido condensado e sólido, as ligações entre as moléculas são fracas ligações secundárias. Consequentemente, os materiais moleculares possuem temperaturas de fusão e de ebulição relativamente baixas. A maioria dos materiais que possuem moléculas pequenas, compostas por apenas alguns poucos átomos, é gasosa em temperaturas e pressões usuais, ou ambientes. Por outro lado, muitos dos polímeros modernos, sendo materiais moleculares compostos por moléculas extremamente grandes, existem como sólidos; algumas das suas propriedades são fortemente dependentes da presença de ligações secundárias de van der Waals e de hidrogênio.

2.10 CORRELAÇÕES TIPO DE LIGAÇÃO-CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL

Em discussões anteriores neste capítulo, algumas correlações foram definidas entre o tipo de ligação e a classificação do material, quais sejam: ligação iônica (cerâmicas), ligação covalente (polímeros), ligação metálica (metais), e ligação de van der Waals (sólidos moleculares). Resumimos essas correlações no tetraedro do tipo de material mostrado na Figura 2.25b, que é o tetraedro de ligação da Figura 2.25a em que estão superpostos o local/região de ligação tipificado por cada uma das quatro classes de materiais.¹⁰ Também estão incluídos aqueles materiais que possuem ligações mistas: intermetálicos e semimetais. A ligação mista iônica-covalente para as cerâmicas também é observada. Além disso, o tipo de ligação predominante para os materiais semicondutores é covalente, com a possibilidade de uma contribuição iônica.

RESUMO**Elétrons nos Átomos**

- Os dois modelos atômicos são o de Bohr e o mecânico-ondulatório. Enquanto o modelo de Bohr considera que os elétrons são partículas que orbitam o núcleo em trajetórias distintas, na mecânica ondulatória eles são considerados semelhantes a ondas, e a posição do elétron é tratada em termos de uma distribuição de probabilidades.
- As energias dos elétrons são *quantizadas* — isto é, são permitidos apenas valores de energia específicos.
- Os quatro números quânticos eletrônicos são n , l , m_l e m_s . Eles especificam, respectivamente, o tamanho do orbital eletrônico, a forma do orbital, o número de orbitais eletrônicos e o momento de *spin*.
- De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, cada estado eletrônico pode acomodar não mais do que dois elétrons, que devem possuir *spins* (rotações) opostos.

¹⁰Embora a maioria dos átomos nas moléculas de polímeros esteja ligada covalentemente, normalmente está presente alguma ligação de van der Waals. Escolhemos por não incluir as ligações de van der Waals para os polímeros porque elas (van der Waals) são *intermoleculares* (entre moléculas), em contraste com as ligações *intramoleculares* (dentro das moléculas), e não são o tipo de ligação principal.

A Tabela Periódica

- Os elementos em cada uma das colunas (ou grupos) da tabela periódica possuem configurações eletrônicas distintas. Por exemplo:
Os elementos no Grupo 0 (os gases inertes) possuem camadas eletrônicas preenchidas.
Os elementos no Grupo IA (os metais alcalinos) possuem um elétron a mais que uma camada eletrônica preenchida.

Forças e Energias de Ligação

- A *força de ligação* e a *energia de ligação* estão relacionadas entre si de acordo com as Equações 2.5a e 2.5b.
- As energias atrativa, repulsiva e resultante para dois átomos ou íons dependem da separação interatômica segundo o gráfico esquemático da Figura 2.10b.
- A partir de um gráfico da separação interatômica *versus* a força para dois átomos/íons, a separação de equilíbrio corresponde ao valor com força igual a zero.
- A partir de um gráfico da separação interatômica *versus* a energia potencial para dois átomos/íons, a energia de ligação corresponde ao valor de energia no ponto mínimo da curva.

Ligações Interatômicas Primárias

- Nas ligações iônicas, íons carregados eletricamente são formados pela transferência de elétrons de valência de um tipo de átomo para outro.
- A força atrativa entre dois íons isolados que possuem cargas opostas pode ser calculada usando a Equação 2.13.
- Existe um compartilhamento de elétrons de valência entre átomos adjacentes quando a ligação é covalente.
- Os orbitais eletrônicos para algumas ligações covalentes podem se sobrepor ou hibridizar. Foi discutida a hibridação de orbitais *s* e *p* para formar orbitais sp^3 e sp^2 no carbono. As configurações desses orbitais híbridos também foram observadas.
- Na ligação metálica, os elétrons de valência formam um “mar de elétrons” que está uniformemente disperso ao redor dos núcleos dos íons metálicos e que atua como um tipo de cola para eles.

Ligações Secundárias ou Ligações de van der Waals

- Ligações de van der Waals relativamente fracas resultam de forças atrativas entre dipolos elétricos, os quais podem ser induzidos ou permanentes.
- Na ligação de hidrogênio são formadas moléculas altamente polares quando o hidrogênio se liga covalentemente a um elemento não metálico, tal como o flúor.

Ligação Mista

- Além da ligação de van der Waals e dos três tipos de ligações primárias, existem ligações mistas dos tipos covalente-iônica, covalente-metálica, e metálica-iônica.
- O percentual de caráter iônico (%CI) de uma ligação entre dois elementos (A e B) depende das suas eletronegatividades (X 's), de acordo com a Equação 2.16.

Correlações Tipo de Ligação- Classificação do Material

- Foram observadas correlações entre o tipo de ligação e a classe do material:
Polímeros — covalente
Metais — metálica
Cerâmicas — iônica/mista iônica-covalente
Sólidos moleculares — van der Waals
Semimetais — mista covalente-metálica
Intermetálicos — mista metálica-iônica

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
2.5a	$E = \int F dr$	Energia potencial entre dois átomos	29
2.5b	$F = \frac{dE}{dr}$	Força entre dois átomos	29
2.9	$E_A = -\frac{A}{r}$	Energia de atração entre dois átomos	30
2.11	$E_R = \frac{B}{r^n}$	Energia de repulsão entre dois átomos	31
2.13	$F_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} (Z_1 e)(Z_2 e)$	Força de atração entre dois íons isolados	32
2.16	$\%CI = \{1 - \exp[-(0,25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100$	Percentual de caráter iônico	40

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A, B, n	Constantes dos materiais
E	Energia potencial entre dois átomos/íons
E_A	Energia de atração entre dois átomos/íons
E_R	Energia de repulsão entre dois átomos/íons
e	Carga eletrônica
ϵ_0	Permissividade do vácuo
F	Força entre dois átomos/íons
r	Distância de separação entre dois átomos/íons
X_A	Valor da eletronegatividade do elemento mais eletronegativo no composto BA
X_B	Valor da eletronegatividade do elemento mais eletropositivo no composto BA
Z_1, Z_2	Valores de valência para os íons 1 e 2

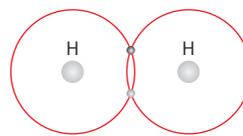
Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste capítulo, observamos que a configuração eletrônica de um átomo influencia o tipo de ligações que ele forma com os outros átomos. O tipo de ligação também afeta outros elementos estruturais do material: para o silício, a estrutura da sua banda eletrônica (Capítulo 18); para os materiais poliméricos (isto é, as fibras), suas estruturas moleculares (Capítulo 14). Essas relações estão representadas nos mapas de conceitos, a seguir.

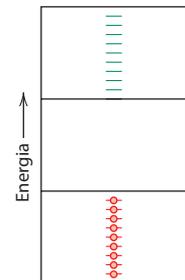
Semicondutores de Silício (Estrutura)

Configuração eletrônica
(Capítulo 2)
 $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2$

Ligação covalente
(Capítulo 2)



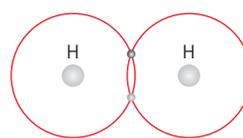
Estrutura intrínseca da banda eletrônica
(Capítulo 18)



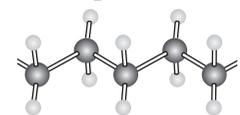
Fibras Poliméricas (Estrutura)

Configurações eletrônicas: C, H
(Capítulo 2)
 $1s^2 2s^2 2p^2,$
 $1s^2$

Ligação covalente
(Capítulo 2)



Moléculas de polímero
(Capítulo 14)



Termos e Conceitos Importantes¹¹

configuração eletrônica
dipolo (elétrico)
elétron de valência
eletronegativo
eletropositivo
energia de ligação
estado eletrônico
estado fundamental
força de Coulomb
isótopo

ligação covalente
ligação de hidrogênio
ligação de van der Waals
ligação iônica
ligação metálica
ligação primária
ligação secundária
mecânica quântica
modelo atômico de Bohr

modelo mecânico-ondulatório
mol
molécula polar
número atômico (Z)
número quântico
peso atômico (A)
princípio da exclusão de Pauli
tabela periódica
unidade de massa atômica (uma)

¹¹Observação: Em cada capítulo, a maioria dos termos listados na seção Termos e Conceitos Importantes está definida no Glossário, que é apresentado após o Apêndice E. Os demais são importantes o suficiente para garantir seu tratamento em uma seção completa do livro e podem ser consultados no Sumário ou no Índice.

REFERÊNCIAS

A maioria do material neste capítulo é abordada em livros-textos de química de nível universitário. Dois desses livros-textos são listados aqui como referência.

Ebbing, D. D., S. D. Gammon, and R. O. Ragsdale, *Essentials of General Chemistry*, 2nd edition, Cengage Learning, Boston, MA, 2006.

Jespersen, N. D., J. E. Brady, and A. Hyslop, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 6th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Conceitos Fundamentais

Elétrons nos Átomos

- 2.1** Cite a diferença entre *massa atômica* e *peso atômico*.
- 2.2** O silício tem três isótopos de ocorrência natural: 92,23% de ^{28}Si , com um peso atômico de 27,9769 uma; 4,68% de ^{29}Si , com um peso atômico de 28,9765 uma; e 3,09% de ^{30}Si , com um peso atômico de 29,9738 uma. Com base nesses dados, confirme que o peso atômico médio do Si é de 28,0854 uma.
- 2.3** O zinco tem cinco isótopos de ocorrência natural: 48,63% de ^{64}Zn , com um peso atômico de 63,929 uma; 27,90% de ^{66}Zn , com um peso atômico de 65,926 uma; 4,10% de ^{67}Zn , com um peso atômico de 66,927 uma; 18,75% de ^{68}Zn , com um peso atômico de 67,925 uma; e 0,62% de ^{70}Zn , com um peso atômico de 69,925 uma. Calcule o peso atômico médio do Zn.
- 2.4** O índio tem dois isótopos de ocorrência natural: ^{113}In , com um peso atômico de 112,904 uma; e ^{115}In , com um peso atômico de 114,904 uma. Se o peso atômico médio do In é de 114,818 uma, calcule a fração de ocorrência desses dois isótopos.
- 2.5** (a) Quantos gramas existem em 1 uma de um material?
(b) Mol, no contexto deste livro, é considerado em termos de unidades de grama-mol. Nessa base, quantos átomos existem em uma libra-mol de uma substância?
- 2.6** (a) Cite dois conceitos quântico-mecânicos importantes que estão associados ao modelo atômico de Bohr.
(b) Cite dois importantes refinamentos adicionais que resultaram do modelo atômico mecânico-ondulatório.
- 2.7** Em relação aos elétrons e aos estados eletrônicos, o que especifica cada um dos quatro números quânticos?
- 2.8** Para a camada K , os quatro números quânticos para cada um dos dois elétrons no estado $1s$, na ordem $nlm m_s$, são $100(\frac{1}{2})$ e $100(-\frac{1}{2})$. Escreva os quatro números quânticos para todos os elétrons nas camadas L e M e destaque quais correspondem às subcamadas s , p e d .
- 2.9** Dê as configurações eletrônicas para os seguintes íons: P^{5+} , P^{3-} , Sn^{4+} , Se^{2-} , I^- e Ni^{2+} .
- 2.10** O iodeto de potássio (KI) exibe uma ligação predominantemente iônica. Os íons K^+ e I^- têm estruturas eletrônicas que são idênticas às estruturas de quais gases inertes?

A Tabela Periódica

- 2.11** Em relação à configuração eletrônica, o que todos os elementos no Grupo IIA da tabela periódica têm em comum?
- 2.12** A qual grupo na tabela periódica um elemento com número atômico 112 pertenceria?

- 2.13** Sem consultar a Figura 2.8 ou a Tabela 2.2, determine se cada uma das configurações eletrônicas dadas abaixo corresponde a um gás inerte, um halogênio, um metal alcalino, um metal alcalinoterroso ou um metal de transição. Justifique suas escolhas.

- (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$
(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

- 2.14** (a) Qual subcamada eletrônica está sendo preenchida nos elementos da série das terras raras na tabela periódica?
(b) Qual subcamada eletrônica está sendo preenchida na série dos actínides?

Forças e Energias de Ligação

- 2.15** Calcule a força de atração entre um íon Ca^{2+} e um íon O^{2-} cujos centros estão separados por uma distância de 1,25 nm.
- 2.16** Os raios atômicos dos íons Mg^{2+} e F^- são de 0,072 e 0,133 nm, respectivamente.
(a) Calcule a força de atração entre esses dois íons na sua separação interiônica de equilíbrio (isto é, quando os dois íons exatamente se tocam um no outro).
(b) Qual é a força de repulsão nessa mesma distância de separação?
- 2.17** A força de atração entre um cátion divalente e um ânion divalente é de $1,67 \times 10^{-8}$ N. Se o raio iônico do cátion é de 0,080 nm, qual é o raio do ânion?
- 2.18** A energia potencial resultante entre dois íons adjacentes, E_L , pode ser representada pela soma das Equações 2.9 e 2.11, isto é,

$$E_L = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.17)$$

Calcule a energia de ligação E_0 em termos dos parâmetros A , B e n usando o seguinte procedimento:

- 1.** Derive E_L em relação a r e, então, iguale a expressão resultante a zero, uma vez que a curva de E_L em função de r apresenta um mínimo em E_0 .
- 2.** Resolva essa equação para r em termos de A , B e n , o que fornece r_0 , o espaçamento interiônico de equilíbrio.
- 3.** Determine a expressão para E_0 pela substituição de r_0 na Equação 2.17.
- 2.19** Para um par iônico $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, as energias atrativa e repulsiva, E_A e E_R , respectivamente, dependem da distância entre os íons, r , de acordo com as seguintes expressões:

$$E_A = -\frac{1,436}{r}$$

$$E_R = \frac{7,32 \times 10^{-6}}{r^8}$$

Nessas expressões, as energias são apresentadas em elétron-volt por par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ e r é a distância em nanômetros. A energia resultante E_L é simplesmente a soma das duas expressões acima.

(a) Superponha em um único gráfico E_L , E_R e E_A em função de r até a distância de 1,0 nm.

(b) Com base nesse gráfico, determine (i) o espaçamento de equilíbrio, r_0 , entre os íons Na^+ e Cl^- e (ii) a magnitude da energia de ligação E_0 entre os dois íons.

(c) Determine matematicamente os valores de r_0 e E_0 usando as soluções para o Problema 2.18 e compare esses resultados com os resultados gráficos obtidos para a parte (b).

2.20 Considere um par iônico hipotético $X^+ - Y^-$ para o qual os valores do espaçamento interiônico e da energia de ligação de equilíbrio são de 0,38 nm e 5,37 eV, respectivamente. Se for sabido que o valor de n na Equação 2.17 é igual a 8, usando os resultados para o Problema 2.18, determine expressões explícitas para as energias atrativa e repulsiva, E_A e E_R , nas Equações 2.9 e 2.11.

2.21 A energia potencial resultante E_L entre dois íons adjacentes é, algumas vezes, representada pela expressão

$$E_L = -\frac{C}{r} + D \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (2.18)$$

na qual r é a separação interiônica e C , D e ρ são constantes cujos valores dependem de cada material específico.

(a) Desenvolva uma expressão para a energia de ligação E_0 em termos da separação interiônica de equilíbrio r_0 e das constantes D e ρ usando o seguinte procedimento:

(i) Derive E_L em relação a r e, então, iguale a expressão resultante a zero.

(ii) Resolva essa expressão para C em termos de D , ρ e r_0 .

(iii) Determine a expressão para E_0 pela substituição de C na Equação 2.18.

(b) Desenvolva outra expressão para E_0 em termos de r_0 , C e ρ usando um procedimento análogo ao descrito na parte (a).

Ligações Interatômicas Primárias

2.22 (a) Cite sucintamente as principais diferenças entre as ligações iônica, covalente e metálica.

(b) Enuncie o princípio da exclusão de Pauli.

2.23 Faça um gráfico da energia de ligação em função da temperatura de fusão para os metais listados na Tabela 2.3. Usando esse gráfico, faça uma estimativa para a energia de ligação do molibdênio, que possui uma temperatura de fusão de 2617°C.

Ligações Secundárias ou Ligações de van der Waals

2.24 Explique por que o fluoreto de hidrogênio (HF) possui uma temperatura de ebulição mais elevada que o cloreto de hidrogênio (HCl) (19,4°C contra -85°C), apesar do HF ter um peso molecular mais baixo.

Ligação Mista

2.25 Calcule os percentuais de caráter iônico %CI para as ligações interatômicas em cada um dos seguintes compostos: MgO, GaP, CsF, CdS e FeO.

2.26 (a) Calcule o percentual de caráter iônico %CI para as ligações interatômicas no composto intermetálico Al_6Mn .

(b) Com base nesse resultado, qual tipo de ligação interatômica você esperaria encontrar no Al_6Mn ?

Correlações Tipo de Ligação-Classificação do Material

2.27 Qual ou quais tipo(s) de ligação você esperaria para cada um dos seguintes materiais: xenônio sólido, fluoreto de cálcio (CaF_2), bronze, telureto de cádmio (CdTe), borracha e tungstênio?

Problemas com Planilha Eletrônica

2.1PE Gere uma planilha eletrônica que permita que o usuário entre com os valores para A , B e n (Equação 2.17) e então faça o seguinte:

(a) Trace em um gráfico a energia potencial em função da separação interatômica para dois átomos/íons, curvas para as energias de atração (E_A), de repulsão (E_R) e resultante (E_L).

(b) Determine o espaçamento (r_0) e a energia da ligação (E_0) de equilíbrio.

2.2PE Gere uma planilha eletrônica que calcule o percentual de caráter iônico %IC de uma ligação entre os átomos de dois elementos, uma vez que o usuário tenha entrado com as eletronegatividades dos elementos.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

2.1FE A composição química da unidade repetida do náilon 6,6 é dada pela fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Os pesos atômicos para os elementos constituintes são $A_C = 12$, $A_H = 1$, $A_N = 14$, e $A_O = 16$. De acordo com essa fórmula química (para o náilon 6,6), o percentual (em peso) de carbono no náilon 6,6 é de aproximadamente

- (A) 31,6% (C) 14,2%
(B) 4,3% (D) 63,7%

2.2FE Entre as seguintes configurações eletrônicas, qual pertence a um gás inerte?

- (A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
(B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

2.3FE Qual ou quais tipo(s) de ligação você esperaria para o latão (uma liga cobre-zinco)?

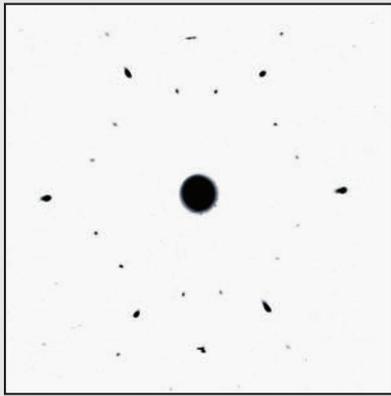
- (A) Ligação iônica
(B) Ligação metálica
(C) Ligação covalente com alguma ligação de van der Waals
(D) Ligação de van der Waals

2.4FE Qual ou quais tipo(s) de ligação você esperaria para a borracha?

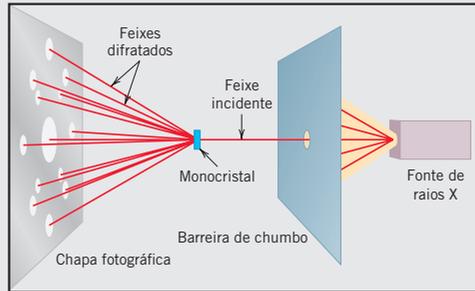
- (A) Ligação iônica
(B) Ligação metálica
(C) Ligação covalente com alguma ligação de van der Waals
(D) Ligação de van der Waals

Capítulo 3 A Estrutura dos Sólidos Cristalinos

Cortesia de J. G. Byrne

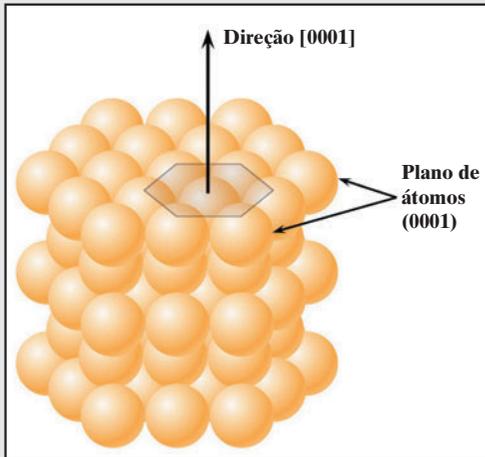


(a)

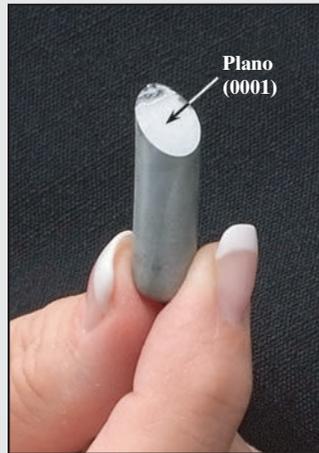


(b)

(a) Fotografia de difração de raios X [ou fotografia Laue (Seção 3.16)] para um monocrystal de magnésio. (b) Diagrama esquemático que ilustra como são produzidos os pontos (isto é, o padrão de difração) em (a). A barreira de chumbo bloqueia todos os feixes gerados pela fonte de raios X, exceto um feixe estreito que se desloca em uma única direção. Esse feixe incidente é difratado por planos cristalográficos individuais no monocrystal (que possuem diferentes orientações), o que dá origem aos vários feixes difratados que incidem sobre um filme fotográfico. As interseções desses feixes com o filme aparecem como pontos quando o filme é revelado. A grande mancha no centro de (a) é oriunda do feixe incidente, que é paralelo a uma direção cristalográfica [0001]. Deve ser observado que a simetria



(c)



(d)

© William D. Callister, Jr.

hexagonal da estrutura cristalina hexagonal compacta do magnésio [mostrada em (c)] está indicada pelo padrão de pontos de difração que foi gerado.

(d) Fotografia de um monocrystal de magnésio que foi clivado (ou separado) ao longo de um plano (0001) – a superfície plana é um plano (0001). Também, a direção perpendicular a esse plano é uma direção [0001].

(e) Fotografia de uma *roda de magnésio* – uma roda de automóvel de liga leve feita em magnésio.

iStockphoto



(e)

[A figura (b) é de J. E. Brady e F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4ª edição. Copyright © 2004 por John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.]

POR QUE ESTUDAR A *Estrutura dos Sólidos Cristalinos?*

As propriedades de alguns materiais estão diretamente relacionadas com suas estruturas cristalinas. Por exemplo, o magnésio e o berílio puros e não deformados, que possuem determinada estrutura cristalina, são muito mais frágeis (isto é, fraturam com menor deformação plástica) do que metais puros e não deformados, tais como o ouro e a prata, que possuem outra estrutura cristalina (veja a Seção 7.4).

Além disso, existem diferenças significativas de propriedades entre materiais cristalinos e não cristalinos, que possuem a mesma composição. Por exemplo, as cerâmicas e os polímeros não cristalinos são, em geral, opticamente transparentes; os mesmos materiais na forma cristalina (ou semicristalina) tendem a ser opacos ou, na melhor das hipóteses, translúcidos.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever a diferença entre a estrutura atômica/molecular dos materiais cristalinos e não cristalinos.
2. Desenhar células unitárias para as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.
3. Desenvolver as relações entre o comprimento da aresta da célula unitária e o raio atômico para as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e cúbica de corpo centrado.
4. Calcular as massas específicas para metais com as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e cúbica de corpo centrado, dadas as dimensões das suas células unitárias.
5. Dados três índices de direção, esboçar a direção correspondente a esses índices em uma célula unitária.
6. Especificar os índices de Miller para um plano traçado no interior de uma célula unitária.
7. Descrever como as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e hexagonal compacta podem ser geradas por meio do empilhamento de planos compactos de átomos.
8. Distinguir entre materiais monocristalinos e policristalinos.
9. Definir *isotropia* e *anisotropia* em relação às propriedades dos materiais.

3.1 INTRODUÇÃO

O Capítulo 2 tratou principalmente dos vários tipos de ligações atômicas, as quais são determinadas pelas estruturas eletrônicas dos átomos individuais. A presente discussão se dedica ao próximo nível da estrutura dos materiais, especificamente, a alguns dos arranjos que podem ser considerados pelos átomos no estado sólido. Dentro desse contexto, são introduzidos os conceitos de cristalinidade e de não cristalinidade. Para os sólidos cristalinos, a noção de estrutura cristalina é apresentada a partir do conceito de célula unitária. As três estruturas cristalinas comumente encontradas nos metais são então detalhadas, juntamente com o esquema por meio do qual são expressos os pontos, as direções e os planos cristalográficos. São considerados os materiais monocristalinos, policristalinos e não cristalinos. Outra seção deste capítulo descreve sucintamente como as estruturas cristalinas são determinadas experimentalmente por meio de técnicas de difração de raios X.

Estruturas Cristalinas

3.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

cristalino

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Um material **cristalino** é um material no qual os átomos estão posicionados segundo um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que, quando ocorre solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Naqueles materiais que não se cristalizam, essa ordem atômica de longo alcance está ausente; esses materiais *não cristalinos* ou *amorfo*s são discutidos sucintamente no final deste capítulo.

estrutura cristalina

Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos dependem da **estrutura cristalina** do material, ou seja, da maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados no espaço. Existe um número extremamente grande de estruturas cristalinas diferentes, todas possuindo uma ordenação atômica de longo alcance; essas estruturas variam desde estruturas relativamente simples, nos metais, até estruturas extremamente complexas, como aquelas exibidas por alguns materiais cerâmicos e poliméricos. A presente discussão trata de várias estruturas cristalinas comumente encontradas nos metais. Os Capítulos 12 e 14 são dedicados às estruturas cristalinas das cerâmicas e dos polímeros, respectivamente.

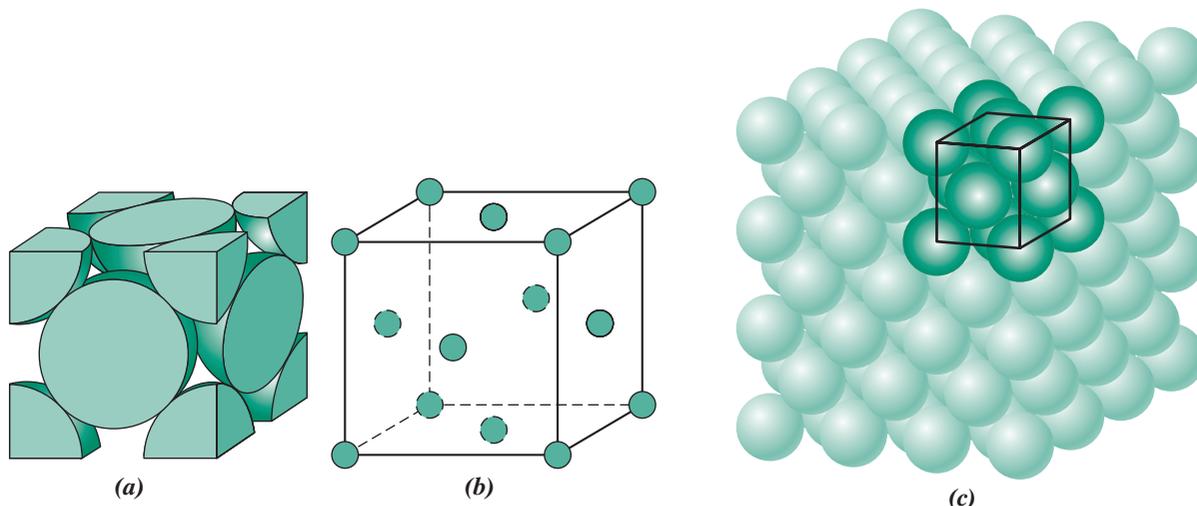


Figura 3.1 Para a estrutura cristalina cúbica de faces centradas, (a) uma representação da célula unitária por meio de esferas rígidas, (b) uma célula unitária por esferas reduzidas e (c) um agregado de muitos átomos. [A figura (c) foi adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.]

Na descrição das estruturas cristalinas, os átomos (ou íons) são considerados como esferas sólidas com diâmetros bem definidos. Isso é conhecido como o *modelo atômico da esfera rígida*, no qual as esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos se tocam umas nas outras. Um exemplo do modelo de esferas rígidas para o arranjo atômico encontrado em alguns metais elementares comuns está mostrado na Figura 3.1c. Nesse caso particular, todos os átomos são idênticos. Algumas vezes, o termo **rede cristalina** é usado no contexto das estruturas cristalinas; nesse sentido, *rede cristalina* significa um arranjo tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos (ou com os centros das esferas).

rede cristalina

3.3 CÉLULAS UNITÁRIAS

A ordem dos átomos nos sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. Dessa forma, ao descrever as estruturas cristalinas, é sempre conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades que se repetem, chamadas **células unitárias**. As células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas com três conjuntos de faces paralelas; uma dessas células unitárias está desenhada no agregado de esferas (Figura 3.1c), tendo nesse caso o formato de um cubo. Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, de forma que todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações dos fatores inteiros dos comprimentos da célula unitária ao longo de cada uma das suas arestas. Nesse sentido, a célula unitária é a unidade estrutural básica, ou bloco construtivo, da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina por meio da sua geometria e das posições dos átomos no seu interior. Convenientemente, os vértices do paralelepípedo devem coincidir com os centros dos átomos, representados como esferas rígidas. Além disso, mais do que uma única célula unitária pode ser escolhida para uma estrutura cristalina particular; contudo, usamos normalmente a célula unitária como tendo o mais alto nível de simetria geométrica.

célula unitária

3.4 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS METAIS

A ligação atômica nesse grupo de materiais é metálica e, dessa forma, é de natureza não direcional. Conseqüentemente, são mínimas as restrições em relação à quantidade e à posição dos átomos vizinhos mais próximos; isso leva a números relativamente elevados de vizinhos mais próximos e a arranjos atômicos compactos para a maioria das estruturas cristalinas dos metais. Além disso, para os metais, quando se usa o modelo de esferas rígidas para representar estruturas cristalinas, cada esfera representa um núcleo iônico. A Tabela 3.1 apresenta os raios atômicos para diversos metais. Três estruturas cristalinas relativamente simples são encontradas na maioria dos metais mais comuns: cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.

Tabela 3.1

Raios Atômicos e Estruturas Cristalinas para 16 Metais

<i>Metal</i>	<i>Estrutura Cristalina^a</i>	<i>Raio Atômico^b (nm)</i>	<i>Metal</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Raio Atômico (nm)</i>
Alumínio	CFC	0,1431	Níquel	CFC	0,1246
Cádmio	HC	0,1490	Ouro	CFC	0,1442
Chumbo	CFC	0,1750	Platina	CFC	0,1387
Cobalto	HC	0,1253	Prata	CFC	0,1445
Cobre	CFC	0,1278	Tântalo	CCC	0,1430
Cromo	CCC	0,1249	Titânio (α)	HC	0,1445
Ferro (α)	CCC	0,1241	Tungstênio	CCC	0,1371
Molibdênio	CCC	0,1363	Zinco	HC	0,1332

^aCFC = cúbica de faces centradas; HC = hexagonal compacta; CCC = cúbica de corpo centrado.^bUm nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} m; para converter de nanômetros para unidades de angstroms (Å), multiplicar o valor em nanômetros por 10.

cúbica de faces centradas (CFC)

Comprimento da aresta de uma célula unitária para estrutura cúbica de faces centradas

A Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas

A estrutura cristalina encontrada em muitos metais possui uma célula unitária com geometria cúbica, na qual os átomos estão localizados em cada um dos vértices e nos centros de todas as faces do cubo. Essa estrutura é chamada apropriadamente de estrutura cristalina **cúbica de faces centradas (CFC)**. Alguns dos metais familiares que possuem essa estrutura cristalina são o cobre, o alumínio, a prata e o ouro (veja também a Tabela 3.1). A Figura 3.1a mostra um modelo de esfera rígida para a célula unitária CFC, enquanto na Figura 3.1b os centros dos átomos são representados como pequenos círculos, para proporcionar uma melhor perspectiva das posições dos átomos. O agregado de átomos na Figura 3.1c representa uma seção de um cristal formado por muitas células unitárias CFC. Essas esferas ou núcleos iônicos se tocam umas nas outras ao longo de uma diagonal da face; o comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R estão relacionados por

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (3.1)$$

Esse resultado está desenvolvido no Problema-Exemplo 3.1.

Ocasionalmente, precisamos determinar o número de átomos associados a cada célula unitária. Dependendo da localização do átomo, ele pode ser considerado como compartilhado por células unitárias adjacentes, isto é, somente uma fração do átomo está atribuída a uma célula específica. Por exemplo, nas células unitárias cúbicas, um átomo completamente no interior da célula “pertence” àquela célula unitária, um átomo em uma face da célula é compartilhado com outra célula, enquanto um átomo que está localizado em um vértice é compartilhado por oito células. O número de átomos por célula unitária, N , pode ser calculado usando a seguinte fórmula:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{8} \quad (3.2)$$

em que

 N_i = o número de átomos no interior da célula N_f = o número de átomos nas faces da célula N_v = o número de átomos nos vértices da célula

Na estrutura cristalina CFC, existem oito átomos em vértices da célula ($N_v = 8$), seis átomos em faces da célula ($N_f = 6$), e nenhum átomo no interior da célula ($N_i = 0$). Assim, a partir da Equação 3.2,

$$N = 0 + \frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4$$

ou um total de quatro átomos inteiros pode ser atribuído a uma dada célula unitária. Isso está mostrado na Figura 3.1a, na qual estão representadas apenas as frações das esferas que estão dentro dos



Sistemas Cristalinos e Células Unitárias para os Metais

limites do cubo. A célula unitária engloba o volume do cubo, que é gerado a partir dos centros dos átomos nos vértices, como mostrado na figura.

Na verdade, as posições nos vértices e nas faces são equivalentes; isto é, uma translação do vértice do cubo a partir de um átomo originalmente no vértice para o centro de um átomo localizado em uma das faces não irá alterar a estrutura da célula unitária.

número de coordenação

fator de empacotamento atômico (FEA)

Dois outras características importantes de uma estrutura cristalina são o **número de coordenação** e o **fator de empacotamento atômico (FEA)**. Nos metais, todos os átomos têm o mesmo número de vizinhos mais próximos ou átomos em contato, o que define o número de coordenação. Nas estruturas cúbicas de faces centradas, o número de coordenação é 12. Isso pode ser confirmado por meio de um exame da Figura 3.1a; o átomo na face anterior possui como vizinhos mais próximos quatro átomos localizados nos vértices ao seu redor, quatro átomos localizados nas faces em contato pelo lado de trás e quatro outros átomos de faces equivalentes posicionados na próxima célula unitária, à sua frente (os quais não estão mostrados na figura).

O FEA é a soma dos volumes das esferas de todos os átomos no interior de uma célula unitária (assumindo o modelo atômico de esferas rígidas) dividida pelo volume da célula unitária, isto é,

Definição do fator de empacotamento atômico

$$\text{FEA} = \frac{\text{volume dos átomos em uma célula unitária}}{\text{volume total da célula unitária}} \quad (3.3)$$

Para a estrutura CFC, o fator de empacotamento atômico é 0,74, que é o máximo empacotamento possível para esferas que possuem o mesmo diâmetro. O cálculo desse FEA também está incluído como um problema-exemplo. Tipicamente, os metais possuem fatores de empacotamento atômico relativamente grandes, de forma a maximizar a proteção conferida pela nuvem de elétrons livres.

Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado

cúbica de corpo centrado (CCC)

Outra estrutura cristalina comumente encontrada nos metais também possui uma célula unitária cúbica, em que existem átomos localizados em todos os oito vértices e um único átomo no centro do cubo. Essa estrutura é denominada estrutura cristalina **cúbica de corpo centrado (CCC)**. Um conjunto de esferas representando essa estrutura cristalina está mostrado na Figura 3.2c, enquanto as Figuras 3.2a e 3.2b são representações de células unitárias CCC com os átomos representados pelos modelos de esferas rígidas e de esferas reduzidas, respectivamente. Os átomos no centro e nos vértices se tocam uns nos outros ao longo das diagonais do cubo, e o comprimento da célula unitária a e o raio atômico R estão relacionados por

Comprimento da aresta de uma célula unitária para a estrutura cúbica de corpo centrado

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (3.4)$$

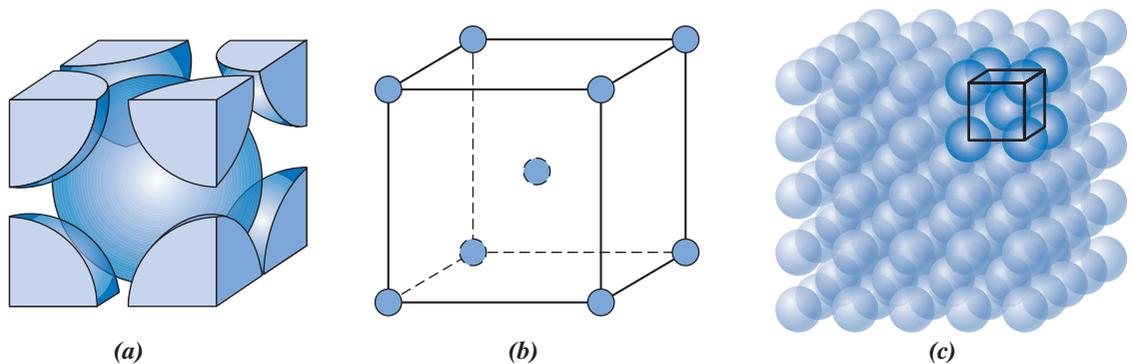


Figura 3.2 Para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, (a) uma representação da célula unitária por meio de esferas rígidas, (b) uma célula unitária segundo esferas reduzidas e (c) um agregado de muitos átomos.

[A figura (c) é de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.]

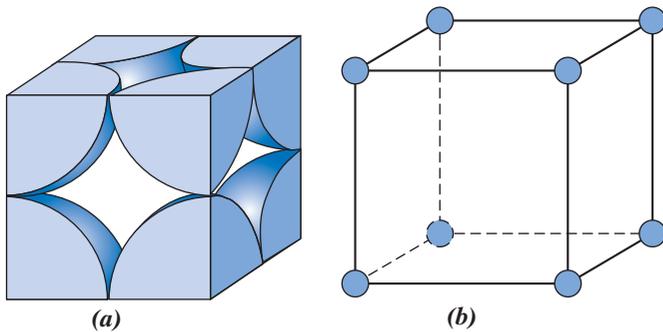


Figura 3.3 Para a estrutura cristalina cúbica simples, (a) uma célula unitária por esferas rígidas, e (b) uma célula unitária por esferas reduzidas.



Sistemas Cristalinos e
Células Unitárias para
os Metais

O cromo, o ferro e o tungstênio, e os vários outros metais listados na Tabela 3.1 exibem uma estrutura CCC.

Cada célula unitária CCC possui oito átomos em vértices e um único átomo no centro, o qual está totalmente contido no interior da sua célula; portanto, a partir da Equação 3.2, o número de átomos por célula unitária CCC é de

$$\begin{aligned} N &= N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{8} \\ &= 1 + 0 + \frac{8}{8} = 2 \end{aligned}$$

O número de coordenação para a estrutura cristalina CCC é 8; cada átomo central possui os oito átomos localizados nos vértices como seus vizinhos mais próximos. Uma vez que o número de coordenação é menor na estrutura CCC do que na estrutura FCC, o fator de empacotamento atômico na estrutura CCC também é menor (0,68 contra 0,74).

Também é possível imaginar uma célula unitária que consiste em átomos situados apenas nos vértices de um cubo. Essa é denominada *estrutura cristalina cúbica simples* (CS); os modelos de esferas rígidas e de esferas reduzidas estão mostrados, respectivamente, nas Figuras 3.3a e 3.3b. Nenhum dos elementos metálicos tem essa estrutura cristalina em razão de seu fator de empacotamento atômico relativamente pequeno (veja a Verificação de Conceitos 3.1). O único elemento com estrutura cristalina cúbica simples é o polônio, que é considerado um metaloide (ou semimetal).

A Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta

Nem todos os metais possuem células unitárias com simetria cúbica; a última estrutura cristalina comumente encontrada nos metais, que ainda vai ser discutida, possui uma célula unitária hexagonal. A Figura 3.4a mostra uma célula unitária com esferas reduzidas para essa estrutura, que é chamada de **hexagonal compacta (HC)**; um conjunto de várias células unitárias HC está representado na Figura 3.4b.¹ As faces superior e inferior da célula unitária são compostas por seis átomos, que formam hexágonos regulares e que envolvem um único átomo central. Outro plano, que contribui com três átomos adicionais para a célula unitária, está localizado entre os planos superior e inferior. Os átomos nesse plano intermediário possuem como vizinhos mais próximos os átomos nos dois planos adjacentes.

Para calcular o número de átomos por célula unitária para a estrutura cristalina HC, a Equação 3.2 é modificada para a seguinte forma:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{6} \quad (3.5)$$

Isto é, um sexto de cada átomo em um vértice está inserido na célula unitária (em lugar de oito, como na estrutura cúbica). Uma vez que na estrutura HC existem seis átomos em vértices em cada uma das faces superior e inferior (para um total de 12 átomos em vértices), dois átomos nos centros de faces

hexagonal compacta
(HC)



Sistemas Cristalinos e
Células Unitárias para
os Metais

¹Alternativamente, a célula unitária HC pode ser especificada em termos do paralelepípedo definido pelos átomos identificados de A a H na Figura 3.4a. Como tal, o átomo identificado como J está localizado no interior da célula unitária.

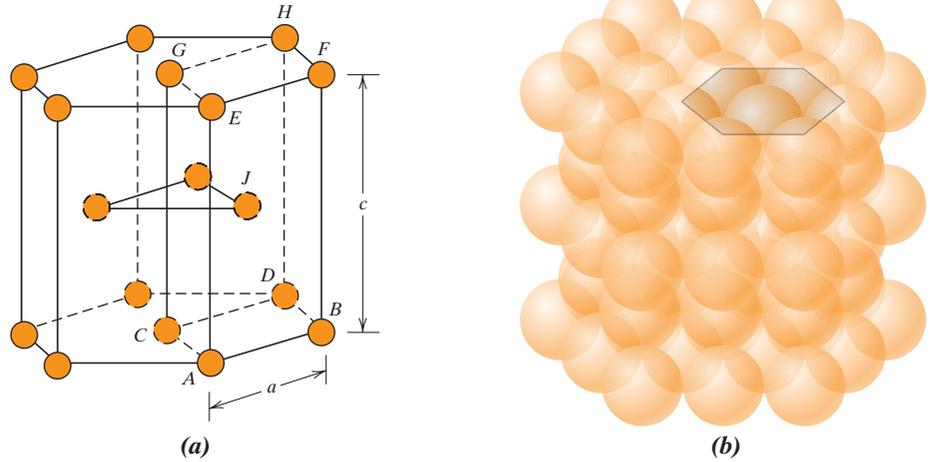


Figura 3.4 Para a estrutura cristalina hexagonal compacta, (a) uma célula unitária com esferas reduzidas (a e c representam os comprimentos das arestas menor e maior, respectivamente) e (b) um agregado de muitos átomos.

[A figura (b) é de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.]

(um em cada uma das faces superior e inferior) e três átomos interiores no plano intermediário, o valor de N para a estrutura HC é determinado usando a Equação 3.5, sendo igual a

$$N = 3 + \frac{2}{2} + \frac{12}{6} = 6$$

Dessa forma, seis átomos são atribuídos a cada célula unitária.

Se a e c representam, respectivamente, a menor e a maior dimensão da célula unitária mostrada na Figura 3.4a, a razão c/a deverá valer 1,633; entretanto, em alguns metais HC essa razão apresenta um desvio em relação a esse valor ideal.

O número de coordenação e o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina HC são os mesmos que para a estrutura CFC: 12 e 0,74, respectivamente. Os metais HC incluem o cádmio, o magnésio, o titânio e o zinco; alguns desses estão listados na Tabela 3.1.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.1

Determinação do Volume da Célula Unitária CFC

Calcule o volume de uma célula unitária CFC em função do raio atômico R .

Solução

Na célula unitária CFC ilustrada, os átomos se tocam ao longo de uma diagonal na face do cubo, cujo comprimento vale $4R$. Como a célula unitária é um cubo, seu volume é igual a a^3 , em que a é o comprimento da aresta da célula. A partir do triângulo retângulo na face,

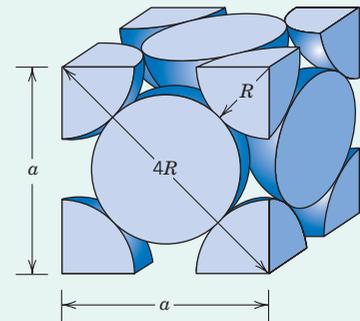
$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

ou, resolvendo para a ,

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (3.1)$$

O volume V_C da célula unitária CFC pode ser calculado a partir de

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2} \quad (3.6)$$



PROBLEMA-EXEMPLO 3.2**Determinação do Volume da Célula Unitária CFC**

Demonstre que o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina CFC é de 0,74.

Solução

O FEA é definido como a fração do volume das esferas sólidas em uma célula unitária, ou

$$\text{FEA} = \frac{\text{volume de átomos em uma célula unitária}}{\text{volume total da célula unitária}} = \frac{V_E}{V_C}$$

Tanto o volume total dos átomos quanto o volume da célula unitária podem ser calculados em termos do raio atômico R . O volume para uma esfera é $4/3\pi R^3$; e, uma vez que existem quatro átomos por célula unitária CFC, o volume total dos átomos (ou esferas) em uma célula unitária CFC é

$$V_E = (4) \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{16}{3} \pi R^3$$

A partir do Problema-Exemplo 3.1, o volume total da célula unitária é de

$$V_C = 16R^3\sqrt{2}$$

Portanto, o fator de empacotamento atômico é de

$$\text{FEA} = \frac{V_E}{V_C} = \frac{(\frac{16}{3})\pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = 0,74$$

**Verificação de Conceitos 3.1**

- Qual é o número de coordenação para a estrutura cristalina cúbica simples?
- Calcule o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina cúbica simples.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

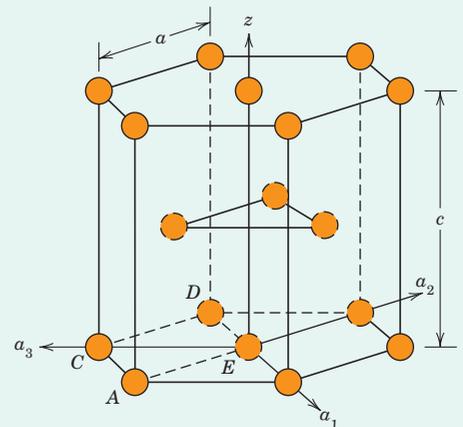
PROBLEMA-EXEMPLO 3.3**Determinação do Volume da Célula Unitária HC**

- Calcule o volume de uma célula unitária HC em termos dos seus parâmetros da rede cristalina a e c .
- Agora, forneça uma expressão para esse volume em termos do raio atômico, R , e do parâmetro da rede cristalina c .

Solução

- Usamos a célula unitária por esfera reduzida HC adjacente para resolver esse problema.

Então, o volume da célula unitária é apenas o produto da área da base vezes a altura da célula, c . Essa área da base é simplesmente três vezes a área do paralelogramo $ACDE$ mostrado embaixo. (Esse paralelogramo $ACDE$ também está identificado na célula unitária acima.)



A área de $ACDE$ é apenas o comprimento de (\overline{CD}) vezes a altura (\overline{BC}) . Mas (\overline{CD}) é simplesmente igual a a , enquanto (\overline{BC}) é igual a

$$\overline{BC} = a \cos(30^\circ) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Dessa forma, a área da base é igual a

$$\text{ÁREA} = (3)(\overline{CD})(\overline{BC}) = (3)(a)\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right) = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2}$$

Outra vez, o volume da célula unitária V_C é simplesmente o produto da ÁREA vezes c ; assim,

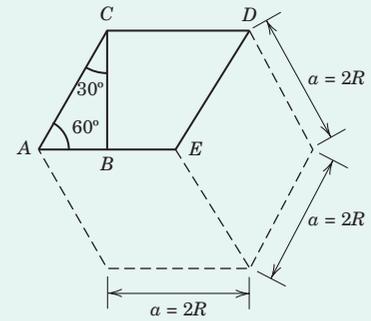
$$\begin{aligned} V_C &= \text{ÁREA}(c) \\ &= \left(\frac{3a^2\sqrt{3}}{2}\right)(c) \\ &= \frac{3a^2c\sqrt{3}}{2} \end{aligned} \quad (3.7a)$$

- (b) Para essa parte do problema, tudo o que temos a fazer é concluir que o parâmetro da rede cristalina a está relacionado com o raio atômico da seguinte maneira:

$$a = 2R$$

Agora, fazendo essa substituição em a na Equação 3.7a, temos

$$\begin{aligned} V_C &= \frac{3(2R)^2c\sqrt{3}}{2} \\ &= 6R^2c\sqrt{3} \end{aligned} \quad (3.7b)$$



3.5 CÁLCULOS DA MASSA ESPECÍFICA

Um conhecimento da estrutura cristalina de um sólido metálico permite o cálculo da sua massa específica teórica ρ por meio da relação

Densidade
teórica para
metais

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \quad (3.8)$$

em que

n = número de átomos associados a cada célula unitária

A = peso atômico

V_C = volume da célula unitária

N_A = número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol)

PROBLEMA-EXEMPLO 3.4

Cálculo da Massa Específica Teórica para o Cobre

O cobre possui um raio atômico de 0,128 nm, uma estrutura cristalina CFC e um peso atômico de 63,5 g/mol. Calcule a massa específica teórica e compare a resposta com a massa específica medida experimentalmente.

Solução

A Equação 3.8 é empregada na solução desse problema. Uma vez que a estrutura cristalina é CFC, n , o número de átomos por célula unitária, é igual a 4. Além disso, o peso atômico A_{Cu} é dado como 63,5 g/mol. O volume da célula unitária V_C para a estrutura CFC foi determinado no Problema-Exemplo 3.1 como igual a $16R^3\sqrt{2}$, em que o valor de R , o raio atômico, é 0,128 nm.

A substituição dos vários parâmetros na Equação 3.8 fornece

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_C N_A} = \frac{nA_{\text{Cu}}}{(16R^3\sqrt{2})N_A} \\ &= \frac{(4 \text{ átomos/célula unitária})(63,5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2} (1,28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/\text{célula unitária}](6,022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})} \\ &= 8,89 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

O valor encontrado na literatura para a massa específica do cobre é de 8,94 g/cm³, que está em excelente concordância com o resultado anterior.

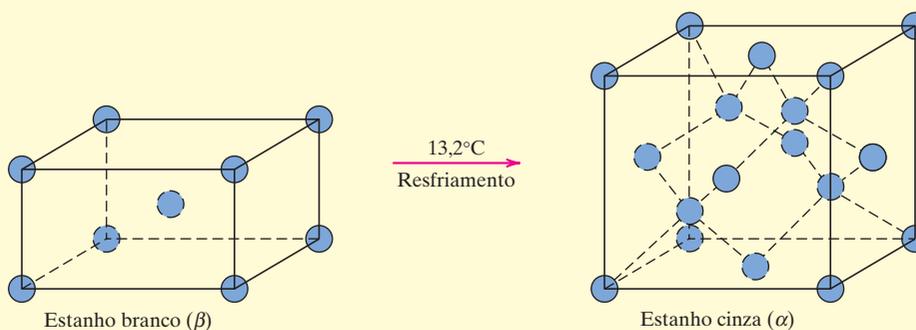
3.6 POLIMORFISMO E ALOTROPIA**polimorfismo
alotropia**

Alguns metais, assim como alguns ametais, podem ter mais de uma estrutura cristalina, um fenômeno conhecido como **polimorfismo**. Quando encontrada em sólidos elementares, essa condição é frequentemente denominada **alotropia**. A estrutura cristalina que prevalece depende tanto da temperatura quanto da pressão externa. Um exemplo familiar é encontrado no carbono: a grafita é o polimorfo estável sob as condições ambientes, enquanto o diamante é formado sob pressões extremamente elevadas. Ainda, o ferro puro possui uma estrutura cristalina CCC à temperatura ambiente, que muda para CFC a 912°C (1674°F). Na maioria das vezes, uma transformação polimórfica é acompanhada de uma mudança na massa específica e em outras propriedades físicas.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A***Estanho (Sua Transformação Alotrópica)***

Outro metal comum que apresenta uma mudança alotrópica é o estanho. O estanho branco (ou β), que possui uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado à temperatura ambiente, transforma-se a 13,2°C

(55,8°F) no estanho cinza (ou α), que possui uma estrutura cristalina semelhante à do diamante (isto é, a estrutura cristalina cúbica do diamante); essa transformação está representada esquematicamente na figura a seguir.



(continua)

A taxa na qual essa mudança ocorre é extremamente lenta; entretanto, quanto menor a temperatura (abaixo de $13,2^{\circ}\text{C}$), mais rápida é a taxa de transformação. Acompanhando essa transformação do estanho branco em estanho cinza, ocorre um aumento no volume (27%); de maneira correspondente, ocorre também uma diminuição na massa específica (de $7,30\text{ g/cm}^3$ para $5,77\text{ g/cm}^3$). Conseqüentemente, essa expansão no volume resulta na desintegração do estanho branco metálico em um pó grosseiro do alótropo cinza. Em temperaturas subambientais normais, não há necessidade de preocupação com esse processo de desintegração em produtos de estanho, uma vez que a transformação ocorre a uma taxa muitíssimo lenta.

Essa transição de estanho branco em estanho cinza produziu alguns resultados dramáticos na Rússia em 1850. O inverno naquele ano foi particularmente frio, com a ocorrência de temperaturas mínimas recordes durante longos períodos de tempo. Os uniformes de alguns soldados russos tinham botões de estanho, muitos dos quais se desfizeram em razão dessas condições extremamente frias, assim como também ocorreu com muitos dos tubos de estanho usados em órgãos de igrejas. Esse problema veio a ser conhecido como a *doença do estanho*.



Amostra de estanho branco (esquerda). Outra amostra desintegrada por causa de sua transformação em estanho cinza (direita), após ser resfriada e mantida a uma temperatura abaixo de $13,2^{\circ}\text{C}$ durante um período de tempo prolongado.

(Essa fotografia é uma cortesia do professor Bill Plumbridge, Departamento de Engenharia de Materiais, The Open University, Milton Keynes, Inglaterra.)

3.7 SISTEMAS CRISTALINOS



Sistemas Cristalinos e Células Unitárias para os Metais

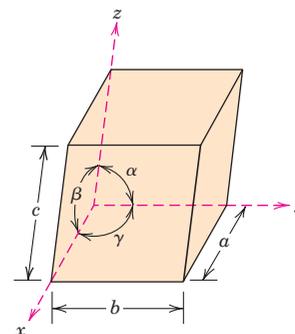
parâmetros da rede cristalina

sistema cristalino

Como existem muitas estruturas cristalinas diferentes, algumas vezes é conveniente dividi-las em grupos, de acordo com as configurações das células unitárias e/ou dos arranjos atômicos. Um desses grupos está baseado na geometria da célula unitária, isto é, na forma do paralelepípedo apropriado para representar a célula unitária, independente das posições dos átomos na célula. Nesse contexto, é estabelecido um sistema de coordenadas xyz que tem sua origem localizada em um dos vértices da célula unitária; cada um dos eixos x , y e z coincide com uma das três arestas do paralelepípedo, as quais se estendem a partir desse vértice, como ilustrado na Figura 3.5. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a , b e c , e os três ângulos entre os eixos α , β e γ . Esses parâmetros estão indicados na Figura 3.5 e são algumas vezes denominados **parâmetros de rede** de uma estrutura cristalina.

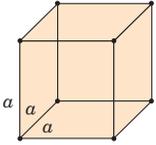
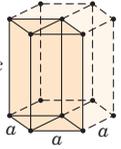
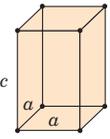
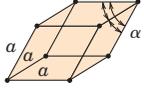
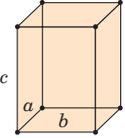
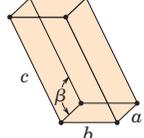
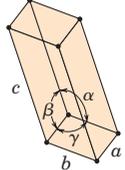
Com base nesse princípio, existem sete possíveis combinações diferentes de a , b e c , e α , β e γ , cada uma das quais representando um **sistema cristalino** distinto. Esses sete sistemas cristalinos são os sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico,² monoclinico e triclinico. As relações para os parâmetros de rede e as representações das células unitárias para cada um desses sistemas estão mostradas na Tabela 3.2. O sistema cúbico, para o qual $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, possui o maior grau de simetria. A menor simetria é exibida pelo sistema triclinico, uma vez que nele $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

Figura 3.5 Uma célula unitária com os eixos coordenados x , y e z , mostrando os comprimentos axiais (a , b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ).



²Também chamado de *trigonal*.

Tabela 3.2 Relações entre os Parâmetros da Rede Cristalina e Figuras Mostrando as Geometrias das Células Unitárias para os Sete Sistemas Cristalinos

<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Relações Axiais</i>	<i>Ângulos entre os Eixos</i>	<i>Geometria da Célula Unitária</i>
 Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
 Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
 Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
 Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

A partir da discussão das estruturas cristalinas dos metais, deve estar claro que tanto a estrutura CFC quanto a CCC pertencem ao sistema cristalino cúbico, enquanto a estrutura HC se enquadra no sistema hexagonal. A célula unitária hexagonal convencional é formada, na realidade, por três paralelepípedos posicionados, como apresentado na Tabela 3.2.



Verificação de Conceitos 3.2 Qual é a diferença entre estrutura cristalina e sistema cristalino?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

É importante observar que muitos dos princípios e conceitos abordados nas discussões anteriores, neste capítulo, também são aplicáveis aos sistemas cristalinos cerâmicos e poliméricos (Capítulos 12 e 14). Por exemplo, as estruturas cristalinas são, com mais frequência, descritas em termos de células unitárias, que são normalmente mais complexas que as dos sistemas CFC, CCC e HC. Além disso, para esses outros sistemas, estamos frequentemente interessados em determinar os fatores de empacotamento atômico e as massas específicas, usando formas modificadas das Equações 3.3 e 3.8. Ainda, de acordo com a geometria da célula unitária, as estruturas cristalinas desses outros tipos de materiais também estão agrupadas nos sete sistemas cristalinos.

Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Ao lidar com materiais cristalinos, muitas vezes torna-se necessário especificar um ponto particular no interior de uma célula unitária, uma direção cristalográfica, ou algum plano cristalográfico de átomos. Convenções de identificação foram estabelecidas, em que três números ou índices são empregados para designar as localizações de pontos, as direções e os planos. A base para a determinação dos valores dos índices é a célula unitária, com um sistema de coordenadas, para a direita, que consiste em três eixos (x , y e z) com origem em um dos vértices e coincidentes com as arestas da célula unitária, como ilustrado na Figura 3.5. Para alguns sistemas cristalinos (que são os sistemas hexagonal, romboédrico, monoclinico e triclinico), os três eixos *não* são mutuamente perpendiculares, como no sistema de coordenadas cartesianas familiar.

3.8 COORDENADAS DOS PONTOS

Algumas vezes é necessário especificar uma posição na rede cristalina dentro de uma célula unitária. Isso é possível usando três índices de coordenadas de pontos: q , r e s . Esses índices são múltiplos fracionários dos comprimentos da aresta da célula unitária a , b e c , isto é, q é algum comprimento fracionário de a ao longo do eixo x , r é algum comprimento fracionário de b ao longo do eixo y e, de maneira semelhante, para s ; ou

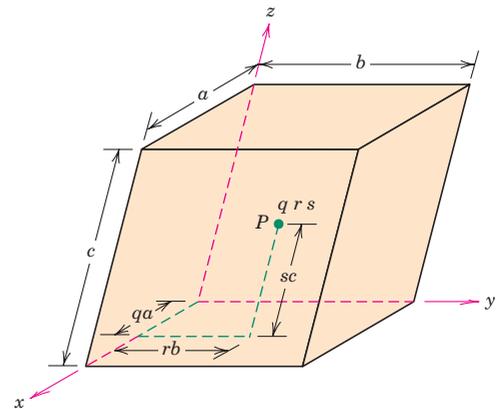
$$qa = \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } x \quad (3.9a)$$

$$rb = \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } y \quad (3.9b)$$

$$sc = \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } z \quad (3.9c)$$

Para ilustrar, considere a célula unitária na Figura 3.6, o sistema coordenado x - y - z com sua origem localizada em um vértice da célula unitária, e o local da rede cristalina localizado no ponto P . Observe como a posição de P está relacionada com os produtos entre seus índices coordenados q , r e s e os comprimentos das arestas das células unitárias.³

Figura 3.6 A maneira segundo a qual são determinadas as coordenadas q , r e s do ponto P no interior da célula unitária. A coordenada q (que é uma fração) corresponde à distância qa ao longo do eixo x , para a qual a é o comprimento da aresta da célula unitária. As respectivas coordenadas r e s para os eixos y e z são determinadas de maneira semelhante.

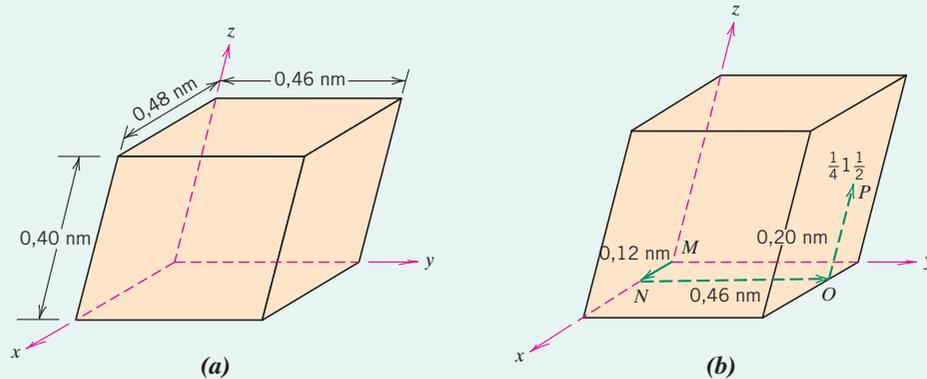


³Optamos por não separar os índices q , r e s por meio de vírgulas ou quaisquer outras marcas de pontuação (que é a convenção normal).

PROBLEMA-EXEMPLO 3.5

Localização de um Ponto com Coordenadas Específicas

Para a célula unitária mostrada na figura (a) a seguir, localize o ponto com coordenadas $\frac{1}{4} 1 \frac{1}{2}$.



Solução

A partir da figura (a), os comprimentos das arestas para essa célula unitária são os seguintes: $a = 0,48$ nm, $b = 0,46$ nm e $c = 0,40$ nm. Além disso, em função da discussão anterior, os três índices de coordenadas do ponto são $q = \frac{1}{4}$, $r = 1$ e $s = \frac{1}{2}$. Usamos as Equações 3.9a a 3.9c para determinar as posições na rede cristalina para esse ponto, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } x &= qa \\ &= \left(\frac{1}{4}\right)a = \frac{1}{4}(0,48 \text{ nm}) = 0,12 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } y &= rb \\ &= (1)b = 1(0,46 \text{ nm}) = 0,46 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } z &= sc \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)c = \frac{1}{2}(0,40 \text{ nm}) = 0,20 \text{ nm} \end{aligned}$$

Para localizar o ponto que possui essas coordenadas dentro da célula unitária, primeiro usamos a posição x na rede cristalina e movemos, a partir da origem da célula unitária (ponto M), 0,12 nm ao longo do eixo x (até o ponto N), como mostrado na figura (b). De maneira semelhante, usando a posição y na rede cristalina, prosseguimos 0,46 nm paralelamente ao eixo y , do ponto N até o ponto O . Enfim, movemos dessa posição 0,20 nm paralelamente ao eixo z , até o ponto P (conforme a posição z na rede cristalina), como também está assinalado na figura (b). Assim, o ponto P corresponde às coordenadas de ponto $\frac{1}{4} 1 \frac{1}{2}$.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.6

Especificação de Índices das Coordenadas de Pontos

Especifique os índices das coordenadas para todos os pontos numerados da célula unitária na ilustração a seguir.

Solução

Para essa célula unitária, os pontos coordenados estão localizados em todos os oito vértices com um único ponto na posição central.

O ponto 1 está localizado na origem do sistema de coordenadas, e, portanto, os seus índices da posição na rede cristalina em referência aos eixos x , y e z são $0a$, $0b$ e $0c$, respectivamente. E, a partir das Equações 3.9a a 3.9c,

posição na rede cristalina em referência ao eixo $x = 0a = qa$

posição na rede cristalina em referência ao eixo $y = 0b = rb$

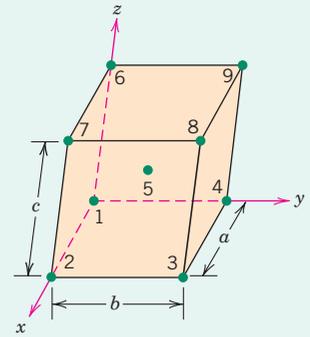
posição na rede cristalina em referência ao eixo $z = 0c = sc$

Resolvendo as três expressões acima para os valores dos índices q, r e s , obtemos

$$q = \frac{0a}{a} = 0$$

$$r = \frac{0b}{b} = 0$$

$$s = \frac{0c}{c} = 0$$



Portanto, esse é o ponto $0\ 0\ 0$.

Uma vez que o ponto de número 2 está localizado a um comprimento da aresta da célula unitária ao longo do eixo x , os seus índices de posição na rede cristalina em referência aos eixos x, y e z são $a, 0b$ e $0c, c$

índice da posição na rede cristalina em referência ao eixo $x = a = qa$

índice da posição na rede cristalina em referência ao eixo $y = 0b = rb$

índice da posição na rede cristalina em referência ao eixo $z = 0c = sc$

Assim, determinamos os valores para os índices q, r e s da seguinte maneira:

$$q = 1 \quad r = 0 \quad s = 0$$

Dessa forma, o ponto 2 é $1\ 0\ 0$.

Esse mesmo procedimento é conduzido para os sete pontos restantes na célula unitária. Os índices dos pontos para todas as nove posições estão listados na tabela a seguir.

Número do Ponto	q	r	s
1	0	0	0
2	1	0	0
3	1	1	0
4	0	1	0
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	0	0	1
7	1	0	1
8	1	1	1
9	0	1	1

3.9 DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS



Direções Cristalográficas

Uma *direção cristalográfica* é definida como uma linha direcionada entre dois pontos, ou um *vetor*. As seguintes etapas são usadas para determinar os três índices direcionais:

1. Em primeiro lugar, constrói-se um sistema de coordenadas x - y - z para a direita. Por questão de conveniência, a sua origem é posicionada em um vértice da célula unitária.

2. São determinadas as coordenadas de dois pontos que estão sobre o mesmo vetor direção (em referência ao sistema de coordenadas). Por exemplo, para a parte traseira do vetor, o ponto 1: x_1, y_1 e z_1 ; enquanto para a parte dianteira do vetor, o ponto 2: x_2, y_2 e z_2 .
3. As coordenadas do ponto traseiro são subtraídas dos componentes do ponto dianteiro, isto é, $x_2 - x_1, y_2 - y_1$ e $z_2 - z_1$.
4. Essas diferenças nas coordenadas são então normalizadas em termos de (isto é, divididas por) seus respectivos parâmetros da rede cristalina a, b e c , ou seja,

$$\frac{x_2 - x_1}{a} \quad \frac{y_2 - y_1}{b} \quad \frac{z_2 - z_1}{c}$$

que fornece um conjunto de três números.

5. Se necessário, esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum para reduzi-los aos menores valores inteiros.
6. Os três índices resultantes, sem separação por vírgulas, são colocados entre colchetes: $[uvw]$. Os inteiros u, v e w correspondem às diferenças de coordenadas normalizadas com referência aos eixos x, y e z , respectivamente.

Em resumo, os índices u, v e w podem ser determinados usando as seguintes equações:

$$u = n \left(\frac{x_2 - x_1}{a} \right) \tag{3.10a}$$

$$v = n \left(\frac{y_2 - y_1}{b} \right) \tag{3.10b}$$

$$w = n \left(\frac{z_2 - z_1}{c} \right) \tag{3.10c}$$

Nessas expressões, n é o fator que pode ser exigido para reduzir u, v e w a números inteiros.

Para cada um dos três eixos haverá tanto coordenadas positivas quanto coordenadas negativas. Dessa forma, índices negativos também são possíveis, os quais são representados por uma barra sobre o índice apropriado. Por exemplo, a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ teria um componente na direção $-y$. Além disso, a mudança dos sinais de todos os índices produz uma direção antiparalela; isto é, a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ é diretamente oposta à direção $[111]$. Se mais de uma direção (ou plano) tiver que ser especificada para uma estrutura cristalina específica, torna-se imperativo para manter a consistência, que uma convenção positiva-negativa, uma vez estabelecida, não seja mudada.

As direções $[100], [110]$ e $[111]$ são direções corriqueiras; elas estão representadas na célula unitária na Figura 3.7.

Para algumas estruturas cristalinas, várias direções não paralelas com índices diferentes são *cristalograficamente equivalentes*; isso significa que o espaçamento entre os átomos ao longo de cada direção é o mesmo. Por exemplo, nos cristais cúbicos, todas as direções representadas pelos seguintes índices são equivalentes: $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001]$ e $[00\bar{1}]$. Por conveniência, as direções equivalentes são agrupadas como uma *família*, que é representada entre colchetes angulados: $\langle 110 \rangle$. Além disso, nos cristais cúbicos, as direções que possuem índices iguais, independente da ordem em que esses índices aparecem ou dos seus sinais — por exemplo, $[123]$ e $[\bar{2}1\bar{3}]$ — são equivalentes. No entanto, em geral isso não é válido para outros sistemas cristalinos. Por exemplo, nos cristais com simetria tetragonal, as direções $[100]$ e $[010]$ são equivalentes, enquanto as direções $[100]$ e $[001]$ não são.

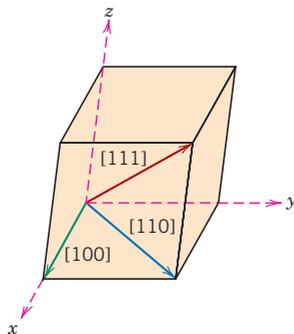


Figura 3.7 As direções $[100], [110]$ e $[111]$ dentro de uma célula unitária.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.7

Determinação de Índices Direcionais

Determine os índices para a direção mostrada na figura abaixo.

Solução

Primeiro é necessário anotar as coordenadas das partes traseira e dianteira do vetor. A partir da ilustração, as coordenadas da parte traseira são:

$$x_1 = a \quad y_1 = 0b \quad z_1 = 0c$$

Para as coordenadas da parte dianteira,

$$x_2 = 0a \quad y_2 = b \quad z_2 = c/2$$

Então, tomando as diferenças entre as coordenadas dos pontos,

$$x_2 - x_1 = 0a - a = -a$$

$$y_2 - y_1 = b - 0b = b$$

$$z_2 - z_1 = c/2 - 0c = c/2$$

Agora é possível usar as Equações 3.10a a 3.10c para calcular os valores de u , v e w . Contudo, uma vez que a diferença $z_2 - z_1$ é uma fração (isto é, $c/2$), antecipamos que para obter valores inteiros para os três índices será necessário atribuir um valor de 2 a n . Dessa forma,

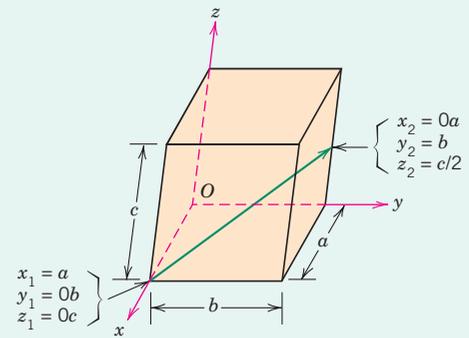
$$u = n \left(\frac{x_2 - x_1}{a} \right) = 2 \left(\frac{-a}{a} \right) = -2$$

$$v = n \left(\frac{y_2 - y_1}{b} \right) = 2 \left(\frac{b}{b} \right) = 2$$

$$w = n \left(\frac{z_2 - z_1}{c} \right) = 2 \left(\frac{c/2}{c} \right) = 1$$

Finalmente, a colocação dos índices $-2, 2$ e 1 entre colchetes leva a $[\bar{2}21]$ como a designação de direção.⁴ Esse procedimento pode ser resumido como a seguir:

	x	y	z
Coordenadas da parte dianteira (x_2, y_2, z_2)	$0a$	b	$c/2$
Coordenadas da parte traseira (x_1, y_1, z_1)	a	$0b$	$0c$
Diferenças de coordenadas	$-a$	b	$c/2$
Valores calculados de u, v e w	$u = -2$	$v = 2$	$w = 1$
Colocação entre colchetes	$[\bar{2}21]$		

**Direções em Cristais Hexagonais**

Um problema surge quando há cristais com simetria hexagonal, pois algumas direções cristalográficas equivalentes não possuem o mesmo conjunto de índices. Por exemplo, a direção $[111]$ é equivalente à direção $[\bar{1}01]$ em vez da direção com índices que são combinações de 1s e -1 s. Essa situação é resolvida com a utilização de um sistema de coordenadas com quatro eixos, ou de *Miller-Bravais*.

⁴Se esses valores de u, v e w não forem inteiros, será necessário escolher outro valor para n .

PROBLEMA-EXEMPLO 3.8

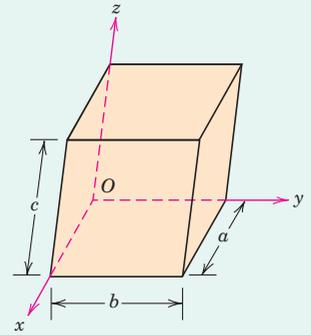
Construção de uma Direção Cristalográfica Específica

Dentro da seguinte célula unitária, desenhe uma direção $[1\bar{1}0]$ com a sua parte traseira na origem do sistema de coordenadas, o ponto O .

Solução

Esse problema é resolvido invertendo-se o procedimento do exemplo anterior. Para essa direção $[1\bar{1}0]$,

$$\begin{aligned} u &= 1 \\ v &= -1 \\ w &= 0 \end{aligned}$$



Uma vez que a parte traseira do vetor direção está posicionada na origem, suas coordenadas são as seguintes:

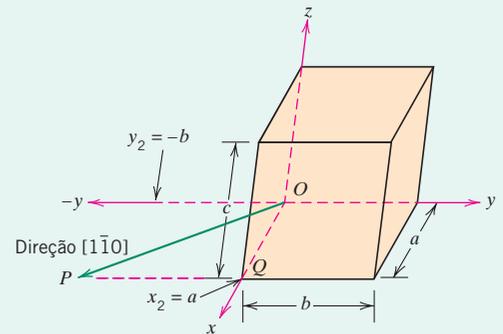
$$\begin{aligned} x_1 &= 0a \\ y_1 &= 0b \\ z_1 &= 0c \end{aligned}$$

Agora queremos resolver para as coordenadas da parte dianteira do vetor, isto é, x_2, y_2 e z_2 . Isso é possível usando formas rearranjadas das Equações 3.10a a 3.10c, e incorporando os valores acima para os três índices direcionais (u, v e w), além das coordenadas para a parte traseira do vetor. Tomando o valor de n como sendo igual a 1, pois todos os três índices direcionais são inteiros, temos

$$\begin{aligned} x_2 &= ua + x_1 = (1)(a) + 0a = a \\ y_2 &= vb + y_1 = (-1)(b) + 0b = -b \\ z_2 &= wc + z_1 = (0)(c) + 0c = 0c \end{aligned}$$

O processo de construção para esse vetor direção está mostrado na figura ao lado.

Uma vez que a parte traseira do vetor está posicionada na origem, começamos no ponto identificado como O e então movemos passo a passo para localizar a parte dianteira do vetor. Uma vez que a coordenada x para a parte dianteira do vetor (x_2) é igual a a , prosseguimos, a partir do ponto O , com a unidades ao longo do eixo x , até o ponto Q . A partir do ponto Q , movemos b unidades paralelamente ao eixo $-y$, até o ponto P , já que a coordenada y para a parte dianteira do vetor (y_2) é igual a $-b$. Não existe componente z para o vetor, já que a coordenada z para a parte dianteira do vetor (z_2) é igual a $0c$. Finalmente, constrói-se o vetor correspondente a essa direção $[1\bar{1}0]$ traçando uma linha desde o ponto O até o ponto P , como mostrado na ilustração.

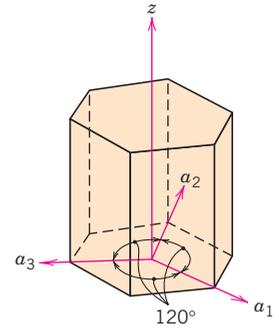


vais, como ilustrado na Figura 3.8. Os três eixos a_1, a_2 e a_3 estão contidos em um único plano (chamado de *plano basal*) e formam ângulos de 120° entre si. O eixo z é perpendicular a esse plano basal. Os índices direcionais, que são obtidos como descrito anteriormente, são representados por quatro índices, no formato $[uvw]$; por convenção, os índices u, v e t estão relacionados com diferenças nas coordenadas do vetor em referência aos respectivos eixos a_1, a_2 e a_3 no plano basal; o quarto índice diz respeito ao eixo z .

A conversão do sistema com três índices para o sistema com quatro índices, conforme

$$[UVW] \rightarrow [uvw]$$

Figura 3.8 Sistema de eixos coordenados para uma célula unitária hexagonal (sistema de Miller-Bravais).



é realizada com o emprego das seguintes fórmulas:⁵

$$u = \frac{1}{3}(2U - V) \quad (3.11a)$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U) \quad (3.11b)$$

$$t = -(u + v) \quad (3.11c)$$

$$w = W \quad (3.11d)$$

Aqui, os índices escritos em letras maiúsculas U , V e W estão associados ao sistema com três índices (em lugar de u , v e w , conforme anteriormente), enquanto os índices em letras minúsculas u , v , t e w estão associados ao novo sistema com quatro índices de Miller-Bravais. Por exemplo, usando essas equações, a direção $[010]$ torna-se $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Várias direções diferentes estão indicadas na célula unitária hexagonal na Figura 3.9.

Na construção das direções cristalográficas para os cristais hexagonais, às vezes é mais conveniente modificar o sistema de coordenadas com quatro eixos mostrado na Figura 3.8, naquele que está mostrado na Figura 3.10; aqui, foi construída uma grade sobre o plano basal que consiste em conjuntos de linhas paralelas a cada um dos eixos a_1 , a_2 e a_3 . As interseções de dois conjuntos de linhas paralelas (por exemplo, aquelas para a_2 e a_3) estão sobre o outro eixo e o dividem (isto é, dividem a_1 em terços) dentro da célula unitária hexagonal. Além disso, o eixo z na Figura 3.10 também é repartido em três seções com comprimentos iguais (nos pontos m e n). Esse esquema é referido como um sistema de coordenadas com escala reduzida.

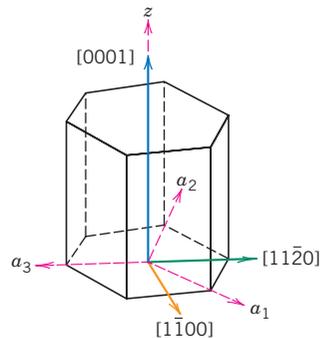


Figura 3.9 As direções $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ e $[11\bar{2}0]$ para o sistema cristalino hexagonal.

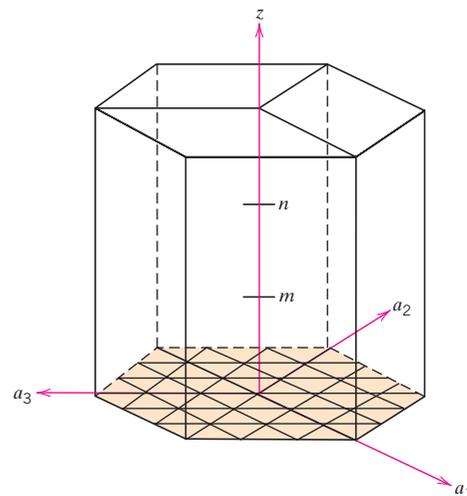


Figura 3.10 Sistema de eixos coordenados com escala reduzida para células unitárias hexagonais que pode ser empregado para marcar direções cristalográficas.

⁵A redução ao menor conjunto de inteiros pode ser necessária, conforme discutido anteriormente.

A construção de uma direção especificada por quatro índices é realizada com a utilização de um procedimento semelhante ao utilizado para outros sistemas cristalinos — pela subtração das coordenadas para a parte traseira do vetor das coordenadas para a parte dianteira do vetor. Para os quatro eixos coordenados na Figura 3.10, usamos as seguintes designações para as coordenadas dianteira e traseira:

<i>Eixo</i>	<i>Coordenada da Parte Dianteira</i>	<i>Coordenada da Parte Traseira</i>
a_1	a'_1	a''_1
a_2	a'_2	a''_2
a_3	a'_3	a''_3
z	z'	z''

Utilizando esse sistema, os equivalentes aos índices hexagonais u, v, t e w das Equações 3.10a a 3.10c são os seguintes:

$$u = 3n \left(\frac{a'_1 - a''_1}{a} \right) \quad (3.12a)$$

$$v = 3n \left(\frac{a'_2 - a''_2}{a} \right) \quad (3.12b)$$

$$t = 3n \left(\frac{a'_3 - a''_3}{a} \right) \quad (3.12c)$$

$$w = 3n \left(\frac{z' - z''}{c} \right) \quad (3.12d)$$

Nessas expressões, o parâmetro n está incluído para facilitar, se necessário, a redução dos índices u, v, t e w a valores inteiros.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.9

Conversão e Construção de Índices Direcionais para uma Célula Unitária Hexagonal

- (a) Converta a direção [111] ao sistema de quatro índices para cristais hexagonais.
- (b) Desenhe essa direção no sistema de coordenadas com escala reduzida (de acordo com a Figura 3.10).
- (c) Então, desenhe a direção [111] em uma célula unitária hexagonal que utilize um sistema de coordenadas com três eixos (a_1, a_2, z).

Solução

- (a) Essa conversão é feita usando as Equações 3.11a–3.11d, em que

$$U = 1 \quad V = 1 \quad W = 1$$

Dessa forma,

$$u = \frac{1}{3}(2U - V) = \frac{1}{3}[(2)(1) - 1] = \frac{1}{3}$$

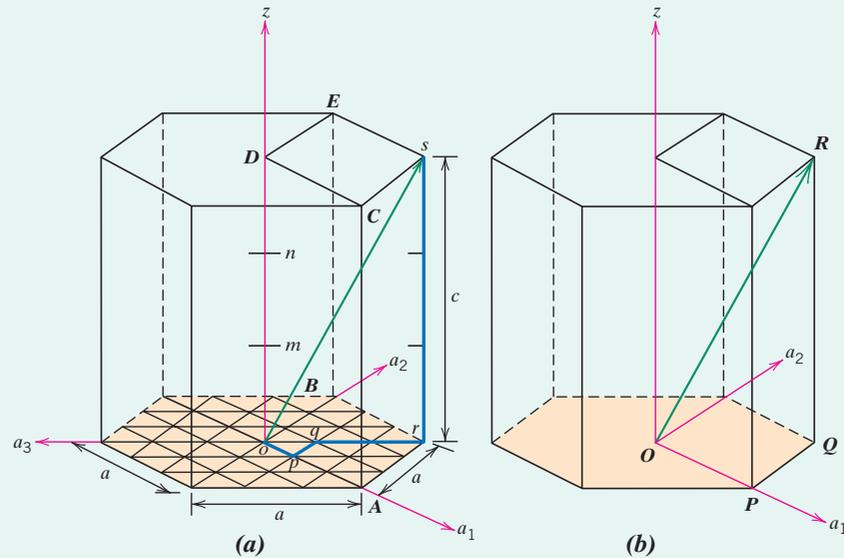
$$v = \frac{1}{3}(2V - U) = \frac{1}{3}[(2)(1) - 1] = \frac{1}{3}$$

$$t = -(u + v) = -\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\right) = -\frac{2}{3}$$

$$w = W = 1$$

A multiplicação dos índices anteriores por 3 reduz os mesmos ao menor conjunto de inteiros, que fornece os valores para u , v , t e w de 1, 1, -2 e 3, respectivamente. Assim, a direção [111] torna-se $[11\bar{2}3]$.

- (b) O seguinte esboço (a) mostra uma célula unitária hexagonal na qual foi desenhado o sistema de coordenadas com escala reduzida.



Além disso, um dos três paralelepípedos que compõem a célula hexagonal está delineado — seus vértices estão identificados com as letras o - A - r - B - C - D - E - s , com a origem do sistema coordenado de eixos a_1 - a_2 - a_3 - z localizada no vértice identificado como o . É dentro dessa célula unitária que será desenhada a direção $[11\bar{2}3]$. Por conveniência, vamos posicionar a parte traseira do vetor na origem do sistema de coordenadas, o que significa que $a_1'' = a_2'' = a_3'' = 0a$, e $z'' = 0c$. As coordenadas para a parte dianteira do vetor ($a_1' = a_2' = a_3'$ e z') podem ser determinadas usando formas rearranjadas das Equações 3.12a-3.12d, tomando o valor de n como igual à unidade. Dessa forma,

$$a_1' = \frac{ua}{3n} + a_1'' = \frac{(1)(a)}{(3)(1)} + 0a = \frac{a}{3}$$

$$a_2' = \frac{va}{3n} + a_2'' = \frac{(1)(a)}{(3)(1)} + 0a = \frac{a}{3}$$

$$a_3' = \frac{ta}{3n} + a_3'' = \frac{(-2)(a)}{(3)(1)} + 0a = \frac{-2a}{3}$$

$$z' = \frac{wc}{3n} + z'' = \frac{(3)(c)}{(3)(1)} + 0c = c$$

Ao construir esse vetor direção, começamos na origem (ponto o) e, primeiro, prosseguimos $\frac{a}{3}$ unidades ao longo do eixo a_1 até o ponto p ; em seguida, vamos desse ponto, paralelamente ao eixo a_2 , $\frac{a}{3}$ unidades até o ponto q ; então, paralelamente ao eixo a_3 , $-\frac{2a}{3}$ unidades até o ponto r ; e, enfim, continuamos paralelamente ao eixo z , c unidades até o ponto s . Dessa forma, como mostrado no esboço, a direção $[11\bar{2}3]$ é representada pelo vetor que está direcionado do ponto o até o ponto s .

- (c) Obviamente, é possível desenhar a direção [111] equivalente usando um sistema de eixos com três coordenadas (a_1 - a_2 - z) e a técnica convencional. Isso está representado no esboço (b). Nesse caso, modificamos as Equações 3.10a-3.10c para a seguinte forma:

$$U = n \left(\frac{a_1' - a_1''}{a} \right) \quad (3.13a)$$

$$V = n \left(\frac{a_2' - a_2''}{a} \right) \quad (3.13b)$$

$$W = n \left(\frac{z' - z''}{c} \right) \quad (3.13c)$$

aqui, novamente, os índices com uma e duas linhas para a_1 , a_2 e z representam as coordenadas para as partes dianteira e traseira, respectivamente. Quando localizamos as coordenadas para a parte traseira na origem (isto é, consideramos $a_1'' = a_2'' = 0a$, e $z'' = 0c$) tornamos as coordenadas da parte dianteira do vetor (isto é, com uma linha) das equações acima os parâmetros dependentes (enquanto assumimos $n = 1$), obtemos o seguinte resultado:

$$a_1' = \frac{Ua}{n} + a_1'' = \frac{(1)(a)}{(1)} + 0a = a$$

$$a_2' = \frac{Va}{n} + a_2'' = \frac{(1)(a)}{(1)} + 0a = a$$

$$z' = \frac{Wc}{n} + z'' = \frac{(1)(c)}{(1)} + 0c = c$$

Para localizar a parte dianteira do vetor, começamos na origem (ponto O), então prosseguimos a unidades ao longo do eixo a_1 (até o ponto P); em seguida, seguimos paralelamente ao eixo a_2 a unidades (até o ponto Q), e depois paralelamente ao eixo z , c unidades (até o ponto R). Dessa forma, a direção $[111]$ é representada pelo vetor que vai de O a R , como está mostrado.

Pode-se notar que essa direção $[111]$ é idêntica à direção $[11\bar{2}3]$ da parte (b).

A situação alternativa consiste em determinar os índices para uma direção que tenha sido desenhada no interior de uma célula unitária hexagonal. Para esse caso, é conveniente usar o sistema com três eixos coordenados a_1 - a_2 - z e, então, converter esses índices no conjunto equivalente para o esquema com quatro eixos. O seguinte problema-exemplo demonstra esse procedimento.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.10

Determinação dos Índices Direcionais para uma Célula Unitária Hexagonal

Determine os índices direcionais (sistema de quatro índices) para a direção mostrada na figura a seguir.

Solução

A primeira coisa que precisamos fazer é determinar os índices U , V e W para o vetor em referência ao esquema com três eixos que está representado na figura; isso é possível com a utilização das Equações 3.13a a 3.13c. Uma vez que o vetor direção passa pela origem do sistema de coordenadas, $a_1'' = a_2'' = 0a$, e $z'' = 0c$. Adicionalmente, a partir da figura, as coordenadas para a parte dianteira do vetor são as seguintes:

$$a_1' = 0a$$

$$a_2' = -a$$

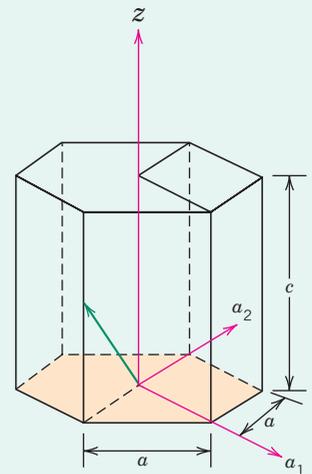
$$z' = \frac{c}{2}$$

Uma vez que o denominador em z' é igual a 2, admitimos que $n = 2$. Portanto,

$$U = n \left(\frac{a_1' - a_1''}{a} \right) = 2 \left(\frac{0a - 0a}{a} \right) = 0$$

$$V = n \left(\frac{a_2' - a_2''}{a} \right) = 2 \left(\frac{-a - 0a}{a} \right) = -2$$

$$W = n \left(\frac{z' - z''}{c} \right) = 2 \left(\frac{c/2 - 0c}{c} \right) = 1$$



Essa direção é representada com a colocação dos índices acima entre colchetes, ou seja, $[0\bar{2}1]$.

Agora, é necessário converter esses índices em um conjunto de índices com referência ao esquema com quatro eixos. Isso exige o uso das Equações 3.11a a 3.11d. Para essa direção $[0\bar{2}1]$, temos

$$U = 0 \quad V = -2 \quad W = 1$$

e

$$u = \frac{1}{3}(2U - V) = \frac{1}{3}[(2)(0) - (-2)] = \frac{2}{3}$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U) = \frac{1}{3}[(2)(-2) - 0] = -\frac{4}{3}$$

$$t = -(u + v) = -\left(\frac{2}{3} - \frac{4}{3}\right) = \frac{2}{3}$$

$$w = W = 1$$

A multiplicação dos índices anteriores por 3 os reduz ao menor conjunto de inteiros, que fornece os valores 2, -4, 2 e 3 para u, v, t e w , respectivamente. Assim, o vetor direção mostrado na figura é $[2\bar{4}23]$.

3.10 PLANOS CRISTALOGRAFICOS



Planos Cristalográficos

As orientações dos planos em uma estrutura cristalina são representadas de uma maneira semelhante. Novamente, a célula unitária é a base, com o sistema de coordenadas com três eixos como está representado na Figura 3.5. Em todos os sistemas cristalinos, à exceção do sistema hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por três **índices de Miller** na forma (hkl) . Quaisquer dois planos paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos. O procedimento utilizado para determinar os valores dos índices h, k e l é o seguinte:

índices de Miller

1. Se o plano passa pela origem que foi selecionada, um outro plano paralelo deve ser construído no interior da célula unitária mediante uma translação apropriada, ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice de outra célula unitária.⁶
2. Desse modo, ou o plano cristalográfico intercepta ou é paralelo a cada um dos três eixos. A coordenada para a interseção do plano cristalográfico com cada um dos eixos é determinada (em referência à origem do sistema de coordenadas). Essas interseções para os eixos x, y e z serão designadas por A, B e C , respectivamente.
3. É preciso obter os valores inversos desses números. Para um plano paralelo a um eixo, deve-se considerar como tendo uma interseção no infinito resultando, portanto, em um índice igual a zero.
4. Os inversos das interseções são então normalizados em termos (isto é, multiplicados por) de seus respectivos parâmetros da rede cristalina a, b e c . Ou seja,

$$\frac{a}{A} \quad \frac{b}{B} \quad \frac{c}{C}$$

⁶Sugere-se o seguinte procedimento para selecionar uma nova origem:

Se o plano cristalográfico que intercepta a origem está sobre uma das faces da célula unitária, mova a origem a uma distância de uma unidade da célula unitária paralelamente ao eixo que intercepta esse plano.

Se o plano cristalográfico que intercepta a origem passa por um dos eixos da célula unitária, mova a origem a uma distância de uma unidade da célula unitária paralelamente a qualquer um dos outros dois eixos.

Em todos os casos, mova a origem a uma distância de uma unidade da célula unitária paralelamente a qualquer um desses três eixos da célula unitária.

5. Se necessário, esses três números são mudados para o conjunto de menores números inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum.⁷
6. Finalmente, os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados entre parênteses: (hkl) . Os inteiros h , k e l correspondem aos inversos normalizados das interseções, com referência aos eixos x , y e z , respectivamente.

Em resumo, os índices h , k e l podem ser determinados usando as seguintes equações:

$$h = \frac{na}{A} \tag{3.14a}$$

$$k = \frac{nb}{B} \tag{3.14b}$$

$$l = \frac{nc}{C} \tag{3.14c}$$

Nessas expressões, n é o fator que pode ser exigido para reduzir h , k e l a números inteiros.

Uma interseção no lado negativo da origem é indicada por uma barra ou um sinal de menos posicionado sobre o índice apropriado. Além disso, a inversão das direções de todos os índices especifica outro plano, que é paralelo e está do lado oposto e de maneira equidistante da origem. Vários planos com índices baixos estão representados na Figura 3.11.

Uma característica interessante e única dos cristais cúbicos é o fato de que os planos e direções com índices iguais são perpendiculares entre si; entretanto, para os demais sistemas cristalinos não existem relações geométricas simples entre planos e direções com índices iguais.

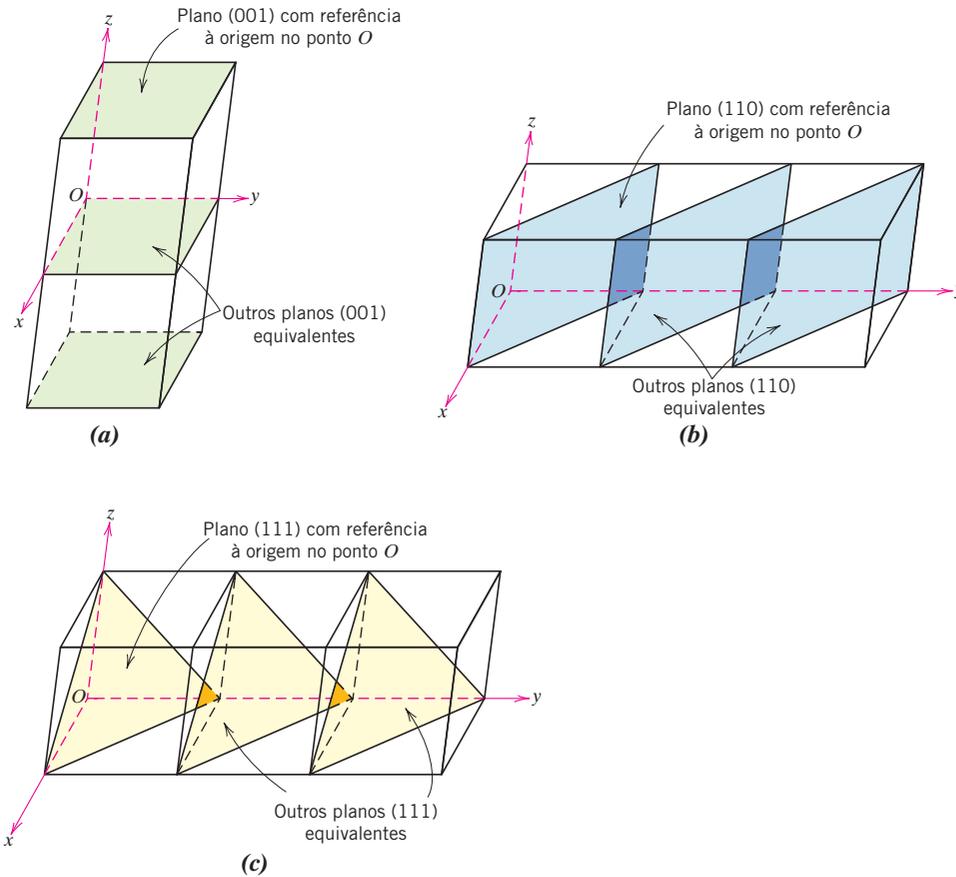


Figura 3.11

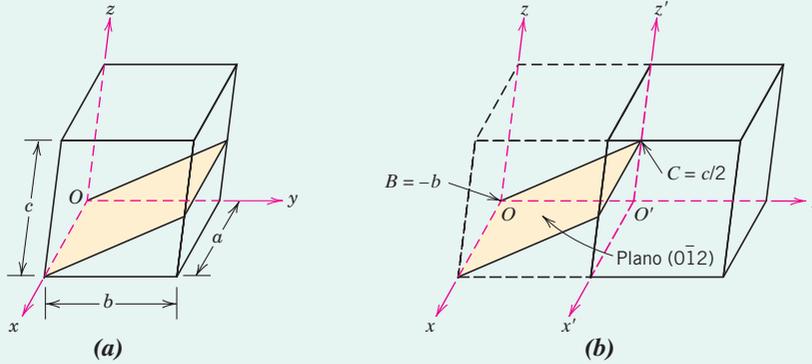
Representações de uma série de planos cristalográficos, cada um equivalente a (a) (001), (b) (110) e (c) (111).

⁷Ocasionalmente, a redução do índice não é realizada (por exemplo, para os estudos de difração de raios X descritos na Seção 3.16); por exemplo, o plano (002) não é reduzido a (001). Além disso, nos materiais cerâmicos o arranjo iônico para um plano com índices reduzidos pode ser diferente daquele para um plano que não teve seus índices reduzidos.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.11

Determinação de Índices Planares (Miller)

Determine os índices de Miller para o plano mostrado na figura (a) abaixo.

**Solução**

Uma vez que o plano passa pela origem selecionada O , uma nova origem deve ser escolhida no vértice de uma célula unitária adjacente. Ao escolher essa nova célula unitária, movemos a distância de uma unidade da célula unitária paralelamente ao eixo y , como está mostrado na figura (b). Assim, $x'-y-z'$ é o novo sistema de eixos coordenados que possui a sua origem localizada em O' . Uma vez que esse plano é paralelo ao eixo x' , a sua interseção é ∞a , isto é, $A = \infty a$. Adicionalmente, a partir da ilustração (b), as interseções com os eixos y e z' são as seguintes:

$$B = -b \quad C = c/2$$

Agora é possível usar as Equações 3.14a-3.14c para determinar os valores de h, k e l . Nesse ponto, vamos escolher um valor de 1 para n . Assim,

$$h = \frac{na}{A} = \frac{1a}{\infty a} = 0$$

$$k = \frac{nb}{B} = \frac{1b}{-b} = -1$$

$$l = \frac{nc}{C} = \frac{1c}{c/2} = 2$$

Finalmente, colocando entre parênteses os índices 0, -1 e 2, temos $(0\bar{1}2)$ como a designação para essa direção.⁸

Esse procedimento é resumido como a seguir:

	x	y	z
Interseções (A, B, C)	∞a	$-b$	$c/2$
Valores calculados de h, k e l (Equações 3.14a-3.14c)	$h = 0$	$k = -1$	$l = 2$
Colocação entre parênteses	$(0\bar{1}2)$		

⁸Se h, k e l não forem números inteiros, será necessário escolher outro valor para n .

PROBLEMA-EXEMPLO 3.12

Construção de um Plano Cristalográfico Específico

Construa um plano (101) dentro da célula unitária a seguir.

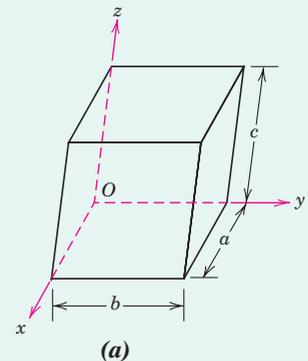
Solução

Para resolver esse problema, deve-se executar o procedimento empregado no exemplo anterior na ordem inversa. Para essa direção (101),

$$h = 1$$

$$k = 0$$

$$l = 1$$



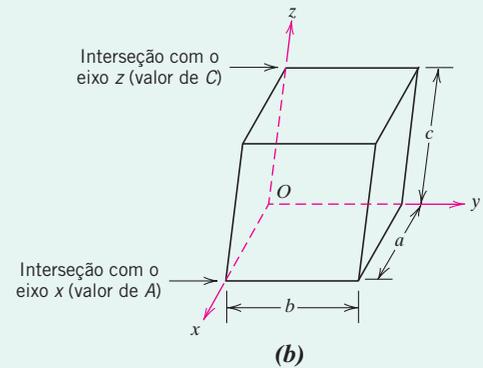
Com a utilização desses índices h, k e l , queremos resolver para os valores de A, B e C usando formas rearranjadas das Equações 3.14a-3.14c. Admitindo o valor de n como igual a 1, já que esses três índices de Miller são números inteiros, temos o seguinte:

$$A = \frac{na}{h} = \frac{(1)(a)}{1} = a$$

$$B = \frac{nb}{k} = \frac{(1)(b)}{0} = \infty b$$

$$C = \frac{nc}{l} = \frac{(1)(c)}{1} = c$$

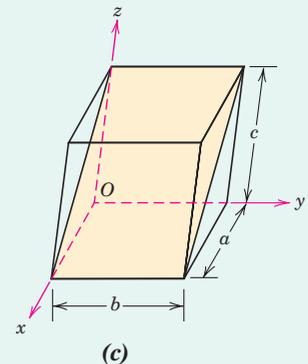
Assim, esse plano (101) intercepta o eixo x em a (pois $A = a$), é paralelo ao eixo y (pois $B = \infty b$), e intercepta o eixo z em c . Na célula unitária mostrada a seguir, estão anotados os locais das interseções para esse plano.



O único plano que é paralelo ao eixo y e que intercepta os eixos x e z nas coordenadas axiais a e c , respectivamente, é mostrado na sequência.

Note que a representação de um plano cristalográfico com referência a uma célula unitária é por meio de linhas que são desenhadas para indicar as interseções desse plano com as faces da célula unitária (ou extensões dessas faces). As seguintes diretrizes são úteis na representação de planos cristalográficos:

- Se dois dos índices h, k e l forem iguais a zero [como em (100)], o plano será paralelo a uma das faces da célula unitária (como na Figura 3.11a).
- Se um dos índices for igual a zero [como em (110)], o plano será um paralelogramo com dois lados que coincidem com arestas opostas da célula unitária (ou arestas de células unitárias adjacentes). (Veja a Figura 3.11b.)
- Se nenhum dos índices for igual a zero [como em (111)], todas as interseções passarão através das faces da célula unitária (como na Figura 3.11c).

**Arranjos Atômicos**

O arranjo atômico para um plano cristalográfico, que frequentemente é de interesse, depende da estrutura cristalina. Os planos atômicos (110) para as estruturas cristalinas CFC e CCC estão representados nas Figuras 3.12 e 3.13, respectivamente; também estão incluídas as células unitárias com esferas reduzidas. Observe que o empacotamento atômico é diferente para cada caso. Os círculos representam os átomos que estão localizados nos planos cristalográficos, que seriam obtidos se fosse tirada uma fatia através dos centros das esferas rígidas em tamanho real.



Arranjos Atômicos Planares

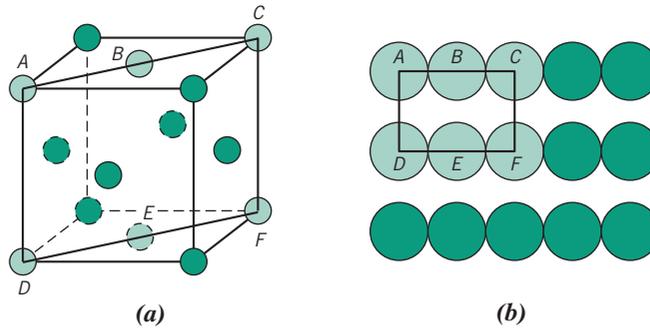


Figura 3.12 (a) Célula unitária CFC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CFC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas.

Uma “família” de planos contém todos os planos que são *cristalograficamente equivalentes* — ou seja, aqueles que têm a mesma compactação atômica; uma família é designada por índices que são colocados entre chaves — tal como $\{100\}$. Por exemplo, nos cristais cúbicos, os planos (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 $(1\bar{1}1)$ pertencem todos à família $\{111\}$. Por outro lado, em estruturas cristalinas tetragonais, a família $\{100\}$ contém apenas os planos (100) , $(\bar{1}00)$, (010) e $(0\bar{1}0)$, uma vez que os planos (001) e $(00\bar{1})$ não são cristalograficamente equivalentes. Além disso, somente no sistema cúbico, os planos que possuem os mesmos índices, independente da ordem e do sinal dos índices, são equivalentes. Por exemplo, tanto $(1\bar{2}3)$ quanto $(3\bar{1}2)$ pertencem à família $\{123\}$.

Cristais Hexagonais

Para cristais que possuem simetria hexagonal, é desejável que os planos equivalentes possuam os mesmos índices; como ocorre com as direções, isso é obtido pelo sistema de Miller-Bravais, que está mostrado na Figura 3.8. Essa convenção leva ao esquema de quatro índices $(hkil)$, que é favorecido na maioria dos casos, uma vez que ele identifica de maneira mais clara a orientação de um plano em um cristal hexagonal. Existe alguma redundância no fato de que o índice i é determinado pela soma dos índices h e k , por intermédio da relação

$$i = -(h + k) \quad (3.15)$$

Nos demais aspectos, os três índices h , k e l são idênticos para ambos os sistemas de indexação.

Esses índices foram determinados de maneira análoga àquela usada para outros sistemas cristalográficos conforme anteriormente descrito; isto é, tirando os inversos normalizados das interseções com os eixos, como descrito no problema-exemplo adiante.

A Figura 3.14 apresenta vários dos planos comuns encontrados em cristais com simetria hexagonal.

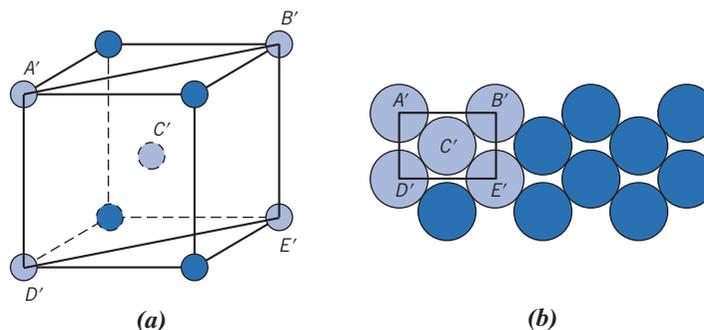


Figura 3.13 (a) Célula unitária CCC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CCC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas.

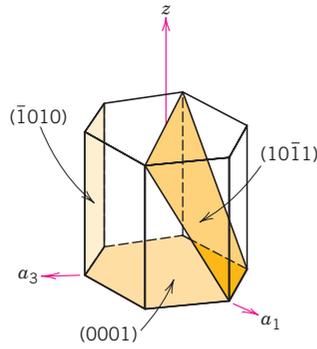


Figura 3.14 Para o sistema cristalino hexagonal, os planos (0001), (1011) e (1010).

PROBLEMA-EXEMPLO 3.13

Determinação dos Índices de Miller-Bravais para um Plano em uma Célula Unitária Hexagonal

Determine os índices de Miller-Bravais para o plano que está mostrado na célula unitária hexagonal.

Solução

Esses índices podem ser determinados da mesma maneira como foi usada para a situação de coordenadas x - y - z e que foi descrita no Problema-Exemplo 3.11. Contudo, nesse caso os eixos a_1 , a_2 e z são usados e estão correlacionados, respectivamente, aos eixos x , y e z da discussão anterior. Se novamente tomamos A , B e C para representar as interseções com os respectivos eixos a_1 , a_2 e z , os inversos normalizados das interseções podem ser escritos como

$$\frac{a}{A} \quad \frac{a}{B} \quad \frac{c}{C}$$

Agora, uma vez que as três interseções anotadas na célula unitária são

$$A = a \quad B = -a \quad C = c$$

os valores de h , k e l podem ser determinados usando as Equações 3.14a-3.14c, da seguinte maneira (assumindo $n = 1$):

$$h = \frac{na}{A} = \frac{(1)(a)}{a} = 1$$

$$k = \frac{na}{B} = \frac{(1)(a)}{-a} = -1$$

$$l = \frac{nc}{C} = \frac{(1)(c)}{c} = 1$$

E, finalmente, o valor de i é encontrado usando a Equação 3.15, da seguinte maneira:

$$i = -(h + k) = -[1 + (-1)] = 0$$

Portanto, os índices (hkl) são $(1\bar{1}01)$.

Observe que o terceiro índice é zero (isto é, o seu inverso = ∞), o que significa que esse plano é paralelo ao eixo a_3 . Pela figura anterior constata-se que esse é de fato o caso.

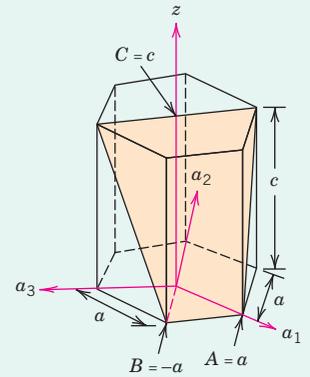


Tabela 3.3 Resumo das Equações Usadas para Determinar os Índices de Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Tipo de Coordenada	Símbolos dos Índices	Equação Representativa ^a	Símbolos das Equações
Ponto	$q r s$	$qa =$ posição na rede cristalina em referência ao eixo x	
Direção			
Não hexagonal	$[uvw], [UVW]$	$u = n \left(\frac{x_2 - x_1}{a} \right)$	$x_1 =$ coordenada da parte traseira — eixo x $x_2 =$ coordenada da parte dianteira — eixo x
Hexagonal	$[uvtw]$	$u = 3n \left(\frac{a'_1 - a''_1}{a} \right)$	$a'_1 =$ coordenada da parte dianteira — eixo a_1 $a''_1 =$ coordenada da parte — eixo a_1
		$u = \frac{1}{3}(2U - V)$	—
Plano			
Não hexagonal	(hkl)	$h = \frac{na}{A}$	$A =$ interseção com o plano — eixo x
Hexagonal	$(hkil)$	$i = -(h + k)$	—

^aNessas equações, a e n representam, respectivamente, o parâmetro da rede cristalina para o eixo x , e um parâmetro para redução ao inteiro.

3.11 DENSIDADES LINEAR E PLANAR

Nas duas seções anteriores discutiu-se a equivalência de direções e planos cristalográficos não paralelos. A equivalência direcional está relacionada com a *densidade linear* no sentido de que, para um material específico, as direções equivalentes possuem densidades lineares idênticas. O parâmetro correspondente para planos cristalográficos é a *densidade planar*, e os planos que possuem os mesmos valores para a densidade planar também são equivalentes.

A *densidade linear (DL)* é definida como o número de átomos, por unidade de comprimento, cujos centros estão sobre o vetor direção para uma direção cristalográfica específica; isto é,

$$DL = \frac{\text{número de átomos centrados sobre o vetor direção}}{\text{comprimento do vetor direção}} \quad (3.16)$$

As unidades para a densidade linear são os inversos do comprimento (por exemplo, nm^{-1} , m^{-1}).

Por exemplo, vamos determinar a densidade linear da direção $[110]$ para a estrutura cristalina CFC. Uma célula unitária CFC (representada por meio de esferas reduzidas) e a direção $[110]$ no seu interior estão mostradas na Figura 3.15a. Na Figura 3.15b estão representados os cinco átomos que estão na face inferior dessa célula unitária; aqui o vetor direção $[110]$ vai do centro do átomo X , através do átomo Y , e finalmente até o centro do átomo Z . Em relação aos números de átomos, é necessário levar em consideração o compartilhamento dos átomos com as células unitárias adjacentes (como discutido na Seção 3.4 em relação aos cálculos para o fator de empacotamento atômico). Cada um dos átomos dos vértices, X e Z , também é compartilhado com outra célula unitária adjacente ao longo dessa direção $[110]$ (isto é, metade de cada um desses átomos pertence à célula unitária que está sendo considerada), enquanto o átomo Y está localizado totalmente dentro da célula unitária. Dessa forma, existe o equivalente a dois átomos ao longo do vetor direção $[110]$ na célula unitária. Agora, o comprimento do vetor direção é igual a $4R$ (veja a Figura 3.15b); assim, a partir da Equação 3.16, a densidade linear $[110]$, para a estrutura CFC, é de

$$DL_{110} = \frac{2 \text{ átomos}}{4R} = \frac{1}{2R} \quad (3.17)$$

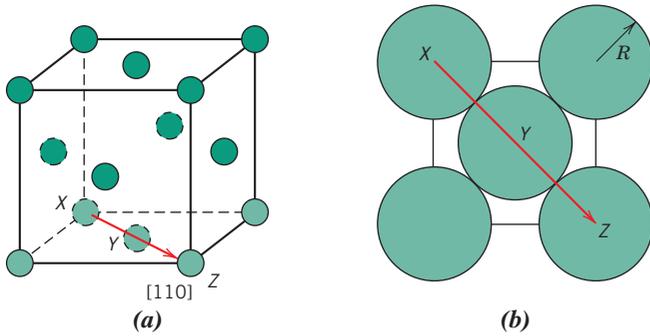


Figura 3.15 (a) Célula unitária CFC por esferas reduzidas com a indicação da direção [110]. (b) O plano da face inferior da célula unitária CFC em (a) no qual está mostrado o espaçamento atômico na direção [110], por meio dos átomos identificados como X, Y e Z.

De maneira análoga, a *densidade planar* (DP) é definida como o número de átomos por unidade de área que estão centrados sobre um plano cristalográfico particular, ou seja:

$$DP = \frac{\text{número de átomos centrados sobre um plano}}{\text{área do plano}} \quad (3.18)$$

As unidades para a densidade planar são os inversos da área (por exemplo, nm^{-2} , m^{-2}).

Considere a seção de um plano (110) no interior de uma célula unitária CFC, como representado nas Figuras 3.12a e 3.12b. Embora seis átomos tenham centros localizados nesse plano (Figura 3.12b), apenas um quarto de cada um dos átomos A, C, D e F, e metade dos átomos B e E, resultando no equivalente total de apenas 2 átomos, estão sobre aquele plano. A área dessa seção retangular é igual ao produto do seu comprimento pela sua largura. A partir da Figura 3.12b, o comprimento (dimensão horizontal) é igual a $4R$, enquanto a largura (dimensão vertical) é igual a $2R\sqrt{2}$, uma vez que ela corresponde ao comprimento da aresta da célula unitária CFC (Equação 3.1). Assim, a área dessa região planar é de $(4R)(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$, e a densidade planar é determinada conforme a seguir:

$$DP_{110} = \frac{2 \text{ átomos}}{8R^2 \sqrt{2}} = \frac{1}{4R^2 \sqrt{2}} \quad (3.19)$$

As densidades linear e planar são considerações importantes relacionadas com o processo de *deslizamento* — isto é, ao mecanismo pelo qual os metais se deformam plasticamente (Seção 7.4). O deslizamento ocorre nos planos cristalográficos mais compactos e, nesses planos, ao longo das direções que possuem o maior empacotamento atômico.

3.12 ESTRUTURAS CRISTALINAS COMPACTAS



Estruturas Compactas (Metais)

Como anteriormente visto nas estruturas cristalinas dos metais (Seção 3.4), tanto a estrutura cristalina cúbica de faces centradas quanto a estrutura cristalina hexagonal compacta possuem um fator de empacotamento atômico de 0,74, que é o empacotamento mais eficiente de esferas ou átomos com o mesmo tamanho. Além das representações das células unitárias, essas duas estruturas cristalinas podem ser descritas em termos dos planos compactos de átomos (isto é, dos planos que possuem uma densidade máxima de compactação dos átomos ou esferas); uma fração de um desses planos está ilustrada na Figura 3.16a. Ambas as estruturas cristalinas podem ser geradas pelo empilhamento desses planos compactos, uns sobre os outros; a diferença entre as duas estruturas está na sequência desse empilhamento.

Vamos chamar de A os centros de todos os átomos em um plano compacto. Associados a esse plano existem dois conjuntos de depressões triangulares equivalentes, formadas por três átomos adjacentes, nos quais o próximo plano compacto de átomos pode se apoiar. As depressões que possuem o vértice do triângulo apontado para cima são designadas arbitrariamente como posições B, enquanto as demais depressões, aquelas que têm o vértice do triângulo apontando para baixo, estão marcadas com um C na Figura 3.16a.

Um segundo plano compacto pode ser posicionado com os centros dos seus átomos tanto sobre os sítios marcados com a letra B quanto sobre os sítios marcados com a letra C; até esse ponto, ambos são

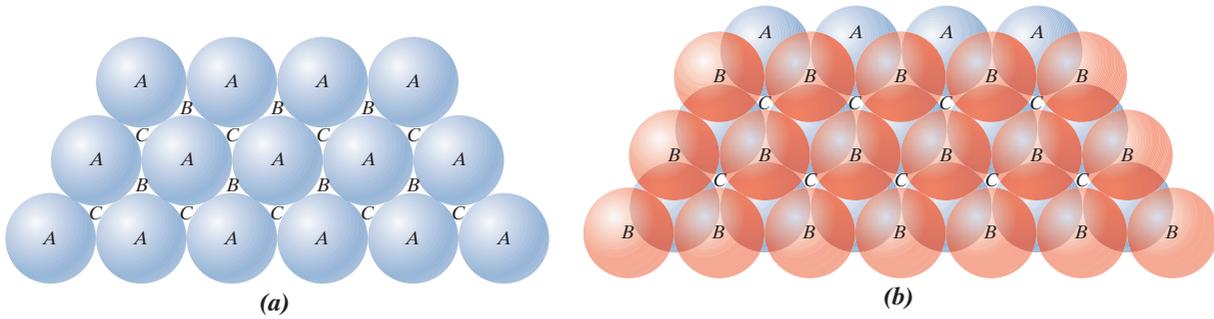


Figura 3.16 (a) Uma fração de um plano compacto de átomos; as posições *A*, *B* e *C* estão indicadas. (b) A sequência de empilhamento *AB* para planos atômicos compactos.

(Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 50. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)

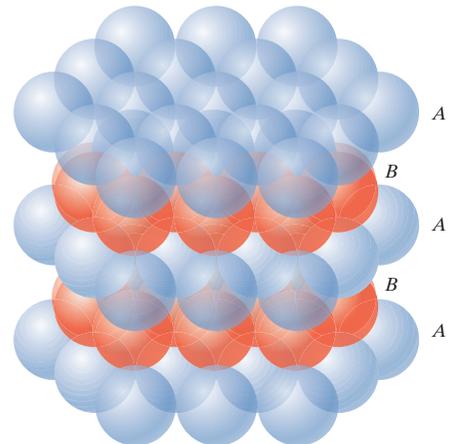
equivalentes. Suponha que as posições *B* sejam escolhidas arbitrariamente; essa sequência de empilhamento é denominada *AB*, e está ilustrada na Figura 3.16b. A verdadeira distinção entre as estruturas CFC e HC está no local onde a terceira camada compacta está posicionada. Na estrutura HC, os centros dessa terceira camada estão alinhados diretamente sobre as posições *A* originais. Essa sequência de empilhamento, *ABABAB...*, se repete uma camada após a outra. Obviamente, um arranjo *ACACAC...* seria equivalente. Esses planos compactos para a estrutura HC são planos do tipo (0001), e a correspondência entre eles e a representação da célula unitária está mostrada na Figura 3.17.

Na estrutura cristalina cúbica de faces centradas, os centros do terceiro plano estão localizados sobre os sítios *C* do primeiro plano (Figura 3.18a). Isso produz uma sequência de empilhamento *ABCABCABC...*; isto é, o alinhamento atômico se repete a cada três planos. É mais difícil correlacionar o empilhamento de planos compactos com a célula unitária CFC. Entretanto, essa relação está demonstrada na Figura 3.18b. Esses planos são do tipo (111); uma célula unitária CFC está representada na face anterior superior esquerda da Figura 3.18b, com o objetivo de fornecer uma perspectiva. A importância desses planos compactos CFC e HC ficará evidente no Capítulo 7.

Os conceitos detalhados nas quatro seções anteriores também estão relacionados com os materiais cristalinos cerâmicos e poliméricos, que estão discutidos nos Capítulos 12 e 14. Podemos especificar planos e direções cristalográficos em termos de índices direcionais e de Miller; além disso, ocasionalmente é importante determinar os arranjos atômico e iônico de planos cristalográficos específicos. As estruturas cristalinas de diversos materiais cerâmicos podem, também, ser geradas pelo empilhamento de planos compactos de íons (Seção 12.2).

Figura 3.17 Sequência de empilhamento de planos compactos para a estrutura hexagonal compacta.

(Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)



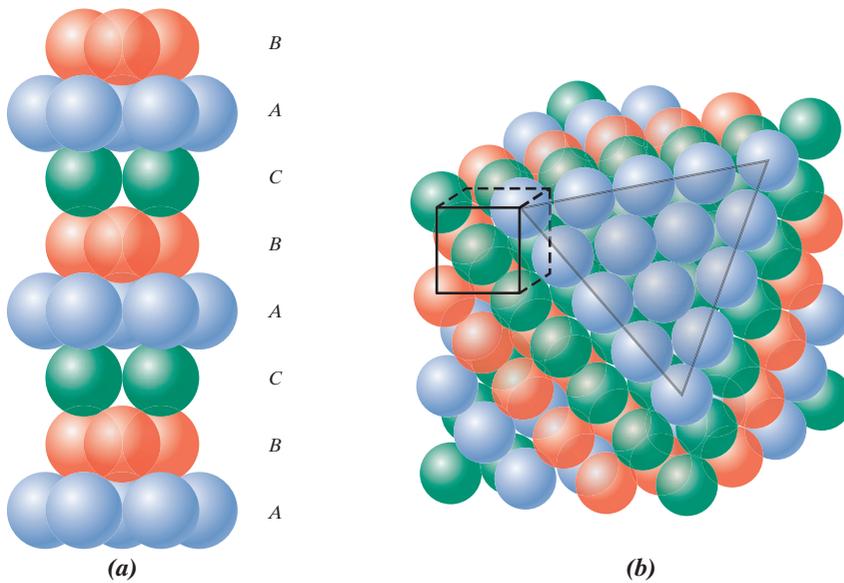


Figura 3.18 (a) Sequência de empilhamento de planos compactos para a estrutura cristalina cúbica de faces centradas. (b) Um vértice foi removido para mostrar a relação entre o empilhamento de planos compactos de átomos e a estrutura cristalina CFC; o triângulo em destaque delineia um plano (111). [A figura (b) é de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.]

Materiais Cristalinos e Não Cristalinos

3.13 MONOCRISTAIS

monocristal

Em um sólido cristalino, quando o arranjo periódico e repetido dos átomos é perfeito ou se estende por toda a amostra, sem interrupções, o resultado é um **monocristal**. Todas as células unitárias interligam-se da mesma maneira e possuem a mesma orientação. Os monocristais existem na natureza, mas também podem ser produzidos artificialmente. Em geral, é difícil eles crescerem, pois seu ambiente precisa ser cuidadosamente controlado.

Se for permitido que as extremidades de um monocristal cresçam sem nenhuma restrição externa, o cristal assumirá uma forma geométrica regular, com faces planas, como acontece com algumas pedras preciosas; a forma é um indicativo da estrutura cristalina. Uma fotografia de um monocristal de granada está ilustrada na Figura 3.19. Nos últimos anos, os monocristais tornaram-se extremamente importantes em muitas de nossas tecnologias modernas, em particular nos microcircuitos eletrônicos, os quais empregam monocristais de silício e outros semicondutores.

3.14 MATERIAIS POLICRISTALINOS

grão policristalino

A maioria dos sólidos cristalinos é composta por um conjunto de muitos cristais pequenos ou **grãos**; tais materiais são chamados de **policristalinos**. Vários estágios na solidificação de uma amostra policristalina estão representados de maneira esquemática na Figura 3.20. Inicialmente, pequenos cristais ou núcleos se formam em várias posições. Esses cristais possuem orientações cristalográficas aleatórias, como indicam os retículos quadrados. Os pequenos grãos crescem pela adição sucessiva de átomos à sua estrutura, oriundos do líquido circunvizinho. Na medida em que o processo de solidificação se aproxima do fim, as extremidades de grãos adjacentes são forçadas umas contra as outras. Como mostra a Figura 3.20, a orientação cristalográfica varia de grão para grão. Além disso, existem alguns desajustes dos átomos na região em que dois grãos se encontram; essa área, chamada de **contorno de grão**, está discutida com mais detalhes na Seção 4.6.

contorno de grão

3.15 ANISOTROPIA

anisotropia

As propriedades físicas dos monocristais de algumas substâncias dependem da direção cristalográfica na qual as medições são feitas. Por exemplo, o módulo de elasticidade, a condutividade elétrica e o índice de refração podem ter valores diferentes nas direções [100] e [111]. Essa direcionalidade das propriedades é denominada **anisotropia** e está associada à variação do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. As substâncias nas quais as propriedades medidas são independentes da direção da medição são **isotrópicas**. A extensão e a magnitude dos efeitos

isotrópico



Figura 3.19 Fotografia de um monocristal de granada que foi encontrado em Tongbei, na Província de Fujian, China. (Essa fotografia é uma cortesia de Irocks.com, foto de Megan Foreman.)

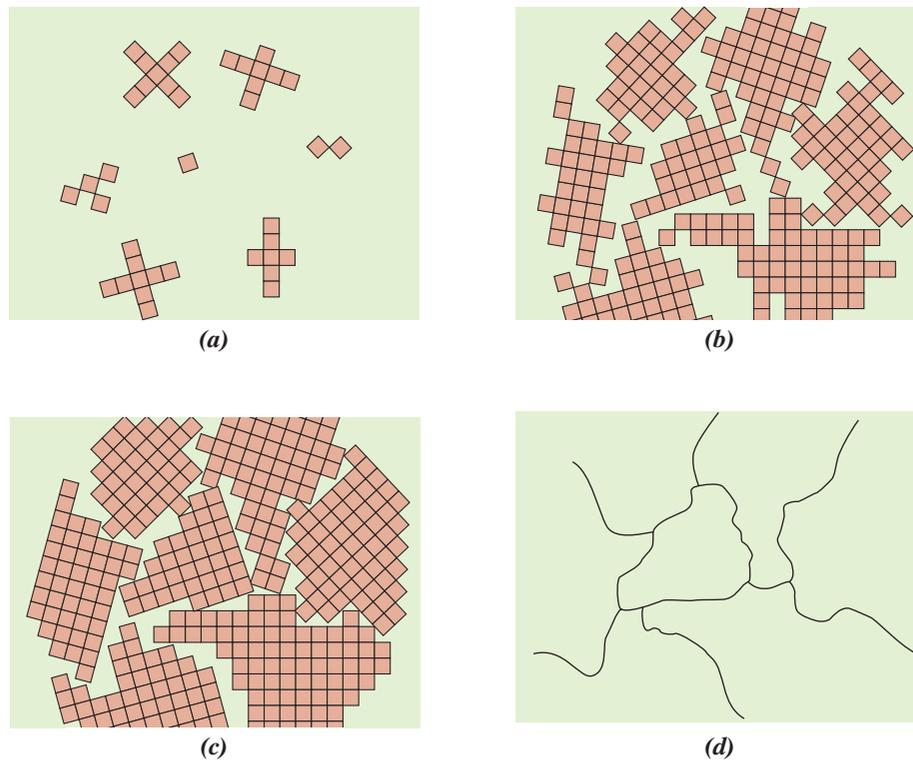


Figura 3.20 Diagramas esquemáticos dos vários estágios na solidificação de um material policristalino; os retículos quadrados representam células unitárias. (a) Pequenos núcleos de cristalização. (b) Crescimento dos cristalitos; também está mostrada a obstrução de alguns grãos adjacentes. (c) À conclusão da solidificação, foram formados grãos com formas irregulares. (d) A estrutura de grãos como ela apareceria sob um microscópio; as linhas escuras são os contornos dos grãos. (Adaptada de W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy*, 2ª edição, Constable & Company Ltd., Londres, 1915.)

da anisotropia nos materiais cristalinos são funções da simetria da estrutura cristalina; o grau de anisotropia aumenta com a diminuição da simetria estrutural — as estruturas triclínicas são, em geral, altamente anisotrópicas. Os valores do módulo de elasticidade para as orientações [100], [110] e [111] de vários metais estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4

Valores do Módulo de Elasticidade para Vários Metais em Várias Orientações Cristalográficas

Metal	Módulo de Elasticidade (GPa)		
	[100]	[110]	[111]
Alumínio	63,7	72,6	76,1
Cobre	66,7	130,3	191,1
Ferro	125,0	210,5	272,7
Tungstênio	384,6	384,6	384,6

Fonte: R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Para muitos materiais policristalinos, as orientações cristalográficas dos grãos individuais são totalmente aleatórias. Sob essas circunstâncias, embora cada grão possa ser anisotrópico, uma amostra composta pelo agregado de grãos se comporta de maneira isotrópica. Assim, a magnitude de uma propriedade medida representa uma média dos valores direcionais. Algumas vezes os grãos nos materiais policristalinos possuem uma orientação cristalográfica preferencial. Nesse caso, diz-se que o material possui uma “textura”.

As propriedades magnéticas de algumas ligas de ferro usadas em núcleos de transformadores são anisotrópicas — isto é, os grãos (ou monocristais) se magnetizam em uma direção do tipo $\langle 100 \rangle$ mais facilmente que em qualquer outra direção cristalográfica. As perdas de energia nos núcleos dos transformadores são minimizadas pelo uso de lâminas policristalinas dessas ligas, nas quais foi introduzida uma *textura magnética*: a maioria dos grãos em cada lâmina possui uma direção cristalográfica do tipo $\langle 100 \rangle$ que está alinhada (ou quase alinhada) na mesma direção, a qual está orientada paralelamente à direção do campo magnético aplicado. As texturas magnéticas para as ligas de ferro estão discutidas em detalhe no item Material de Importância do Capítulo 20, após a Seção 20.9.

3.16 DIFRAÇÃO DE RAIOS X: DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Historicamente, muito da nossa compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos resultou de investigações da difração de raios X; além disso, os raios X ainda são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais. A seguir será apresentada uma visão geral do fenômeno da difração e de como as distâncias atômicas interplanares e as estruturas cristalinas são deduzidas usando raios X.

O Fenômeno da Difração

A *difração* ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que (1) são capazes de dispersar a onda, e (2) possuem espaçamentos comparáveis, em magnitude, ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos.

Considere as ondas 1 e 2 na Figura 3.21a, que possuem o mesmo comprimento de onda (λ) e que estão em fase no ponto $O-O'$. Agora, vamos supor que ambas as ondas sejam dispersas de tal maneira que elas percorram trajetórias diferentes. É importante a relação de fases entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença nos comprimentos das trajetórias. Uma possibilidade resulta quando essa diferença no comprimento das trajetórias é um número inteiro de comprimentos de onda. Conforme indicado na Figura 3.21a, essas ondas dispersas (agora identificadas como 1' e 2') ainda estão em fase. Diz-se que elas se reforçam mutuamente (ou interferem de maneira construtiva uma com a outra). Quando as amplitudes são somadas, o resultado é a onda que está mostrada no lado direito da figura. Isso é uma manifestação da **difração**, e nos referimos a um *feixe difratado* como aquele formado por um grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente.

Outras relações de fases são possíveis entre ondas dispersas que não levarão a esse reforço mútuo. O outro extremo é aquele demonstrado na Figura 3.21b, em que a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é algum número inteiro de *meios* comprimentos de onda. As ondas dispersas estão fora de fase — isto é, as amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam mutuamente, ou interferem de maneira destrutiva (isto é, a onda resultante possui uma amplitude igual a zero), como está indicado no lado direito da figura. Obviamente, existem relações de fase intermediárias entre esses dois extremos e que resultam em um reforço apenas parcial.

difração

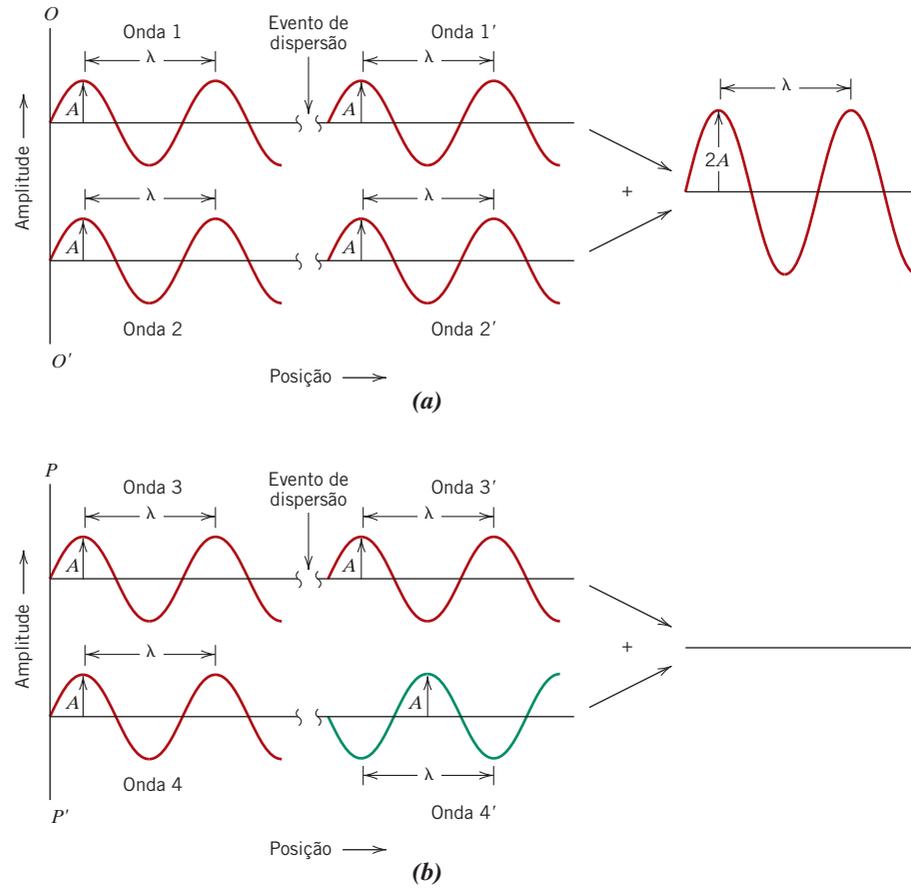


Figura 3.21 (a) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 1 e 2), que possuem o mesmo comprimento de onda λ e que permanecem em fase após um evento de dispersão (ondas 1' e 2'), interferem mutuamente de maneira construtiva. As amplitudes das ondas dispersas somam-se na onda resultante. (b) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 3 e 4), que possuem o mesmo comprimento de onda e que ficam fora de fase após um evento de dispersão (ondas 3' e 4'), interferem mutuamente de maneira destrutiva. As amplitudes das duas ondas dispersas cancelam-se mutuamente.

Difração de Raios X e a Lei de Bragg

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos — comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo, ou íon, que se encontra na trajetória do feixe. Vamos agora examinar as condições necessárias para a difração de raios X por um arranjo periódico de átomos.

Considere os dois planos atômicos paralelos $A-A'$ e $B-B'$ na Figura 3.22, os quais possuem os mesmos índices de Miller h, k e l , e que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Suponha agora que um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ , incida sobre esses dois planos segundo um ângulo θ . Dois raios nesse feixe, identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q . Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias $1-P-1'$ e $2-Q-2'$ (isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$) for igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos $1'$ e $2'$ também ocorrerá em um ângulo θ em relação aos planos. Isto é, a condição para a difração é

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (3.20)$$

ou

$$\begin{aligned} n\lambda &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\ &= 2d_{hkl} \sin \theta \end{aligned} \quad (3.21)$$

Lei de Bragg — relação entre o comprimento de onda dos raios X, o espaçamento interatômico e o ângulo de difração para uma interferência construtiva

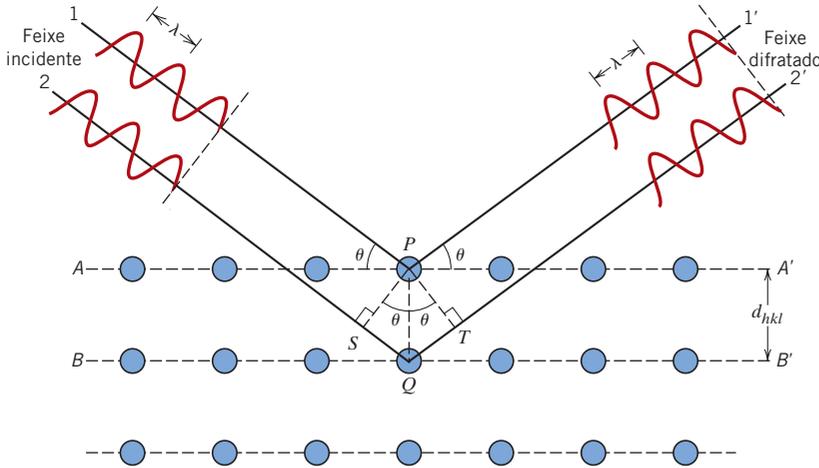


Figura 3.22 Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').

Lei de Bragg

A Equação 3.21 é conhecida como **Lei de Bragg**, na qual n é a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Se a Lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não construtiva, e será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade.

A magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos (isto é, o espaçamento interplanar d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h, k e l), assim como do(s) parâmetro(s) da rede cristalina. Por exemplo, para as estruturas cristalinas com simetria cúbica,

Separação interplanar para um plano que possui os índices h, k e l

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.22}$$

em que a é o parâmetro da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária). Existem relações semelhantes à Equação 3.22, porém mais complexas, para os outros seis sistemas cristalinos incluídos na Tabela 3.2.

A Lei de Bragg, Equação 3.21, é uma condição necessária, mas não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Contudo, os átomos situados em outras posições (por exemplo, em posições nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre nas estruturas CFC e CCC) atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg. O resultado final é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a Equação 3.21, deveriam estar presentes. Conjuntos específicos de planos cristalográficos que não dão origem a feixes difratados dependem da estrutura cristalina. Para a estrutura cristalina CCC, a soma $h + k + l$ deve ser par para que ocorra a difração, enquanto para a estrutura CFC h, k e l devem ser todos pares ou ímpares; feixes difratados para todos os conjuntos de planos cristalográficos estão presentes na estrutura cristalina cúbica simples (Figura 3.3). Essas restrições, chamadas de *regras de reflexão*, estão resumidas na Tabela 3.5.⁹

Verificação de Conceitos 3.3 Nos cristais cúbicos, à medida que os valores dos índices planares h, k e l aumentam, a distância entre planos adjacentes e paralelos (isto é, o espaçamento interplanar) aumenta ou diminui? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

⁹O zero é considerado um número inteiro par.

Tabela 3.5

Regras de Reflexão de Difração de Raios X e Índices de Reflexão para as Estruturas Cristalinas Cúbica de Corpo Centrado, Cúbica de Faces Centradas e Cúbica Simples

Estrutura Cristalina	Reflexões Presentes	Índices de Reflexão para os Seis Primeiros Planos
CCC	$(h + k + l)$ par	110, 200, 211, 220, 310, 222
CFC	h, k e l são todos ímpares ou todos pares	111, 200, 220, 311, 222, 400
Cúbica simples	Todos	100, 110, 111, 200, 210, 211

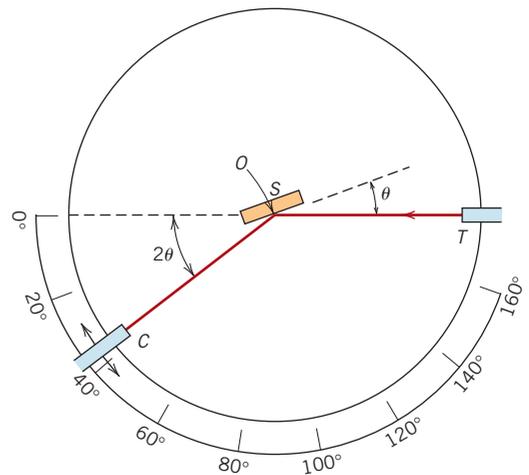
Técnicas de Difração

A técnica de difração usual emprega uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, as quais são expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula pulverizada (ou grão) é um cristal, e a existência de um número muito grande de cristais com orientações aleatórias assegura que algumas partículas estarão adequadamente direcionadas de maneira tal que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração.

O *difratômetro* é um aparelho empregado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas; suas características estão representadas esquematicamente na Figura 3.23. Uma amostra S no formato de uma chapa plana é posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por O ; esse eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T , e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador, identificado pela letra C na figura. A amostra, a fonte de raios X e o contador estão todos no mesmo plano.

O contador está montado sobre uma plataforma móvel que também pode ser girada ao redor do eixo O ; sua posição angular em termos de 2θ está marcada sobre uma escala graduada.¹⁰ A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, tal que uma rotação da amostra por um ângulo θ é acompanhada de uma rotação de 2θ do contador, assegurando que os ângulos incidente e de reflexão são mantidos iguais um ao outro (Figura 3.23). Colimadores são posicionados na trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A utilização de um filtro proporciona um feixe praticamente monocromático.

Figura 3.23 Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector, e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.



¹⁰Note que o símbolo θ foi usado em dois contextos diferentes nessa discussão. Aqui, θ representa as posições angulares tanto da fonte de raios X como do contador em relação à superfície da amostra. Anteriormente (por exemplo, na Equação 3.21), ele representava o ângulo no qual o critério de Bragg para a difração é satisfeito.

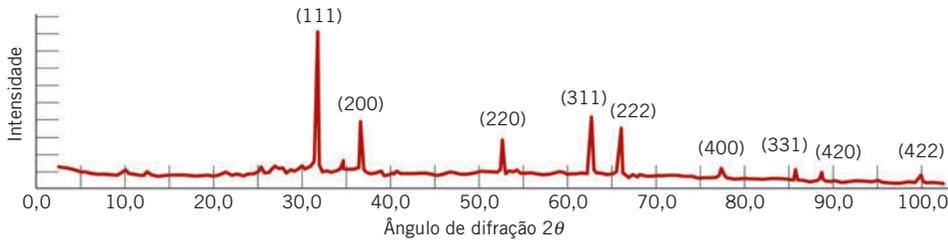


Figura 3.24 Difratograma para uma amostra pulverizada de chumbo. (Cortesia de Wesley L. Holman.)

Na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado (monitorada pelo contador) em função de 2θ ; 2θ é chamado de ângulo de difração e é medido experimentalmente. A Figura 3.24 mostra um padrão de difração para uma amostra pulverizada de chumbo. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos. Na figura, esses picos estão identificados de acordo com os planos a que se referem.

Outras técnicas para materiais pulverizados foram desenvolvidas, nas quais a intensidade e a posição do feixe difratado são registradas em um filme fotográfico, em lugar de serem medidas por um contador.

Uma das principais aplicações da difratometria de raios X é a determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser obtidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos.

Os raios X, assim como os feixes de elétrons e de nêutrons, também são usados em outros tipos de investigações de materiais. Por exemplo, é possível determinar as orientações cristalográficas de monocristais usando fotografias de difração de raios X (método de Laue). A fotografia (a) no início deste capítulo foi gerada usando um feixe incidente de raios X direcionado sobre um cristal de magnésio; cada ponto (à exceção daquele mais escuro, próximo ao centro da fotografia) é resultante de um feixe de raios X que foi difratado por um conjunto específico de planos cristalográficos. Outras aplicações dos raios X incluem identificações químicas qualitativas e quantitativas e a determinação de tensões residuais e de tamanhos de cristais.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.14

Cálculos do Espaçamento Interplanar e do Ângulo de Difração

Para o ferro CCC, calcule (a) o espaçamento interplanar e (b) o ângulo de difração para o conjunto de planos (220). O parâmetro de rede para o Fe é 0,2866 nm. Suponha, ainda, que seja usada uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1790 nm e que a ordem da reflexão seja 1.

Solução

(a) O valor do espaçamento interplanar d_{hkl} é determinado usando a Equação 3.22, com $a = 0,2866$ nm e $h = 2$, $k = 2$ e $l = 0$, uma vez que são considerados os planos (220). Portanto,

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ &= \frac{0,2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0,1013 \text{ nm} \end{aligned}$$

(b) O valor de θ pode agora ser calculado usando a Equação 3.21, com $n = 1$, porque essa é uma reflexão de primeira ordem.

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0,1790 \text{ nm})}{(2)(0,1013 \text{ nm})} = 0,884 \\ \theta &= \sin^{-1}(0,884) = 62,13^\circ \end{aligned}$$

O ângulo de difração é 2θ , ou

$$2\theta = (2)(62,13^\circ) = 124,26^\circ$$

PROBLEMA-EXEMPLO 3.15

Cálculos do Espaçamento Interplanar e de Parâmetros da Rede Cristalina para o Chumbo

A Figura 3.24 mostra um difratograma de raios X para o chumbo que foi tomado usando um difratômetro e radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm; cada pico de difração no difratograma foi identificado. Calcule o espaçamento interplanar para cada conjunto de planos identificado; determine também o parâmetro da rede cristalina do Pb para cada um dos picos. Para todos os picos, assuma uma ordem de difração de 1.

Solução

Para cada pico, a fim de calcular o espaçamento interplanar e o parâmetro da rede cristalina, devemos empregar as Equações 3.21 e 3.22, respectivamente. O primeiro pico na Figura 3.24, que resulta da difração pelo conjunto de planos (111), ocorre em $2\theta = 31,3^\circ$; o espaçamento interplanar correspondente para esse conjunto de planos, usando a Equação 3.21, é igual a

$$d_{111} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{(1)(0,1542 \text{ nm})}{(2)\left[\sin\left(\frac{31,3^\circ}{2}\right)\right]} = 0,2858 \text{ nm}$$

E, a partir da Equação 3.22, o parâmetro da rede cristalina a é determinado como

$$\begin{aligned} a &= d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ &= d_{111}\sqrt{(1)^2 + (1)^2 + (1)^2} \\ &= (0,2858 \text{ nm})\sqrt{3} = 0,4950 \text{ nm} \end{aligned}$$

Cálculos semelhantes são feitos para os próximos quatro picos; os resultados estão tabulados abaixo:

Índice do Pico	2θ	$d_{hkl}(\text{nm})$	$a(\text{nm})$
200	36,6	0,2455	0,4910
220	52,6	0,1740	0,4921
311	62,5	0,1486	0,4929
222	62,5	0,1425	0,4936

3.17 SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS**não cristalino**

Foi mencionado que os sólidos **não cristalinos** carecem de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes. Algumas vezes esses materiais também são chamados de **amorfo** (que significa, literalmente, “sem forma”), ou de líquidos super-resfriados, visto que suas estruturas atômicas lembram as de um líquido.

amorfo

A condição amorfa pode ser ilustrada comparando as estruturas cristalina e não cristalina do composto cerâmico dióxido de silício (SiO_2), o qual pode existir em ambos os estados. As Figuras 3.25a e 3.25b apresentam desenhos esquemáticos bidimensionais para ambas as estruturas do SiO_2 . Embora cada íon silício se ligue a três íons oxigênio em ambos os estados, mesmo assim a estrutura é muito mais desordenada e irregular para a estrutura não cristalina.

O fato de o sólido que se forma ser cristalino ou amorfo depende da facilidade pela qual uma estrutura atômica aleatória no estado líquido pode se transformar em um estado ordenado durante a solidificação. Portanto, os materiais amorfos são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas e se tornam ordenados somente com alguma dificuldade. Além disso, o resfriamento rápido a temperaturas inferiores à temperatura de congelamento favorece a formação de um sólido não cristalino, uma vez que se dispõe de pouco tempo para o processo de ordenação.

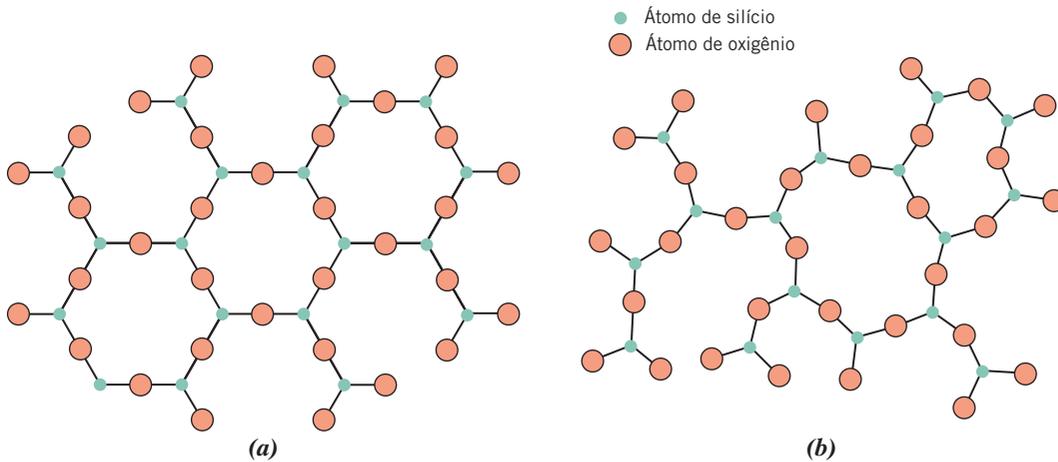


Figura 3.25 Esquemas bidimensionais para a estrutura (a) do dióxido de silício cristalino e (b) do dióxido de silício não cristalino.

Os metais formam normalmente sólidos cristalinos, mas alguns materiais cerâmicos são cristalinos, enquanto outros, os vidros inorgânicos, são amorfos. Os polímeros podem ser completamente não cristalinos e semicristalinos, com graus variáveis de cristalinidade. Mais a respeito das estruturas e propriedades das cerâmicas e polímeros amorfos será discutido nos Capítulos 12 e 14.



Verificação de Conceitos 3.4 Os materiais não cristalinos exibem o fenômeno da alotropia (ou polimorfismo)? Por que sim ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

RESUMO

Conceitos Fundamentais

- Os átomos nos sólidos cristalinos estão posicionados segundo padrões ordenados e repetidos, que contrastam com a distribuição atômica aleatória e desordenada encontrada nos materiais não cristalinos ou amorfos.

Células Unitárias

- As estruturas cristalinas são especificadas em termos de células unitárias com a forma de paralelepípedos; essas células são caracterizadas por sua geometria e pelas posições dos átomos no seu interior.

Estruturas Cristalinas dos Metais

- A maioria dos metais comuns existe em pelo menos uma de três estruturas cristalinas relativamente simples:
 - Cúbica de faces centradas (CFC), que possui uma célula unitária cúbica (Figura 3.1).
 - Cúbica de corpo centrado (CCC), que também possui uma célula unitária cúbica (Figura 3.2).
 - Hexagonal compacta, que possui uma célula unitária com simetria hexagonal [Figura 3.4(a)].
- O comprimento da aresta da célula unitária (a) e o raio atômico (R) estão relacionados de acordo com as Equações 3.1 e 3.4:
 - Equação 3.1 para a estrutura cúbica de faces centradas;
 - Equação 3.4 para a estrutura cúbica de corpo centrado.
- Duas características de uma estrutura cristalina são
 - Número de coordenação — o número de átomos vizinhos mais próximos, e
 - Fator de empacotamento atômico — a fração do volume de uma célula unitária ocupada por esferas sólidas.

Cálculos da Massa Específica

- A massa específica teórica de um metal (ρ) é uma função do número de átomos equivalentes por célula unitária, do peso atômico, do volume da célula unitária e do número de Avogadro (Equação 3.8).

- Polimorfismo e Alotropia**
- *Polimorfismo* ocorre quando um material específico pode apresentar mais de uma estrutura cristalina. A *alotropia* é o polimorfismo para sólidos elementares.
- Sistemas Cristalinos**
- O conceito de sistema cristalino é empregado para classificar as estruturas cristalinas com base na geometria da célula unitária — isto é, dos comprimentos das arestas da célula unitária e dos ângulos entre os eixos. Existem sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico (trigonal), monoclinico e triclinico.
- Coordenadas dos Pontos**
- Os pontos, direções e planos cristalográficos são especificados em termos de procedimentos de indexação. A base para a determinação de cada índice é um sistema de eixos coordenados, definido pela célula unitária para a estrutura cristalina específica.
- Direções Cristalográficas**
- A localização de um ponto no interior de uma célula unitária é especificada usando coordenadas que são múltiplos fracionários dos comprimentos das arestas das células (Equações 3.9a-3.9c).
- Os índices direcionais são calculados em termos de diferenças entre as coordenadas das partes dianteira e traseira do vetor direção (Equações 3.10a-3.10c).
- Os índices planares (ou de Miller) são determinados a partir dos inversos das interseções com os eixos (Equações 3.14a-3.14c).
- Planos Cristalográficos**
- Para as células unitárias hexagonais, um esquema com quatro índices, tanto para as direções quanto para os planos, é considerado mais conveniente. As direções podem ser determinadas com a utilização das Equações 3.11a-3.11d e 3.12a-3.12d.
- Densidades Linear e Planar**
- As equivalências cristalográficas direcional e planar estão relacionadas com as densidades atômicas linear e planar, respectivamente.
- A *densidade linear* (para uma direção cristalográfica específica) é definida como o número de átomos por unidade de comprimento cujos centros estão sobre o vetor dessa direção (Equação 3.16).
- A *densidade planar* (para um plano cristalográfico específico) é definida como o número de átomos por unidade de área que estão centrados sobre o plano particular (Equação 3.18).
- Para uma dada estrutura cristalina, planos que possuem empacotamentos atômicos idênticos, porém índices de Miller diferentes, pertencem à mesma família.
- Estruturas Cristalinas Compactas**
- Tanto a estrutura cristalina CFC quanto a HC podem ser geradas pelo empilhamento de planos compactos de átomos, uns sobre os outros. Com esse procedimento, *A*, *B* e *C* representam possíveis posições atômicas em um plano compacto.
- A sequência de empilhamento para a estrutura HC é *ABABAB...*
- A sequência de empilhamento para a estrutura CFC é *ABCABCABC...*
- Os planos compactos para as estruturas CFC e HC são {111} e {0001}, respectivamente.
- Monocristais**
- Os *monocristais* são materiais em que a ordem atômica se estende sem interrupções por toda a extensão da amostra; sob algumas circunstâncias, os monocristais podem apresentar faces planas e formas geométricas regulares.
- Materiais Policristalinos**
- A grande maioria dos sólidos cristalinos, no entanto, é de materiais *policristalinos*, sendo esses constituídos por muitos pequenos cristais ou grãos que possuem diferentes orientações cristalográficas.
 - Um *contorno de grão* é a região de fronteira que separa dois grãos, onde existe algum desajuste atômico.
- Anisotropia**
- *Anisotropia* é a dependência das propriedades em relação à direção. Nos materiais isotrópicos, as propriedades são independentes da direção da medição.
- Difração de Raios X: Determinação de Estruturas Cristalinas**
- A *difratometria de raios X* é usada para determinações da estrutura cristalina e do espaçamento interplanar. Um feixe de raios X direcionado sobre um material cristalino pode sofrer difração (interferência construtiva) como resultado da sua interação com uma série de planos atômicos paralelos.
 - A Lei de Bragg especifica a condição para a difração dos raios X — Equação 3.21.
- Sólidos Não Cristalinos**
- Os materiais sólidos não cristalinos não apresentam um arranjo sistemático e regular dos átomos ou íons ao longo de distâncias relativamente grandes (em uma escala atômica). Algumas vezes, o termo *amorfo* também é considerado para descrever esses materiais.

Resumo das Equações

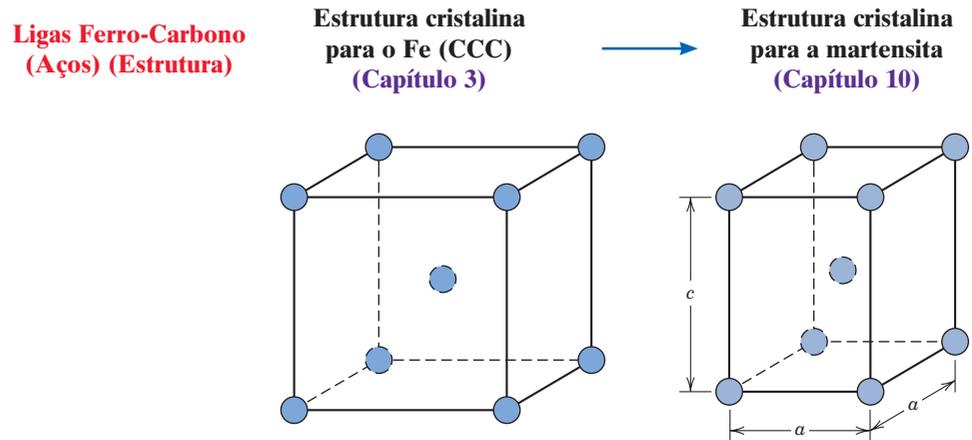
Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
3.1	$a = 2R\sqrt{2}$	Comprimento da aresta da célula unitária, CFC	49
3.3	$FEA = \frac{\text{volume de átomos em uma célula unitária}}{\text{volume total da célula unitária}} = \frac{V_E}{V_C}$	Fator de empacotamento atômico	50
3.4	$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$	Comprimento da aresta da célula unitária, CCC	50
3.8	$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$	Densidade teórica de um metal	54
3.9a	$q = \frac{\text{posição na rede cristalina em referência ao eixo } x}{a}$	Coordenada do ponto em referência ao eixo x	58
3.10a	$u = n\left(\frac{x_2 - x_1}{a}\right)$	Índice direcional em referência ao eixo x	61
3.11a	$u = \frac{1}{3}(2U - V)$	Conversão do índice direcional para hexagonal	64
3.12a	$u = 3n\left(\frac{a'_1 - a''_1}{a}\right)$	Índice direcional hexagonal em referência ao eixo a_1	65
3.14a	$h = \frac{na}{A}$	Índice planar (Miller) em referência ao eixo x	69
3.16	$DL = \frac{\text{número de átomos centrados sobre o vetor direção}}{\text{comprimento do vetor direção}}$	Densidade linear	74
3.18	$DP = \frac{\text{número de átomos centrados sobre um plano}}{\text{área do plano}}$	Densidade planar	75
3.21	$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$	Lei de Bragg; comprimento de onda-espacamento interplanar-ângulo do feixe difratado	80
3.22	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	Espacamento interplanar para cristais com simetria cúbica	81

Lista de Símbolos

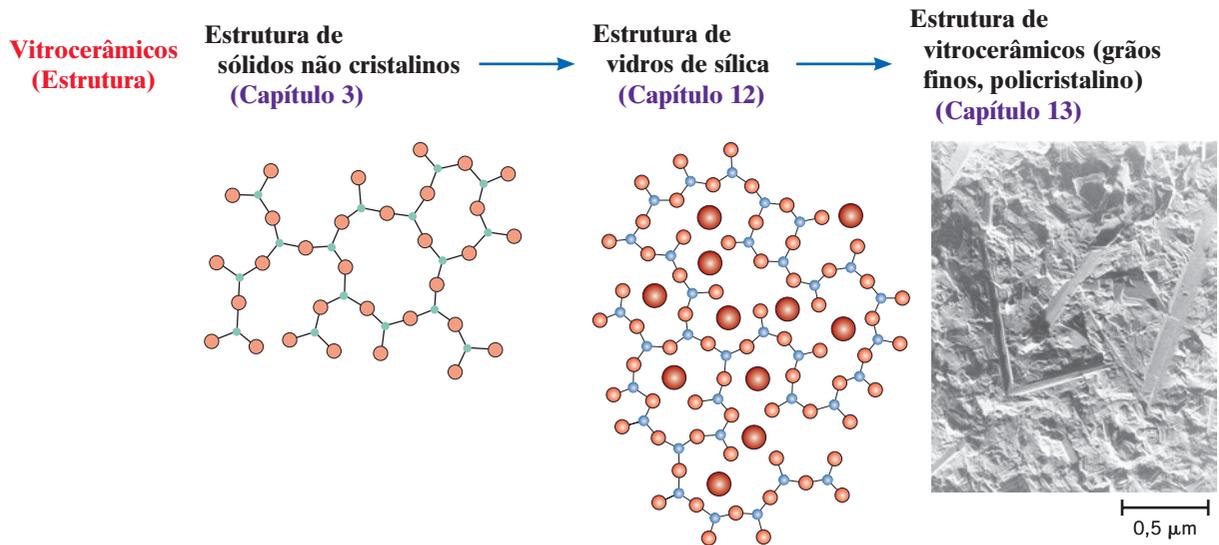
Símbolo	Significado
a	Comprimento da aresta da célula unitária para estruturas cúbicas; comprimento do eixo x de uma célula unitária
a'_1	Coordenada para a parte dianteira do vetor, hexagonal
a''_1	Coordenada para a parte traseira do vetor, hexagonal
A	Peso atômico
A	Interseção planar sobre o eixo x
d_{hkl}	Espacamento interplanar para planos cristalográficos que possuem índices h, k e l
n	Ordem da reflexão para difração de raios X
n	Número de átomos associados a uma célula unitária
n	Fator de normalização — redução dos índices direcional/planar a números inteiros
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol)
R	Raio atômico
V_C	Volume da célula unitária
x_1	Coordenada para a parte traseira do vetor
x_2	Coordenada para a parte dianteira do vetor
λ	Comprimento de onda dos raios X
ρ	Densidade; densidade teórica

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste capítulo discutimos estrutura cristalina, a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e a habilidade de um metal apresentar uma mudança na sua estrutura cristalina (polimorfismo). Um conhecimento desses conceitos nos auxilia na compreensão da transformação do ferro CCC em martensita (que possui outra estrutura cristalina) no Capítulo 10. Essa relação é representada pelo seguinte mapa de conceitos:



Também foi discutida a noção de um material não cristalino. Os vitrocerâmicos (Capítulo 13) são formados como vidros de sílica não cristalinos (Capítulo 12), que são então tratados termicamente para se tornar de natureza cristalina. O seguinte mapa de conceitos observa essa relação:



Termos e Conceitos Importantes

alotropia
amorfo
anisotropia
célula unitária
contorno de grão
cristalino
cúbica de corpo centrado (CCC)
cúbica de faces centradas (CFC)

difração
estrutura cristalina
fator de empacotamento atômico (FEA)
grão
hexagonal compacta (HC)
índices de Miller
isotrópico
Lei de Bragg

monocristal
não cristalino
número de coordenação
parâmetros da rede cristalina
policristalino
polimorfismo
rede cristalina
sistema cristalino

REFERÊNCIAS

- Buerger, M. J., *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, NY, 1956.
 Cullity, B. D., and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
 DeGraef, M., and M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*, Cambridge University Press, New York, NY, 2007.
 Hammond, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd edition, Oxford University Press, New York, NY, 2009.
 Massa, W., *Crystal Structure Determination*, Springer, New York, NY, 2004.
 Sands, D. E., *Introduction to Crystallography*, Dover, Mineola, NY, 1975.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Conceitos Fundamentais

- 3.1 Qual é a diferença entre *estrutura atômica* e *estrutura cristalina*?

Células Unitárias

Estruturas Cristalinas dos Metais

- 3.2 Se o raio atômico do chumbo é de 0,175 nm, calcule o volume de sua célula unitária em metros cúbicos.
 3.3 Mostre que para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado o comprimento da aresta da célula unitária a e o raio atômico R estão relacionados por $a = 4R/\sqrt{3}$.
 3.4 Mostre que a razão c/a ideal é de 1,633, para a estrutura cristalina HC.
 3.5 Mostre que o fator de empacotamento atômico para a estrutura CCC é de 0,68.
 3.6 Mostre que o fator de empacotamento atômico para a estrutura HC é de 0,74.

Cálculos da Massa Específica

- 3.7 O molibdênio (Mo) possui uma estrutura cristalina CCC, um raio atômico de 0,1363 nm e um peso atômico de 95,94 g/mol. Calcule e compare sua massa específica teórica com o valor experimental encontrado na parte interna da capa deste livro.
 3.8 O estrôncio (Sr) tem estrutura cristalina CFC, um raio atômico de 0,215 nm, e um peso atômico de 87,62 g/mol. Calcule a massa específica teórica para o Sr.
 3.9 Calcule o raio de um átomo de paládio (Pd), dado que o Pd possui uma estrutura cristalina CFC, uma massa específica de 12,0 g/cm³ e um peso atômico de 106,4 g/mol.
 3.10 Calcule o raio de um átomo de tântalo (Ta), dado que o Ta possui uma estrutura cristalina CCC, uma massa específica de 16,6 g/cm³ e um peso atômico de 180,9 g/mol.
 3.11 Um metal hipotético possui a estrutura cristalina cúbica simples que está mostrada na Figura 3.3. Se seu peso atômico é de 74,5 g/mol e o raio atômico vale 0,145 nm, calcule sua massa específica.
 3.12 O titânio (Ti) possui uma estrutura cristalina HC e uma massa específica de 4,51 g/cm³.
 (a) Qual é o volume da sua célula unitária em metros cúbicos?
 (b) Se a razão c/a é de 1,58, calcule os valores de c e de a .
 3.13 O magnésio (Mg) possui uma estrutura cristalina HC e uma massa específica de 1,74 g/cm³.
 (a) Qual é o volume da sua célula unitária em metros cúbicos?
 (b) Se a razão c/a é de 1,624, calcule os valores de c e de a .

- 3.14 Considerando os dados de peso atômico, estrutura cristalina e raio atômico que estão tabulados na parte interna da capa deste livro, calcule as massas específicas teóricas para o alumínio (Al), o níquel (Ni), o magnésio (Mg) e o tungstênio (W), e então compare esses valores com as massas específicas medidas que estão listadas na mesma tabela. A razão c/a para o Mg é de 1,624.
 3.15 O nióbio (Nb) possui um raio atômico de 0,1430 nm e uma massa específica de 8,57 g/cm³. Determine se ele possui uma estrutura cristalina CFC ou CCC.
 3.16 O peso atômico, a massa específica e o raio atômico para três ligas hipotéticas estão listados na tabela a seguir. Para cada uma delas, determine se a estrutura cristalina é CFC, CCC ou cúbica simples e, então, justifique sua determinação.

Liga	Peso Atômico (g/mol)	Massa Específica (g/cm ³)	Raio Atômico (nm)
A	43,1	6,40	0,122
B	184,4	12,30	0,146
C	91,6	9,60	0,137

- 3.17 A célula unitária para o urânio (U) possui simetria ortorrômbica, com os parâmetros da rede a , b e c iguais a 0,286, 0,587 e 0,495 nm, respectivamente. Se sua massa específica, seu peso atômico e seu raio atômico são de 19,05 g/cm³, 238,03 g/mol e 0,1385 nm, respectivamente, calcule o fator de empacotamento atômico.
 3.18 O índio (In) possui uma célula unitária tetragonal para a qual os parâmetros a e c da rede são 0,459 e 0,495 nm, respectivamente.
 (a) Se o fator de empacotamento atômico e o raio atômico valem 0,693 e 0,1625 nm, respectivamente, determine o número de átomos em cada célula unitária.
 (b) O peso atômico do In é de 114,82 g/mol; calcule sua massa específica teórica.
 3.19 O berílio (Be) possui uma célula unitária HC para a qual a razão entre os parâmetros da rede c/a é de 1,568. Se o raio do átomo de Be vale 0,1143 nm, (a) determine o volume da célula unitária e (b) calcule a massa específica teórica do Be e a compare com o valor encontrado na literatura.
 3.20 O magnésio (Mg) tem estrutura cristalina HC, uma razão c/a de 1,624 e uma massa específica de 1,74 g/cm³. Calcule o raio atômico para o Mg.
 3.21 O cobalto (Co) tem estrutura cristalina HC, um raio atômico de 0,1253 nm e uma razão c/a de 1,623. Calcule o volume da célula unitária para o Co.

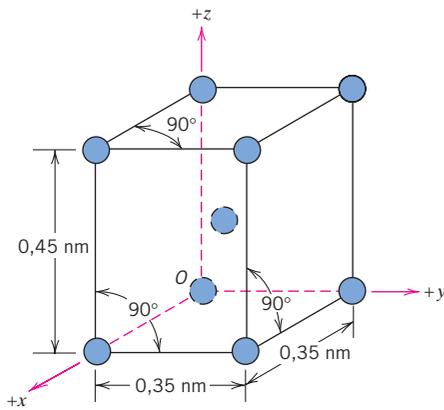
Polimorfismo e Alotropia

3.22 O ferro (Fe) passa por uma transformação alotrópica a 912°C: com o aquecimento, passa de uma estrutura CCC (fase α) a uma estrutura CFC (fase γ). Essa transformação vem acompanhada de uma mudança no raio atômico do Fe, de $R_{\text{CCC}} = 0,12584 \text{ nm}$ para $R_{\text{CFC}} = 0,12894 \text{ nm}$, e, ainda, de uma alteração na massa específica (e no volume). Calcule a variação percentual no volume a qual está associada a essa reação. O volume aumenta ou diminui?

Sistemas Cristalinos

3.23 A figura a seguir mostra uma célula unitária para um metal hipotético.

- (a) A qual sistema cristalino essa célula unitária pertence?
- (b) Como essa estrutura cristalina seria chamada?
- (c) Calcule a massa específica do material, dado que seu peso atômico é de 141 g/mol.



3.24 Esboce uma célula unitária para a estrutura cristalina ortorrômbica de faces centradas.

Coordenadas dos Pontos

- 3.25 Liste as coordenadas dos pontos para todos os átomos associados à célula unitária CFC (Figura 3.1).
- 3.26 Liste as coordenadas dos pontos tanto para os íons sódio (Na) como para os íons cloro (Cl) na célula unitária da estrutura cristalina do NaCl (Figura 12.2).
- 3.27 Liste as coordenadas dos pontos tanto para os átomos de zinco (Zn) como para os átomos de enxofre (S) na célula unitária da estrutura cristalina da blenda de zinco (ZnS) (Figura 12.4).
- 3.28 Esboce uma célula unitária tetragonal e, no interior dessa célula, indique as localizações dos pontos com coordenadas $1\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$.
- 3.29 Esboce uma célula unitária ortorrômbica e, no interior dessa célula, indique as localizações dos pontos com coordenadas $0\frac{1}{2}1$ e $\frac{1}{3}\frac{1}{4}$.

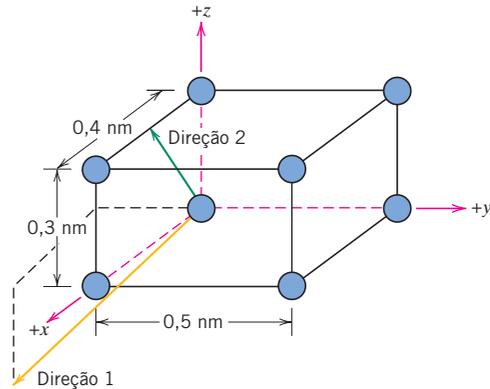
3.30 Empregando o utilitário *Molecule Definition* (Definição de Moléculas), encontrado nos módulos “*Metallic Crystal Structures and Crystallography*” (Estruturas Cristalinas Metálicas e Cristalografia) e “*Ceramic Crystal Structures*” (Estruturas Cristalinas Cerâmicas) do VMSE, aplicativo disponível na internet, gere (e imprima) uma célula unitária tridimensional para o

estanho (Sn) β , dadas as seguintes informações: (1) a célula unitária é tetragonal com $a = 0,583 \text{ nm}$ e $c = 0,318 \text{ nm}$, e (2) os átomos de Sn estão localizados nas seguintes coordenadas de pontos:

0 0 0	0 1 1
1 0 0	$\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$
1 1 0	$\frac{1}{2} 1 \frac{3}{4}$
0 1 0	$1 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$
0 0 1	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$
1 0 1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
1 1 1	

Direções Cristalográficas

- 3.31 Desenhe uma célula unitária ortorrômbica e, no interior dessa célula, represente uma direção $[2\bar{1}1]$.
- 3.32 Esboce uma célula unitária monoclinica e, no interior dessa célula, represente uma direção $[\bar{1}01]$.
- 3.33 Quais são os índices para as direções indicadas pelos dois vetores no desenho a seguir?

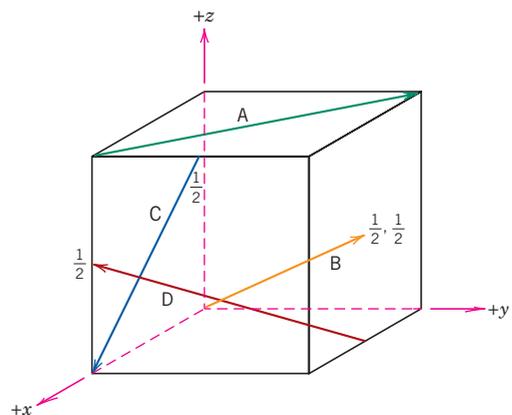


3.34 No interior de uma célula unitária cúbica, esboce as seguintes direções:

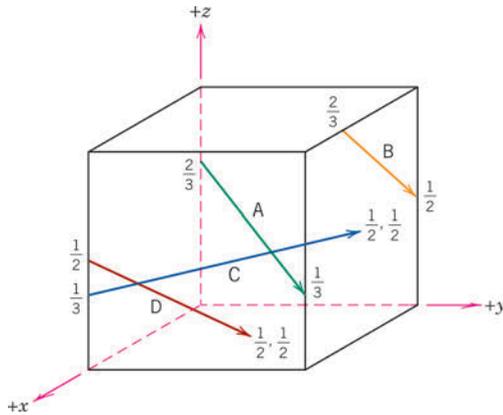


- (a) $[101]$
- (b) $[211]$
- (c) $[10\bar{2}]$
- (d) $[3\bar{1}3]$
- (e) $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
- (f) $[\bar{2}12]$
- (g) $[3\bar{1}2]$
- (h) $[301]$

3.35 Determine os índices para as direções mostradas na seguinte célula unitária cúbica:



3.36 Determine os índices para as direções mostradas na seguinte célula unitária cúbica:



3.37 (a) Quais são os índices direcionais para um vetor que passa do ponto $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$ ao ponto $\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ em uma célula unitária cúbica?

(b) Repita a parte (a) para uma célula unitária monoclinica.

3.38 (a) Quais são os índices direcionais para um vetor que passa do ponto $\frac{1}{3}\frac{1}{2}0$ ao ponto $\frac{2}{3}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$ em uma célula unitária tetragonal?

(b) Repita a parte (a) para uma célula unitária romboédrica.

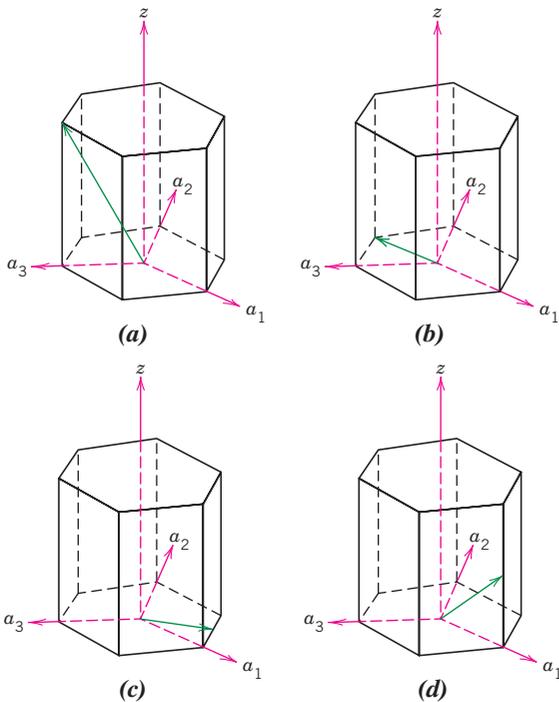
3.39 Para os cristais tetragonais, cite os índices das direções que são equivalentes a cada uma das seguintes direções:

(a) $[011]$

(b) $[100]$

3.40 Faça a conversão das direções $[110]$ e $[00\bar{1}]$ ao esquema de quatro índices de Miller-Bravais para células unitárias hexagonais.

3.41 Determine os índices para as direções mostradas nas seguintes células unitárias hexagonais:



3.42 Esboce as direções $[010]$ e $[\bar{2}\bar{2}43]$ em uma célula unitária hexagonal.

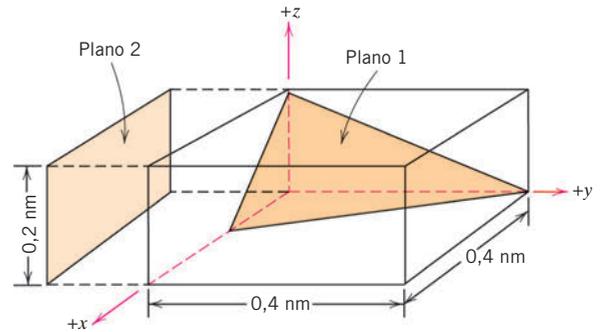
3.43 Usando as Equações 3.11a-3.11d, desenvolva expressões para cada um dos três índices U , V e W em termos dos quatro índices u , v , t e w .

Planos Cristalográficos

3.44 (a) Desenhe uma célula unitária ortorrômbica e, no interior dessa célula, um plano $(02\bar{1})$.

(b) Desenhe uma célula unitária monoclinica e, no interior dessa célula, um plano (200) .

3.45 Quais são os índices para os dois planos representados no desenho a seguir?



3.46 Esboce em uma célula unitária cúbica os seguintes planos:



(a) $[10\bar{1}]$

(e) $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

(b) $[2\bar{1}1]$

(f) $[\bar{2}12]$

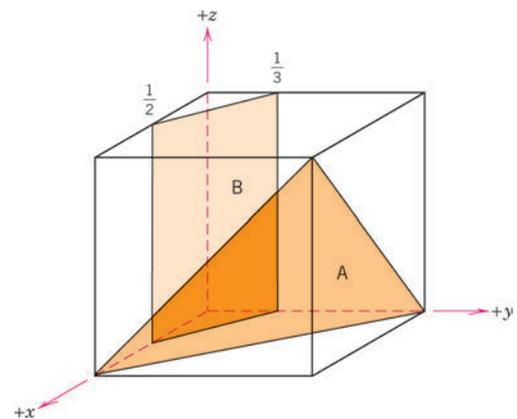
(c) $[012]$

(g) $[3\bar{1}2]$

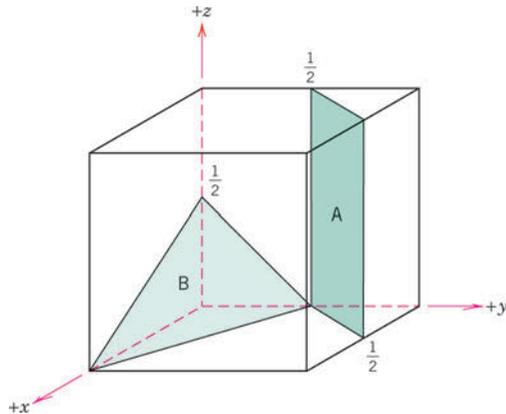
(d) $[3\bar{1}3]$

(h) $[301]$

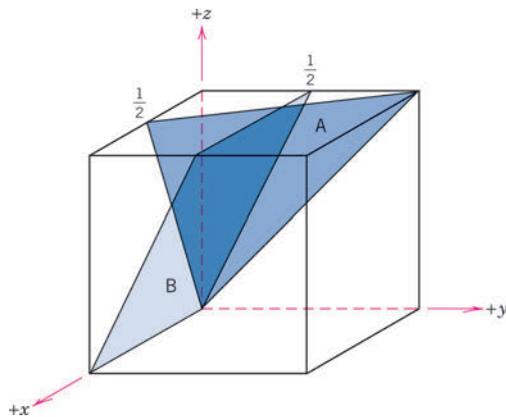
3.47 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:



3.48 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:



3.49 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:



3.50 Cite os índices da direção resultante da interseção de cada um dos seguintes pares de planos em um cristal cúbico:

- (a) Planos (110) e (111)
- (b) Planos (110) e $(1\bar{1}0)$
- (c) Planos $(11\bar{1})$ e (001)

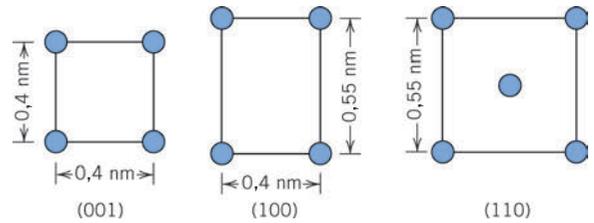
3.51 Esboce o empacotamento atômico para o seguinte:

- (a) O plano (100) para a estrutura cristalina CFC
- (b) O plano (111) para a estrutura cristalina CCC (semelhantes às Figuras 3.12b e 3.13b).

3.52 Considere a célula unitária, representada por esferas reduzidas, que está mostrada no Problema 3.23, a qual possui uma origem do sistema de coordenadas posicionada no átomo identificado como O. Para os seguintes conjuntos de planos, determine quais são equivalentes:

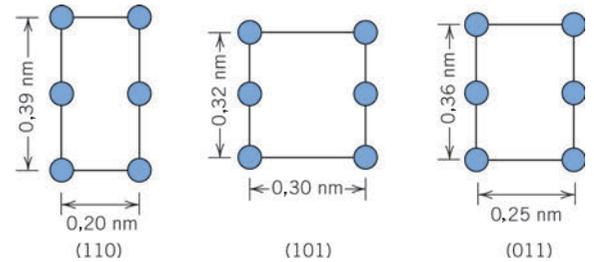
- (a) (100), $(0\bar{1}0)$ e (001)
- (b) (110), (101), (011) e $(\bar{1}01)$
- (c) (111), $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$ e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

3.53 A figura a seguir mostra três planos cristalográficos diferentes para uma célula unitária de algum metal hipotético. Os círculos representam os átomos.



- (a) A qual sistema cristalino pertence a célula unitária?
- (b) Como essa estrutura cristalina seria chamada?

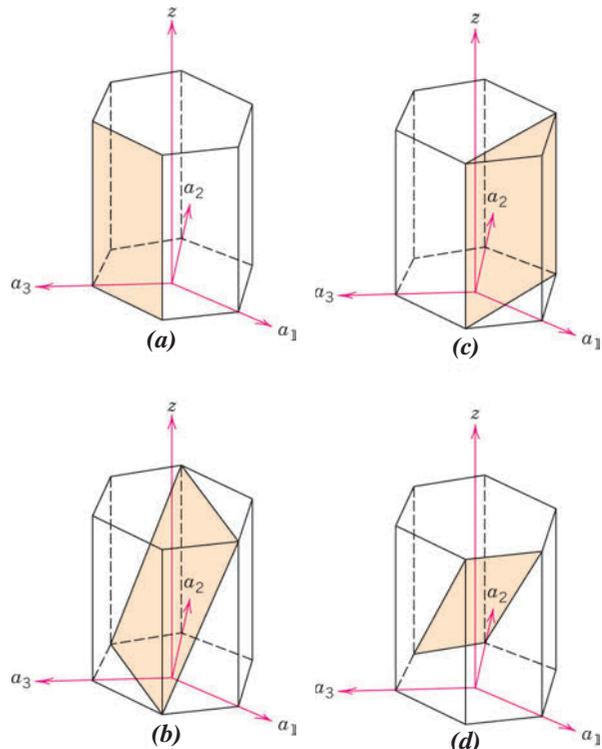
3.54 A figura a seguir mostra três planos cristalográficos diferentes para uma célula unitária de algum metal hipotético. Os círculos representam os átomos.



- (a) A qual sistema cristalino pertence a célula unitária?
- (b) Como essa estrutura cristalina seria chamada?
- (c) Se a massa específica desse metal é de $18,91 \text{ g/cm}^3$, determine o seu peso atômico.

3.55 Converta os planos (111) e $(0\bar{1}2)$ ao sistema de quatro índices de Miller-Bravais para células unitárias hexagonais.

3.56 Determine os índices para os planos mostrados nas seguintes células unitárias hexagonais:



3.57 Esboce os planos (01 $\bar{1}$ 1) e (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) em uma célula unitária hexagonal.

Densidades Linear e Planar

3.58 (a) Desenvolva expressões para a densidade linear em termos do raio atômico R para as direções [100] e [111] na estrutura CFC.

(b) Calcule e compare os valores da densidade linear para essas mesmas duas direções no cobre (Cu).

3.59 (a) Desenvolva expressões para a densidade linear em termos do raio atômico R para as direções [110] e [111] na estrutura CCC.

(b) Calcule e compare os valores da densidade linear para essas mesmas duas direções no ferro (Fe).

3.60 (a) Desenvolva expressões para a densidade planar em termos do raio atômico R para os planos (100) e (111) na estrutura CFC.

(b) Calcule e compare os valores da densidade planar para esses mesmos dois planos no alumínio (Al).

3.61 (a) Desenvolva expressões para a densidade planar em termos do raio atômico R para os planos (100) e (110) na estrutura CCC.

(b) Calcule e compare os valores da densidade planar para esses mesmos dois planos no molibdênio (Mo).

3.62 (a) Desenvolva a expressão para a densidade planar em termos do raio atômico R para o plano (0001) na estrutura HC.

(b) Calcule o valor da densidade planar para esse mesmo plano no titânio (Ti).

Materiais Policristalinos

3.63 Explique por que as propriedades dos materiais policristalinos são, na maioria das vezes, isotrópicas.

Difração de Raios X: Determinação de Estruturas Cristalinas

3.64 O espaçamento interplanar d_{hkl} para planos em uma célula unitária com geometria ortorrômbica é dado por

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

em que a , b e c são os parâmetros da rede cristalina.

(a) A qual equação essa expressão se reduz para os cristais que possuem simetria cúbica?

(b) Para os cristais que possuem simetria tetragonal?

3.65 Usando os dados para o alumínio na Tabela 3.1, calcule o espaçamento interplanar para o conjunto de planos (110).

3.66 Usando os dados para o ferro α na Tabela 3.1, calcule os espaçamentos interplanares para os conjuntos de planos (111) e (211).

3.67 Determine o ângulo de difração esperado para a reflexão de primeira ordem do conjunto de planos (310) do cromo (Cr), com estrutura CCC, quando for aplicada uma radiação monocromática com um comprimento de onda de 0,0711 nm.

3.68 Determine o ângulo de difração esperado para a reflexão de primeira ordem do conjunto de planos (111) do níquel (Ni), com estrutura CFC, quando é empregada uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1937 nm.

3.69 O metal ródio (Rh) possui uma estrutura cristalina CFC. Se o ângulo de difração para o conjunto de planos (311) ocorre em 36,12° (reflexão de primeira ordem) quando é usada uma radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,0711 nm, calcule o seguinte:

(a) O espaçamento interplanar para esse conjunto de planos

(b) O raio atômico para um átomo de Rh

3.70 O metal nióbio (Nb) possui uma estrutura cristalina CCC. Se o ângulo de difração para o conjunto de planos (211) ocorre em 75,99° (reflexão de primeira ordem) quando é usada uma radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1659 nm, calcule o seguinte:

(a) O espaçamento interplanar para esse conjunto de planos

(b) O raio atômico para o átomo de Nb

3.71 Para qual conjunto de planos cristalográficos do níquel (Ni) com estrutura cristalina CFC ocorrerá um pico de difração de primeira ordem em um ângulo de difração de 44,53° quando se usa uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm?

3.72 Para qual conjunto de planos cristalográficos do tântalo (Ta) com estrutura cristalina CCC ocorrerá um pico de difração de primeira ordem em um ângulo de difração de 44,53° quando se usa uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1937 nm?

3.73 A Figura 3.26 mostra os cinco primeiros picos do difratograma de raios X para o tungstênio (W), que tem estrutura cristalina CCC; usou-se radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm.

(a) Identifique cada um desses picos (isto é, forneça os índices h , k e l).

(b) Determine o espaçamento interplanar para cada um dos picos.

(c) Para cada pico, determine o raio atômico do W, e compare esses valores com o valor apresentado na Tabela 3.1.

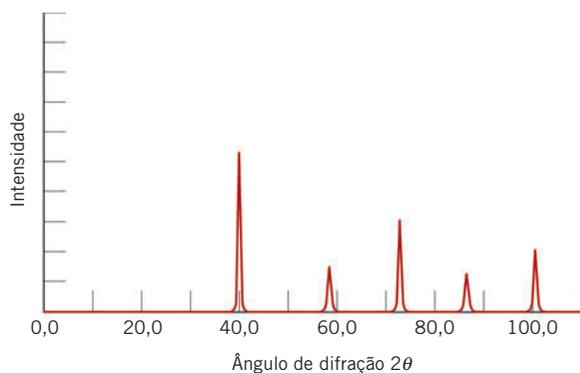


Figura 3.26 Padrão de difração para o tungstênio pulverizado. (Cortesia de Wesley L. Holman.)

3.74 A seguinte tabela lista ângulos de difração para os quatro primeiros picos (primeira ordem) do difratograma de raios X da platina (Pt), que possui uma estrutura cristalina CFC; usou-se radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,0711 nm.

Índices dos Planos	Ângulo de Difração (2θ)
(111)	18,06°
(200)	20,88°
(220)	26,66°
(311)	31,37°

- (a) Determine o espaçamento interplanar para cada um dos picos.
 (b) Para cada pico, determine o raio atômico da Pt, e compare esses valores com o valor apresentado na Tabela 3.1.

3.75 A seguinte tabela lista ângulos de difração para os três primeiros picos (primeira ordem) do difratograma de raios X de um dado metal. Radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1397 nm foi usada.

- (a) Determine se a estrutura cristalina desse metal é CFC, CCC ou diferente de CFC e CCC, e explique a razão para a sua escolha.
 (b) Se a estrutura cristalina for CCC ou CFC, identifique qual, entre os metais na Tabela 3.1, exibe esse padrão de difração. Justifique a sua decisão.

Número do Pico	Ângulo de Difração (2θ)
1	34,51°
2	40,06°
3	57,95°

3.76 A seguinte tabela lista ângulos de difração para os três primeiros picos (primeira ordem) do difratograma de raios X de um dado metal. Radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,0711 nm foi usada.

- (a) Determine se a estrutura cristalina desse metal é CFC, CCC ou diferente de CFC e CCC, e explique a razão para a sua escolha.
 (b) Se a estrutura cristalina for CCC ou CFC, identifique qual, entre os metais na Tabela 3.1, exibe esse padrão de difração. Justifique a sua decisão.

Número do Pico	Ângulo de Difração (2θ)
1	18,27°
2	25,96°
3	31,92°

Sólidos Não Cristalinos

3.77 Você esperaria que ao se solidificar, um material no qual as ligações atômicas são predominantemente

iônicas tenha maior ou menor probabilidade de formar um sólido não cristalino em comparação a um material covalente? Por quê? (Veja a Seção 2.6.)

Problemas com Planilha Eletrônica

3.1PE Para um difratograma de raios X (tendo todos os picos indexados a planos) de um metal que possui uma célula unitária com simetria cúbica, gere uma planilha que permita ao usuário entrar com o comprimento de onda dos raios X, e então determine, para cada plano, o seguinte:

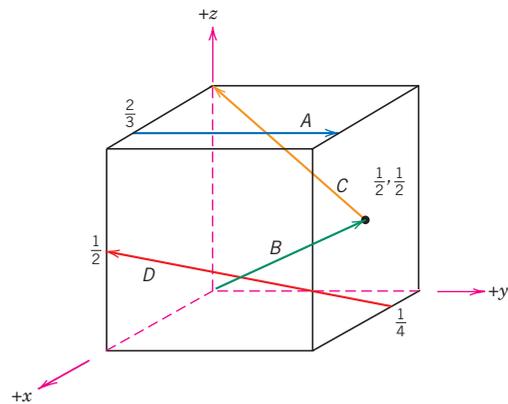
- (a) d_{hkl} .
 (b) O parâmetro da rede cristalina, a .

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

3.1FE Um metal hipotético possui a estrutura cristalina CCC, uma densidade de 7,24 g/cm³, e um peso atômico de 48,9 g/mol. O raio atômico desse metal é

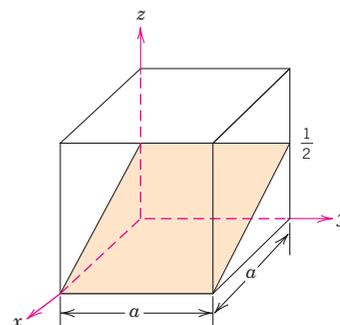
- (A) 0,122 nm
 (B) 1,22 nm
 (C) 0,0997 nm
 (D) 0,154 nm

3.2FE Na seguinte célula unitária, qual vetor representa a direção [121]?

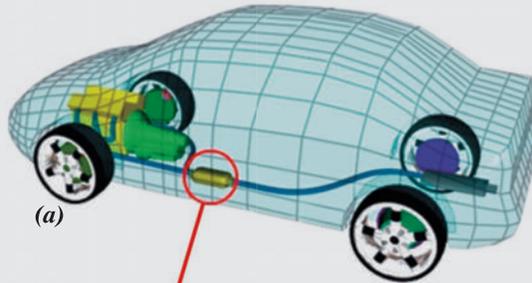


3.3FE Quais são os índices de Miller para o plano mostrado na seguinte célula unitária cúbica?

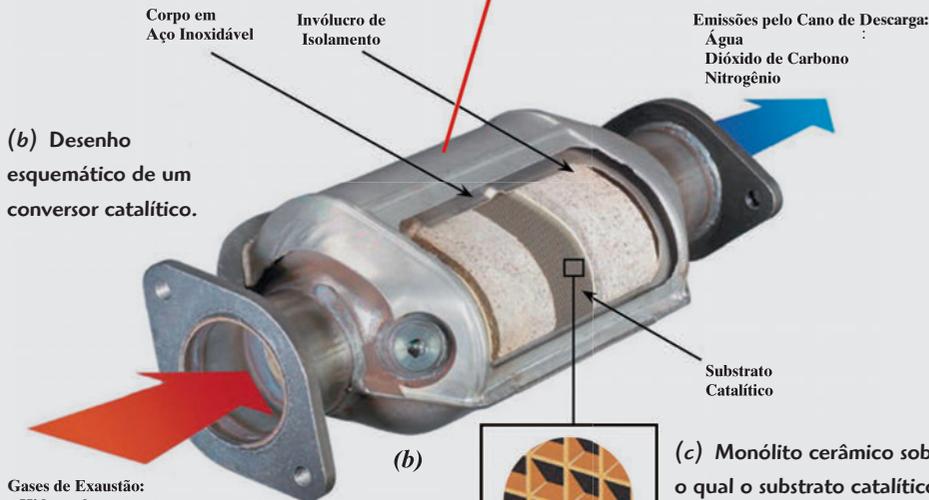
- (A) (201) (C) (10 $\frac{1}{2}$)
 (B) (1 $\infty\frac{1}{2}$) (D) (102)



(a) Desenho esquemático mostrando a localização do conversor catalítico no sistema de exaustão de um automóvel.

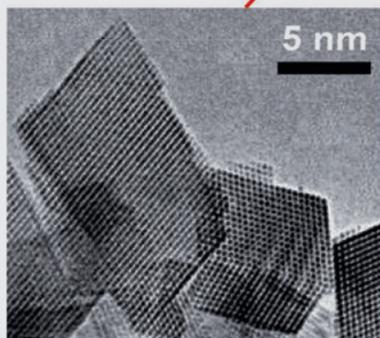
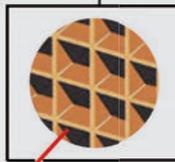


(b) Desenho esquemático de um conversor catalítico.



Gases de Exaustão:
Hidrocarbonetos
Monóxido de Carbono
Óxidos de Nitrogênio

(c) Monólito cerâmico sobre o qual o substrato catalítico metálico é depositado.



(d) Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução que mostra os defeitos de superfície em monocristais de um material usado em conversores catalíticos.

[A figura (a) é de W. J. Stark, L. Mädler, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis e A. Baiker, "Flame-Synthesis of Nanocrystalline Ceria/Zirconia: Effect of Carrier Liquid", *Chem. Comm.*, 588-589 (2003). Reproduzido com permissão de The Royal Society of Chemistry.]

Os defeitos atômicos são responsáveis pelas reduções nas emissões de gases poluentes dos motores dos automóveis atuais. Um conversor catalítico é o dispositivo de redução de poluentes, o qual está localizado no sistema de exaustão dos automóveis. As moléculas dos gases poluentes ficam presas a defeitos na superfície de materiais metálicos cristalinos no conversor catalítico. Enquanto presas nesses sítios, as moléculas sofrem reações químicas que as convertem em outras substâncias não poluentes ou menos poluentes. A seção *Materiais de Importância*, depois da Seção 4.6, contém uma descrição detalhada desse processo.

POR QUE ESTUDAR Imperfeições nos Sólidos?

As propriedades de alguns materiais são significativamente influenciadas pela presença de imperfeições. Portanto, é importante possuir conhecimento dos tipos de imperfeições que existem e dos papéis que elas desempenham ao afetar o comportamento dos materiais. As propriedades mecânicas dos metais puros apresentam alterações significativas quando esses materiais são ligados (isto é, quando são adicionados átomos de impurezas) – por exemplo, o latão (70%

cobre/30% zinco) é muito mais duro e resistente do que o cobre puro (Seção 7.9).

Também, os dispositivos microeletrônicos nos circuitos integrados encontrados em nossos computadores, calculadoras e utensílios domésticos funcionam por causa das concentrações controladas de impurezas específicas, que são incorporadas em regiões pequenas e localizadas nos materiais semicondutores (Seções 18.11 e 18.15).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever os defeitos cristalinos de lacuna e intersticiais.
2. Calcular o número de lacunas em equilíbrio em um material a uma temperatura específica, utilizando as constantes relevantes.
3. Citar os dois tipos de soluções sólidas e fornecer uma definição sucinta por escrito e/ou um esboço esquemático de cada um deles.
4. Dadas as massas e os pesos atômicos de dois ou mais elementos em uma liga metálica, calcular a porcentagem em peso e a porcentagem atômica de cada elemento.
5. Para as discordâncias em cunha, helicoidal e mista:
 - (a) descrever e fazer um desenho esquemático da discordância,
 - (b) observar a localização da linha da discordância e
 - (c) indicar a direção ao longo da qual a linha da discordância se estende.
6. Descrever a estrutura atômica na vizinhança de (a) um contorno de grão e (b) um contorno de macla.

4.1 INTRODUÇÃO

imperfeição

Até o momento tem sido considerado tacitamente que, em uma escala atômica, existe uma ordenação perfeita por todo o material cristalino. Entretanto, esse tipo de sólido ideal não existe; todos os materiais contêm grande número de uma variedade de defeitos ou **imperfeições**. Na realidade, muitas das propriedades dos materiais são profundamente sensíveis a desvios em relação à perfeição cristalina; a influência não é sempre adversa, e, com frequência, características específicas são deliberadamente obtidas pela introdução de quantidades ou números controlados de defeitos específicos, como será detalhado em capítulos subsequentes.

defeito pontual

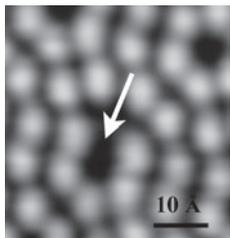
Por *defeito cristalino* designamos uma irregularidade na rede cristalina com uma ou mais das suas dimensões na ordem do diâmetro atômico. A classificação de imperfeições cristalinas é feita, frequentemente, de acordo com a geometria ou com a dimensionalidade do defeito. Vários tipos de imperfeições são discutidos neste capítulo, incluindo os **defeitos pontuais** (aqueles associados a uma ou a duas posições atômicas), os defeitos lineares (ou unidimensionais) e os defeitos interfaciais, ou contornos, que são bidimensionais. As impurezas nos sólidos também são discutidas, uma vez que os átomos de impurezas podem existir como defeitos pontuais. Finalmente, são descritas sucintamente técnicas para o exame microscópico dos defeitos e da estrutura dos materiais.

Defeitos Pontuais

4.2 LACUNAS E DEFEITOS INTERSTICIAIS

lacuna

O defeito pontual mais simples é a **lacuna**, ou um sítio vago na rede cristalina que normalmente deveria estar ocupado, mas no qual está faltando um átomo (Figura 4.1). Todos os sólidos cristalinos contêm lacunas e, na realidade, não é possível criar um material que esteja livre desse tipo de defeito. A necessidade da existência das lacunas é explicada considerando os princípios da termodinâmica; essencialmente, a presença das lacunas aumenta a entropia (isto é, a aleatoriedade) do cristal.



Micrografia de varredura por sonda que mostra uma lacuna em um plano de superfície tipo (111) para o silício. Ampliação de aproximadamente 7.000.000×. (Essa micrografia é uma cortesia de D. Huang, Stanford University.)

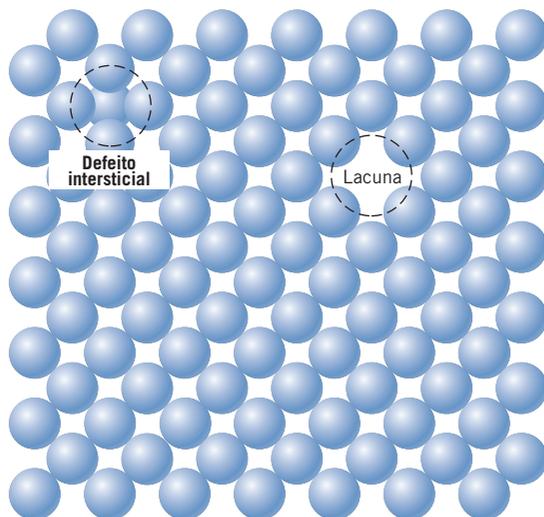


Figura 4.1 Representações bidimensionais de uma lacuna e de um defeito intersticial. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York, NY. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

O número de lacunas em equilíbrio N_l para uma dada quantidade de material (geralmente por metro cúbico) depende da temperatura e aumenta em função desse parâmetro de acordo com

$$N_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{kT}\right) \quad (4.1)$$

Nessa expressão, N é o número total de sítios atômicos (mais comumente por metro cúbico), Q_l é a energia necessária para a formação de uma lacuna (J/mol ou eV/átomo), T é a temperatura absoluta em kelvin,¹ e k é a constante dos gases ou **constante de Boltzmann**. O valor de k é equivalente a $1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo·K, ou $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo·K, dependendo das unidades de Q_l .² Dessa forma, o número de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura; isto é, à medida que o valor de T na Equação 4.1 aumenta, o mesmo acontece com a expressão $\exp(-Q_l/kT)$. Para a maioria dos metais, a fração de lacunas N_l/N em uma temperatura imediatamente inferior à sua temperatura de fusão é da ordem de 10^{-4} ; isto é, um sítio em cada 10.000 sítios da rede encontra-se vazio. Como as discussões a seguir indicam, diversos outros parâmetros dos materiais possuem uma dependência exponencial em relação à temperatura, semelhante àquela da Equação 4.1.

Um **defeito intersticial** é um átomo do cristal que se encontra comprimido em um *sítio intersticial*, que é um pequeno espaço vazio que sob circunstâncias normais não estaria ocupado. Esse tipo de defeito também está representado na Figura 4.1. Nos metais, um defeito intersticial introduz distorções relativamente grandes em sua vizinhança na rede cristalina, pois o átomo é substancialmente maior que a posição intersticial em que ele está localizado. Consequentemente, a formação desse defeito não é muito provável, e ele existe somente em concentrações muito reduzidas, que são significativamente menores que as exibidas pelas lacunas.

Dependência do número de lacunas em condições de equilíbrio em relação à temperatura

constante de Boltzmann

defeito intersticial

PROBLEMA-EXEMPLO 4.1

Cálculo do Número de Lacunas em uma Temperatura Específica

Calcule o número de lacunas em equilíbrio, por metro cúbico de cobre, a 1000°C. A energia para a formação de uma lacuna é de 0,9 eV/átomo; o peso atômico e a massa específica (a 1000°C) para o cobre são de 63,5 g/mol e 8,4 g/cm³, respectivamente.

¹A temperatura absoluta em kelvin (K) é igual a °C + 273.

²A constante de Boltzmann por mol de átomos se torna a constante dos gases R ; nesse caso, $R = 8,31$ J/mol·K.

Número de átomos por unidade de volume para um metal

Solução

Este problema pode ser resolvido utilizando-se a Equação 4.1; contudo, primeiro é necessário determinar o valor de N , o número de sítios atômicos por metro cúbico no cobre, a partir do seu peso atômico, A_{Cu} , da sua massa específica, ρ , e do número de Avogadro, N_A , de acordo com

$$\begin{aligned} N &= \frac{N_A \rho}{A_{\text{Cu}}} & (4.2) \\ &= \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})(8,4 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63,5 \text{ g/mol}} \\ &= 8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3 \end{aligned}$$

Dessa forma, o número de lacunas a 1000°C (1273 K) é igual a

$$\begin{aligned} N_l &= N \exp\left(-\frac{Q_l}{kT}\right) \\ &= (8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3) \exp\left[-\frac{(0,9 \text{ eV})}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(1273 \text{ K})}\right] \\ &= 2,2 \times 10^{25} \text{ lacunas/m}^3 \end{aligned}$$

4.3 IMPUREZAS NOS SÓLIDOS

liga

Um metal puro formado apenas por um tipo de átomo é simplesmente impossível; impurezas ou átomos diferentes estarão sempre presentes, e alguns existirão como defeitos pontuais nos cristais. Na realidade, mesmo com técnicas relativamente sofisticadas é difícil refinar metais até uma pureza superior a 99,9999%. Nesse nível, da ordem de 10^{22} a 10^{23} átomos de impurezas estarão presentes em cada metro cúbico do material. A maioria dos metais mais familiares não são altamente puros; ao contrário, eles são **ligas**, em que intencionalmente foram adicionados átomos de impurezas para conferir características específicas ao material. Comumente, a formação de ligas é utilizada em metais para aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Por exemplo, a prata de lei é uma liga composta por 92,5% de prata e 7,5% de cobre. Sob condições ambientes normais, a prata pura é altamente resistente à corrosão, mas também é muito macia. A formação de uma liga com o cobre aumenta significativamente sua resistência mecânica, sem diminuir de maneira apreciável sua resistência à corrosão.

solução sólida

A adição de átomos de impurezas a um metal resultará na formação de uma **solução sólida** e/ou de uma nova *segunda fase*, dependendo do tipo de impurezas, das suas concentrações e da temperatura da liga. A presente discussão está relacionada com a noção de uma solução sólida; a consideração sobre a formação de uma nova fase fica adiada para o Capítulo 9.

soluto, solvente

Vários termos relacionados com as impurezas e as soluções sólidas merecem menção. Quanto às ligas, os termos **soluto** e **solvente** são comumente empregados. *Solvente* é o elemento ou composto que está presente em maior quantidade; ocasionalmente, os átomos do solvente também são denominados átomos hospedeiros. O termo *soluto* é usado para indicar um elemento ou composto que está presente em menor concentração.

Soluções Sólidas

Uma solução sólida se forma quando, na medida em que os átomos de soluto são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida e nenhuma estrutura nova é formada. Talvez seja útil fazer uma analogia com uma solução líquida. Se dois líquidos solúveis entre si (tais como a água e o álcool) são combinados, será produzida uma solução líquida conforme as moléculas se misturam e a composição se mantém homogênea como um todo. Uma solução sólida também é homogênea em termos da sua composição; os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no sólido.

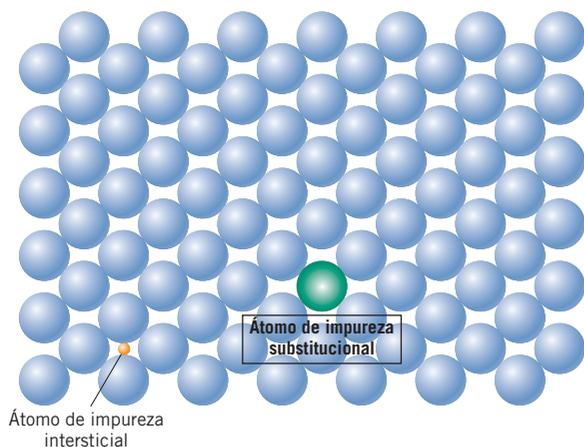


Figura 4.2 Representações esquemáticas bidimensionais de átomos de impureza substitucional e intersticial.

(Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York, NY. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

solução sólida substitucional

solução sólida intersticial

Defeitos pontuais, em razão da presença de impurezas, são encontrados nas soluções sólidas, e podem ser de dois tipos: **substitucional** e **intersticial**. Nos defeitos substitucionais, os átomos de soluto ou átomos de impurezas repõem ou substituem os átomos hospedeiros (Figura 4.2). Várias características dos átomos do soluto e do solvente determinam o grau no qual os primeiros se dissolvem nos segundos. Essas características são expressas como quatro *regras de Hume-Rothery*, quais sejam:

1. **Fator do tamanho atômico.** Quantidades apreciáveis de um soluto podem ser acomodadas nesse tipo de solução sólida apenas quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos é menor que aproximadamente $\pm 15\%$. De outra forma, os átomos do soluto criarão distorções significativas na rede, e uma nova fase se formará.
2. **Estrutura cristalina.** Para que a solubilidade sólida seja viável, as estruturas cristalinas dos metais de ambos os tipos de átomos devem ser as mesmas.
3. **Fator de eletronegatividade.** Quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletronegativo for o outro, maior será a probabilidade de eles formarem um composto intermetálico em vez de uma solução sólida substitucional.
4. **Valências.** Sendo iguais os demais fatores, um metal terá maior tendência a se dissolver em outro metal de maior valência que em um metal de menor valência.

Um exemplo de solução sólida substitucional é encontrado para o cobre e o níquel. Esses dois elementos são completamente solúveis um no outro, em todas as proporções. Em relação às regras mencionadas anteriormente, que governam o grau de solubilidade, os raios atômicos para o cobre e para o níquel são de 0,128 e 0,125 nm, respectivamente; ambos têm estruturas cristalinas CFC, e suas eletronegatividades são de 1,9 e 1,8 (Figura 2.9). Finalmente, as valências mais comuns são +1 para o cobre (embora possa ser algumas vezes +2) e +2 para o níquel.

Nas soluções sólidas intersticiais, os átomos de impureza preenchem os espaços vazios ou interstícios entre os átomos hospedeiros (veja a Figura 4.2). Para as estruturas cristalinas CFC e CCC, existem dois tipos de sítios intersticiais: *tetraédrico* e *octaédrico*. Esses são distinguidos pelo número de átomos hospedeiros vizinhos mais próximos, isto é, pelo número de coordenação. Os sítios tetraédricos possuem um número de coordenação, que é de 4; as linhas retas traçadas a partir dos centros dos átomos hospedeiros vizinhos formam um tetraedro de quatro lados. Contudo, nos sítios octaédricos, o número de coordenação é 6; um octaedro é produzido quando se unem esses seis centros de esferas.³ Para a estrutura cristalina CFC, há dois tipos de sítios octaédricos com coordenadas de pontos representativas de $0\frac{1}{2}1$ e $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. As coordenadas representativas para um único tipo de sítio tetraédrico são $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$.⁴ As localizações desses sítios dentro da célula unitária CFC estão destacadas na Figura 4.3a. Um tipo de cada um dos sítios intersticiais octaédrico e tetraédrico é encontrado na estrutura cristalina CCC. As coordenadas representativas são as seguintes: octaédrico, $\frac{1}{2}10$, e tetraédrico, $1\frac{1}{2}\frac{1}{4}$. A Figura 4.3b mostra as posições desses sítios dentro de uma célula unitária CCC.⁴

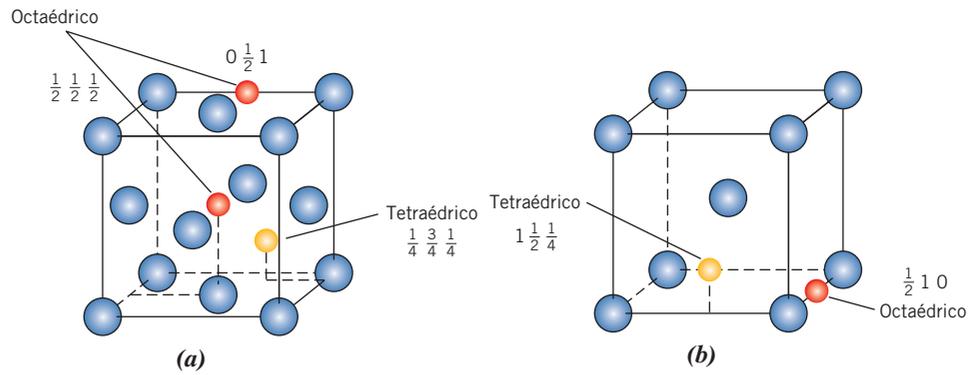
Quais São as Diferenças entre as Soluções Sólida Intersticial e Substitucional?

³As geometrias desses tipos de sítios podem ser observadas na Figura 12.7.

⁴Outros interstícios octaédricos e tetraédricos estão localizados em posições dentro da célula unitária que são equivalentes a esses sítios representativos.

Figura 4.3

Localizações dos sítios intersticiais tetraédrico e octaédrico dentro das células unitárias (a) CFC e (b) CCC.



Os materiais metálicos possuem fatores de empacotamento atômico relativamente elevados, o que significa que essas posições intersticiais são relativamente pequenas. Consequentemente, o diâmetro atômico de uma impureza intersticial deve ser substancialmente menor que aquele dos átomos hospedeiros. Normalmente, a concentração máxima permitida de átomos de impureza intersticial é baixa (inferior a 10%). Mesmo os átomos de impurezas muito pequenos são geralmente maiores que os sítios intersticiais, e, como consequência, eles introduzem algumas deformações na rede dos átomos hospedeiros adjacentes. Os Problemas 4.8 e 4.9 pedem a determinação dos raios dos átomos de impurezas r (em termos de R , o raio atômico dos átomos hospedeiros) que irão se ajustar exatamente nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas sem introduzir qualquer deformação na rede, tanto para a estrutura cristalina CFC quanto para a CCC.

O carbono forma uma solução sólida intersticial quando adicionado ao ferro; a concentração máxima de carbono é de aproximadamente 2%. O raio atômico do átomo de carbono é muito menor que o do ferro: 0,071 nm contra 0,124 nm.

Também são possíveis soluções sólidas para os materiais cerâmicos, como discutido na Seção 12.5.

PROBLEMA-EXEMPLO 4.2

Cálculo do Raio de um Sítio Intersticial CCC

Calcule o raio r de um átomo de impureza que se ajusta exatamente no interior de um sítio octaédrico CCC em termos do raio atômico R do átomo hospedeiro (sem introduzir deformações na rede cristalina).

Solução

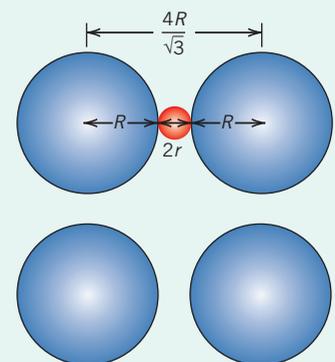
Como mostra a Figura 4.3b, para a estrutura CCC, o sítio intersticial octaédrico está situado no centro de uma aresta da célula unitária. Para que um átomo intersticial fique posicionado nesse sítio sem a introdução de deformações na rede cristalina, o átomo deve necessariamente tocar os dois átomos hospedeiros adjacentes, os quais são átomos do vértice da célula unitária. O desenho mostra átomos sobre a face (100) de uma célula unitária CCC; os círculos grandes representam os átomos hospedeiros, enquanto o círculo pequeno representa um átomo intersticial que está posicionado em um sítio octaédrico na aresta do cubo.

Nesse desenho, está indicado o comprimento da aresta da célula unitária, que é a distância entre os centros dos átomos nos vértices, o que, a partir da Equação 3.4, é igual a

$$\text{Comprimento da aresta da célula unitária} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Também está mostrado que o comprimento da aresta da célula unitária é igual a duas vezes a soma do raio atômico do átomo hospedeiro $2R$ com duas vezes o raio do átomo intersticial $2r$; ou seja,

$$\text{Comprimento da aresta da célula unitária} = 2R + 2r$$



Agora, igualando essas duas expressões para o comprimento da aresta da célula unitária, obtemos

$$2R + 2r = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

e, resolvendo para r em termos de R ,

$$2r = \frac{4R}{\sqrt{3}} - 2R = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)(2R)$$

ou

$$r = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)R = 0,155R$$



Verificação de Conceitos 4.1 É possível que três ou mais elementos formem uma solução sólida? Explique sua resposta.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]



Verificação de Conceitos 4.2 Explique por que pode ocorrer uma solubilidade sólida completa para soluções sólidas substitucionais, mas não para soluções sólidas intersticiais.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

4.4 ESPECIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

composição

Muitas vezes, é necessário expressar a **composição** (ou *concentração*)⁵ de uma liga em termos dos seus elementos constituintes. As duas maneiras mais comuns para especificar a composição são pela porcentagem em peso (ou massa) e pela porcentagem atômica. A base para a **porcentagem em peso** (%p) é o peso de um elemento específico em relação ao peso total da liga. Para uma liga que contém dois átomos hipotéticos identificados como 1 e 2, a concentração do átomo 1 em %p, C_1 , é definida como

porcentagem em peso

Cálculo da porcentagem em peso (para uma liga com dois elementos)

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100 \quad (4.3a)$$

em que m_1 e m_2 representam o peso (ou massa) dos elementos 1 e 2, respectivamente. A concentração do átomo 2 seria calculada de uma maneira análoga.⁶

porcentagem atômica

A base para os cálculos da **porcentagem atômica** (%a) é o número de mols de um elemento em relação ao número total de mols de todos os elementos na liga. O número de mols em uma dada massa de um elemento hipotético 1, n_{m1} , pode ser calculado do seguinte modo:

$$n_{m1} = \frac{m_1'}{A_1} \quad (4.4)$$

⁵Neste livro, será considerado que os termos *composição* e *concentração* têm o mesmo significado (isto é, o teor relativo de um elemento ou constituinte específico em uma liga) e serão utilizados sem discriminação.

⁶Quando uma liga contém mais de dois (digamos n) elementos, a Equação (4.3a) assume a forma

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n} \times 100 \quad (4.3b)$$

Aqui, m'_1 e A_1 representam, respectivamente, a massa (em gramas) e o peso atômico para o elemento 1.

A concentração para o elemento 1 em termos da porcentagem atômica em uma liga contendo os átomos dos elementos 1 e 2, C'_1 , é definida por⁷

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100 \quad (4.5a)$$

Cálculo da porcentagem atômica (para uma liga com dois elementos)

De maneira semelhante, pode ser determinada a porcentagem atômica para o elemento 2.⁸

Os cálculos da porcentagem atômica também podem ser conduzidos com base no número de átomos, em vez do número de mols, já que um mol de todas as substâncias contém o mesmo número de átomos.

Conversões entre Composições

Com frequência, é necessário converter de um tipo de composição para outro — por exemplo, converter de porcentagem em peso para porcentagem atômica. Vamos agora apresentar as equações usadas para realizar essas conversões em termos dos dois elementos hipotéticos 1 e 2. Considerando a convenção adotada na seção anterior (isto é, porcentagens em peso representadas por C_1 e C_2 , porcentagens atômicas por C'_1 e C'_2 , e pesos atômicos como A_1 e A_2), essas expressões de conversão são as seguintes:

Conversão de porcentagem em peso para porcentagem atômica (no caso de uma liga com dois elementos)

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \quad (4.6a)$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \quad (4.6b)$$

Conversão de porcentagem atômica em porcentagem para peso (no caso de uma liga com dois elementos)

$$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100 \quad (4.7a)$$

$$C_2 = \frac{C'_2 A_2}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100 \quad (4.7b)$$

Uma vez que estamos considerando apenas dois elementos, os cálculos envolvendo as equações anteriores podem ser simplificados quando se observa que

$$C_1 + C_2 = 100 \quad (4.8a)$$

$$C'_1 + C'_2 = 100 \quad (4.8b)$$

Ademais, torna-se necessário, às vezes, converter a concentração de porcentagem em peso para a massa de um componente por unidade de volume do material (isto é, de unidades de %p para kg/m³); esta última forma de representação da composição é empregada, com frequência, nos cálculos de difusão (Seção 5.3). As concentrações em termos dessa base serão representadas com a utilização de “duas linhas” (isto é, C''_1 e C''_2), e as equações relevantes são as seguintes:

Conversão de porcentagem em peso para massa por unidade de volume (quando se tratar de uma liga com dois elementos)

$$C''_1 = \left(\frac{C_1}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \quad (4.9a)$$

⁷Com o objetivo de evitar confusão nas notações e nos símbolos usados nesta seção, deve-se observar que a “linha” (como no caso de C'_1 e m'_1) é usada para designar tanto a composição, em porcentagem atômica, quanto a massa do material, em unidades de grama.

⁸Quando uma liga contém mais de dois (digamos n) elementos, a Equação (4.5a) assume a forma

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2} + n_{m3} + \dots + n_{mn}} \times 100 \quad (4.5b)$$

$$C_2'' = \left(\frac{C_2}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \quad (4.9b)$$

Para a massa específica ρ em unidades de g/cm^3 , essas expressões fornecem C_1' e C_2'' em kg/m^3 .

Além disso, ocasionalmente desejamos determinar a massa específica e o peso atômico de uma liga binária tendo sido dada a composição em termos da porcentagem em peso ou da porcentagem atômica. Se representarmos a massa específica e o peso atômico da liga por $\rho_{\text{méd}}$ e $A_{\text{méd}}$, respectivamente, então

$$\rho_{\text{méd}} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \quad (4.10a)$$

Cálculo da massa específica (para uma liga metálica com dois elementos)

$$\rho_{\text{méd}} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{\frac{C_1' A_1}{\rho_1} + \frac{C_2' A_2}{\rho_2}} \quad (4.10b)$$

$$A_{\text{méd}} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}} \quad (4.11a)$$

Cálculo do peso atômico (para uma liga metálica com dois elementos)

$$A_{\text{méd}} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{100} \quad (4.11b)$$

Convém notar que as Equações 4.9 e 4.11 nem sempre são exatas. No desenvolvimento dessas equações, foi considerado que o volume total da liga é exatamente igual à soma dos volumes dos seus elementos individuais. Normalmente, isso não ocorre para a maioria das ligas; entretanto, essa é uma hipótese razoavelmente válida, que não leva a erros significativos quando aplicada a soluções diluídas e em faixas de composição nas quais existem as soluções sólidas.

PROBLEMA-EXEMPLO 4.3

Desenvolvimento da Equação para Conversão de Composições

Desenvolva a Equação 4.6a.

Solução

Para simplificar esse desenvolvimento, vamos supor que as massas estão expressas em unidades de grama e são representadas com uma “linha” (por exemplo, m_1'). Além disso, a massa total da liga (em gramas), M' , é

$$M' = m_1' + m_2' \quad (4.12)$$

Usando a definição para C_1' (Equação 4.5a) e incorporando a expressão para n_{m1} , Equação 4.4, assim como a expressão análoga para n_{m2} , temos

$$\begin{aligned} C_1' &= \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100 \\ &= \frac{\frac{m_1'}{A_1}}{\frac{m_1'}{A_1} + \frac{m_2'}{A_2}} \times 100 \end{aligned} \quad (4.13)$$

O rearranjo do equivalente à Equação 4.3a com a massa expressa em gramas leva a

$$m'_1 = \frac{C_1 M'}{100} \quad (4.14)$$

A substituição dessa expressão e do seu equivalente para m'_2 na Equação 4.13 fornece

$$C'_1 = \frac{\frac{C_1 M'}{100 A_1}}{\frac{C_1 M'}{100 A_1} + \frac{C_2 M'}{100 A_2}} \times 100 \quad (4.15)$$

E após simplificação, temos

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

que é idêntica à Equação 4.6a.

PROBLEMA-EXEMPLO 4.4

Conversão de Composições — de Porcentagem em Peso para Porcentagem Atômica

Determine a composição, em porcentagem atômica, de uma liga com 97 %p alumínio e 3 %p cobre.

Solução

No caso de representarmos as respectivas composições em porcentagem para peso como $C_{Al} = 97$ e $C_{Cu} = 3$, a substituição nas Equações 4.6a e 4.6b fornece

$$\begin{aligned} C'_{Al} &= \frac{C_{Al} A_{Cu}}{C_{Al} A_{Cu} + C_{Cu} A_{Al}} \times 100 \\ &= \frac{(97)(63,55 \text{ g/mol})}{(97)(63,55 \text{ g/mol}) + (3)(26,98 \text{ g/mol})} \times 100 \\ &= 98,7 \% \text{ a} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} C'_{Cu} &= \frac{C_{Cu} A_{Al}}{C_{Cu} A_{Al} + C_{Al} A_{Cu}} \times 100 \\ &= \frac{(3)(26,98 \text{ g/mol})}{(3)(26,98 \text{ g/mol}) + (97)(63,55 \text{ g/mol})} \times 100 \\ &= 1,30 \% \text{ a} \end{aligned}$$

Imperfeições Diversas

4.5 DISCORDÂNCIAS — DEFEITOS LINEARES

Uma *discordância* é um defeito linear ou unidimensional em torno do qual alguns átomos estão desalinhados. Um tipo de discordância está representado na Figura 4.4: uma porção extra de um plano de átomos, ou semiplano, cuja aresta termina no interior do cristal. Essa discordância é

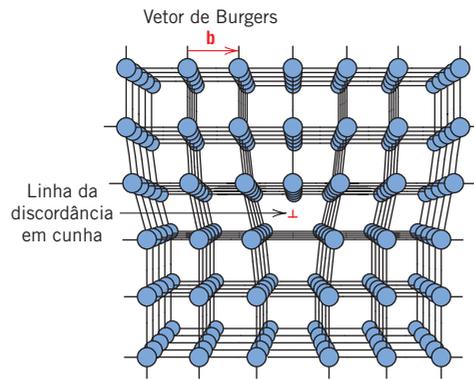


Figura 4.4 As posições atômicas em volta de uma discordância em cunha; o semiplano extra de átomos está mostrado em perspectiva. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, Nova York, NY, 1976, p. 153.)

discordância em cunha
linha da discordância



Em cunha

discordância helicoidal



Helicoidal

discordância mista



Mista

Vetor de Burgers

conhecida como **discordância em cunha**; é um defeito linear que fica centralizado sobre a linha definida ao longo da extremidade do semiplano extra de átomos. Essa extremidade é algumas vezes denominada **linha da discordância**, a qual, para a discordância em cunha mostrada na Figura 4.4, é perpendicular ao plano da página. Na região em torno da linha da discordância existe alguma distorção localizada da rede cristalina. Os átomos acima da linha da discordância na Figura 4.4 estão comprimidos, enquanto os átomos abaixo da linha da discordância estão afastados; isso se reflete na ligeira curvatura dos planos verticais, de átomos que se curvam em torno desse semiplano extra. A magnitude dessa distorção diminui com o aumento da distância da linha da discordância; em posições afastadas, a rede cristalina é virtualmente perfeita. Algumas vezes, a discordância em cunha na Figura 4.4 é representada pelo símbolo \perp , que também indica a posição da linha da discordância. Uma discordância em cunha também pode ser formada por um semiplano extra de átomos incluído na parte de baixo do cristal; sua designação é feita por meio do símbolo \top .

Outro tipo de discordância, que se denomina **discordância helicoidal**, pode ser considerada como a consequência da tensão de cisalhamento que é aplicada para produzir a distorção mostrada na Figura 4.5a; a região anterior superior do cristal é deslocada uma distância atômica para a direita em relação à porção inferior. A distorção atômica associada a uma discordância helicoidal também é linear e está localizada ao longo da linha da discordância, a linha AB na Figura 4.5b. A discordância helicoidal tem seu nome derivado da trajetória ou inclinação em espiral ou helicoidal que é traçada ao redor da linha da discordância pelos planos atômicos de átomos. Algumas vezes, o símbolo \cup é empregado para designar uma discordância helicoidal.

A maioria das discordâncias encontradas nos materiais cristalinos provavelmente não é nem puramente em cunha nem puramente helicoidal, mas exibe componentes de ambos os tipos; essas discordâncias são denominadas **discordâncias mistas**. Todos os três tipos de discordâncias estão representados esquematicamente na Figura 4.6; a distorção da rede produzida longe das duas faces é mista, exibindo níveis variáveis de natureza helicoidal e em cunha.

A magnitude e a direção da distorção da rede associada a uma discordância são expressas em termos de um **vetor de Burgers**, representado por um \mathbf{b} . Os vetores de Burgers associados respectivamente às discordâncias em cunha e helicoidal estão indicados nas Figuras 4.4 e 4.5. Além disso, a natureza de uma discordância (isto é, em cunha, helicoidal ou mista) é definida pelas orientações relativas da linha da discordância e do vetor de Burgers. Em uma discordância em cunha elas são perpendiculares (Figura 4.4), enquanto em uma discordância helicoidal elas são paralelas (Figura 4.5); elas não são nem perpendiculares nem paralelas em uma discordância mista. Além disso, embora uma discordância possa mudar de direção e de natureza no interior de um cristal (por exemplo, de uma discordância em cunha para uma discordância mista, para uma discordância helicoidal), seu vetor de Burgers será o mesmo em todos os pontos ao longo da sua linha. Por exemplo, todas as posições da discordância em curva mostradas na Figura 4.6 terão o vetor de Burgers mostrado na figura. Para os materiais metálicos, o vetor de Burgers para uma discordância apontará para uma direção cristalográfica compacta e terá uma magnitude igual à do espaçamento interatômico.

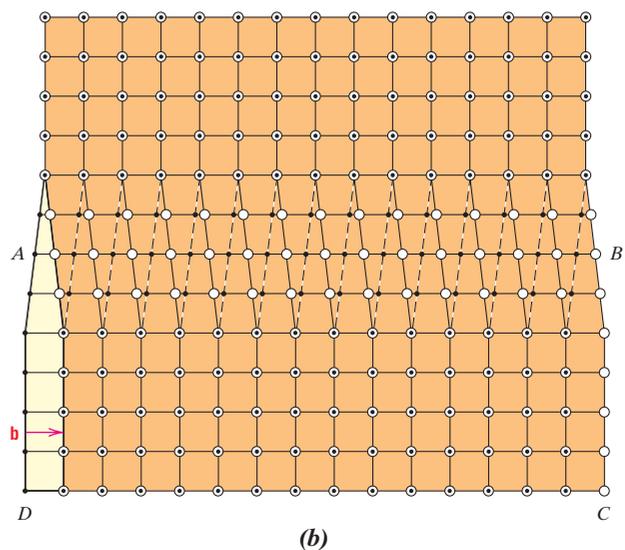
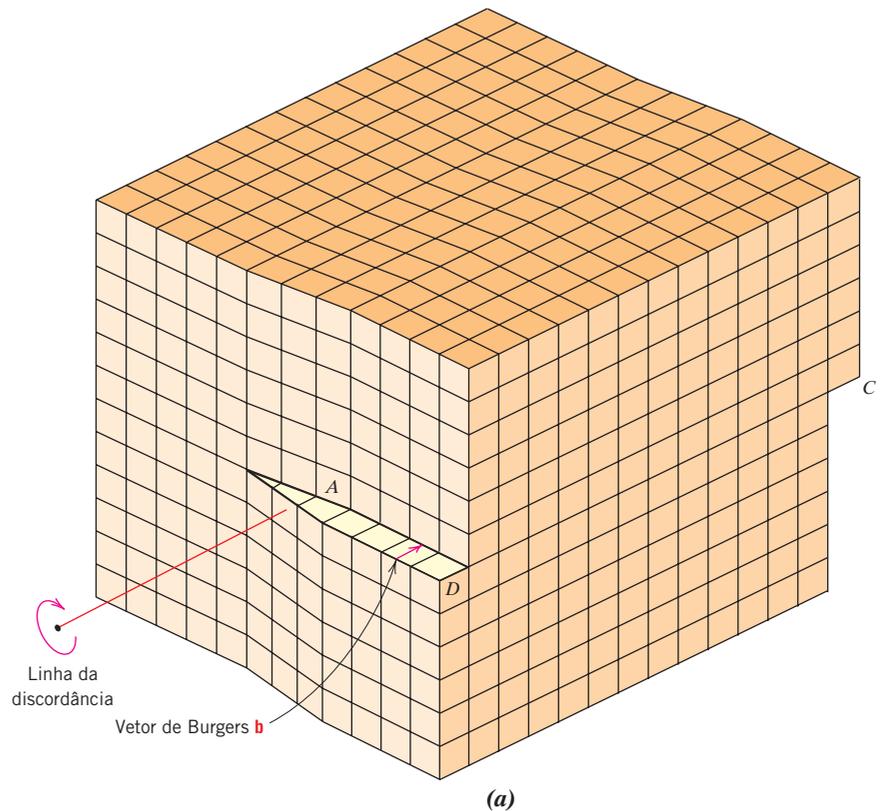
Como observamos na Seção 7.2, a deformação permanente da maioria dos materiais cristalinos ocorre pelo movimento de discordâncias. Além disso, o vetor de Burgers é um elemento da teoria que foi desenvolvida para explicar esse tipo de deformação.

Discordâncias
Helicoidal e em Cunha

As discordâncias podem ser observadas nos materiais cristalinos por meio de técnicas de microscopia eletrônica. Na Figura 4.7, que mostra uma micrografia eletrônica de transmissão sob grande ampliação, as linhas escuras são as discordâncias.

Praticamente, todos os materiais cristalinos contêm algumas discordâncias que foram introduzidas durante a solidificação, durante a deformação plástica e como consequência das tensões térmicas resultantes de um resfriamento rápido. As discordâncias estão envolvidas na deformação plástica dos materiais cristalinos, tanto metálicos quanto cerâmicos, como será abordado nos Capítulos 7 e 12. Elas também foram observadas em materiais poliméricos e estão discutidas na Seção 14.13.

Figura 4.5 (a) Uma discordância helicoidal em um cristal. (b) A discordância helicoidal em (a) vista de cima. A linha da discordância se estende ao longo da linha AB . As posições atômicas acima do plano de deslizamento estão assinaladas por meio de círculos abertos; aquelas abaixo do plano de deslizamento estão assinaladas por pontos. [A figura (b) foi extraída de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, Nova York, NY, 1953.]



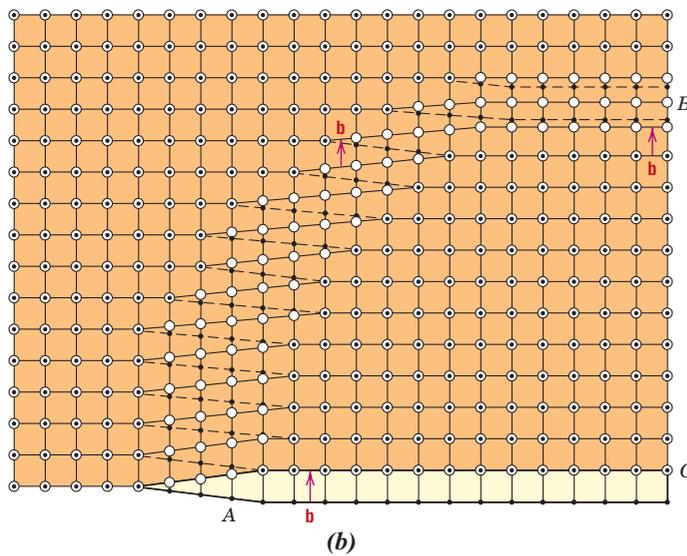
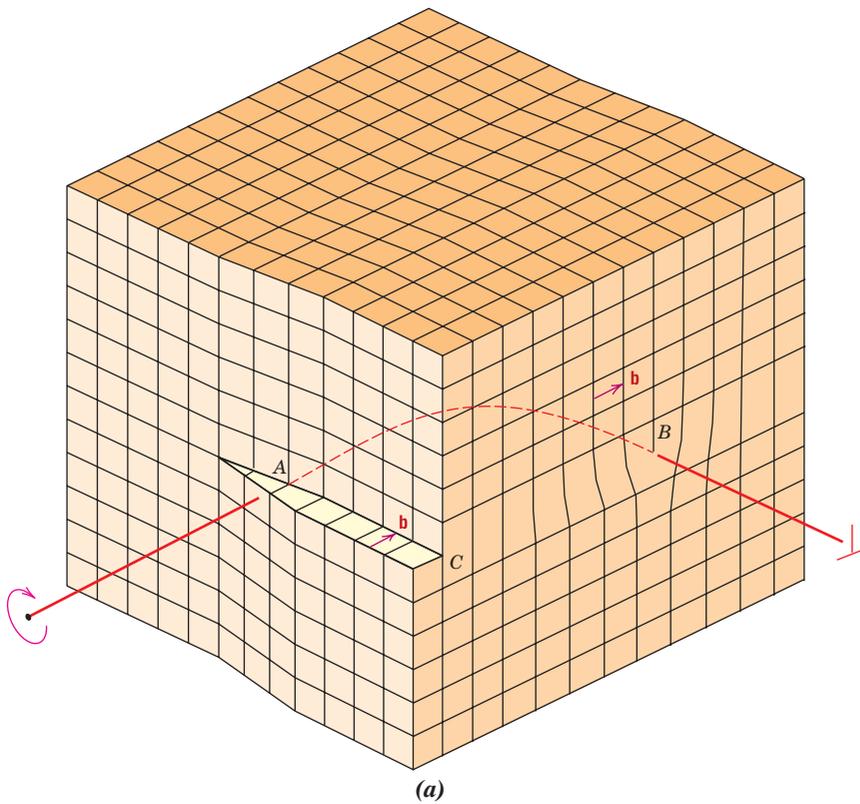


Figura 4.6 (a) Representação esquemática de uma discordância que possui natureza em cunha, helicoidal e mista. (b) Vista superior, em que os círculos abertos representam posições atômicas acima do plano de deslizamento, e os pontos representam posições atômicas abaixo do plano. No ponto A, a discordância é puramente helicoidal, enquanto no ponto B ela é puramente em cunha. Para as regiões entre esses dois pontos, onde existe uma curvatura na linha da discordância, a natureza é de uma discordância mista entre em cunha e helicoidal.

[A figura (b) foi extraída de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, Nova York, NY, 1953.]

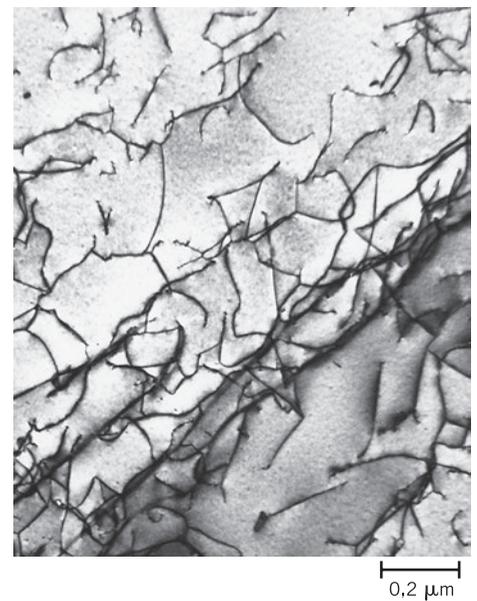


Figura 4.7 Micrografia eletrônica de transmissão de uma liga de titânio em que as linhas escuras são discordâncias. Ampliação de 50.000×. (Cortesia de M. R. Plichta, Michigan Technological University.)

4.6 DEFEITOS INTERFACIAIS

Os defeitos interfaciais são contornos que possuem duas dimensões e que normalmente separam regiões dos materiais que possuem estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas diferentes. Essas imperfeições incluem as superfícies externas, os contornos de grão, os contornos de fases, os contornos de maclas e as falhas de empilhamento.

Superfícies Externas

Um dos contornos mais óbvios é a superfície externa, ao longo da qual termina a estrutura do cristal. Os átomos de superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e estão, portanto, em um estado de maior energia que os átomos nas posições interiores. As ligações desses átomos de superfície, que não estão completas, dão origem a uma energia de superfície, que é expressa em unidades de energia por unidade de área (J/m^2 ou erg/cm^2). Para reduzir essa energia, os materiais tendem a minimizar, caso isso seja possível, a área total de sua superfície. Por exemplo, os líquidos assumem uma forma que minimiza a área — as gotículas tornam-se esféricas. Obviamente, isso não é possível nos sólidos, que são mecanicamente rígidos.

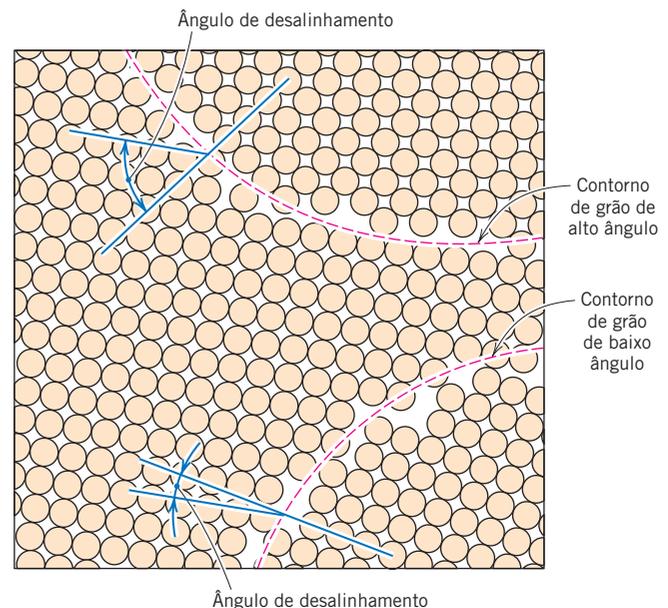
Contornos de Grão

Outro defeito interfacial, o contorno de grão, foi introduzido na Seção 3.14 como sendo o contorno que separa dois pequenos grãos ou cristais com diferentes orientações cristalográficas nos materiais policristalinos. Um contorno de grão está representado esquematicamente, sob uma perspectiva atômica, na Figura 4.8. Na região do contorno, que provavelmente possui uma largura de apenas alguns poucos átomos, existe algum desajuste atômico na transição da orientação cristalina de um grão para a orientação de um grão adjacente.

É possível haver vários graus de desalinhamento cristalográfico entre grãos adjacentes (Figura 4.8). Quando esse desajuste da orientação é pequeno, da ordem de alguns poucos graus, então o termo *contorno de grão de baixo (ou pequeno) ângulo* é usado. Esses contornos podem ser descritos em termos de arranjos de discordâncias. Um contorno de grão de baixo ângulo simples é formado quando discordâncias em cunha são alinhadas da maneira mostrada na Figura 4.9. Esse contorno é chamado de *contorno de inclinação*; o ângulo de desorientação, θ , também está indicado na figura. Quando o ângulo de desorientação é paralelo ao contorno, o resultado é um *contorno de torção*, que pode ser descrito por um arranjo de discordâncias espirais.

Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão (por exemplo, os ângulos de ligação são maiores) e, conseqüentemente, existe uma energia interfacial,

Figura 4.8 Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto ângulo e as posições atômicas adjacentes.



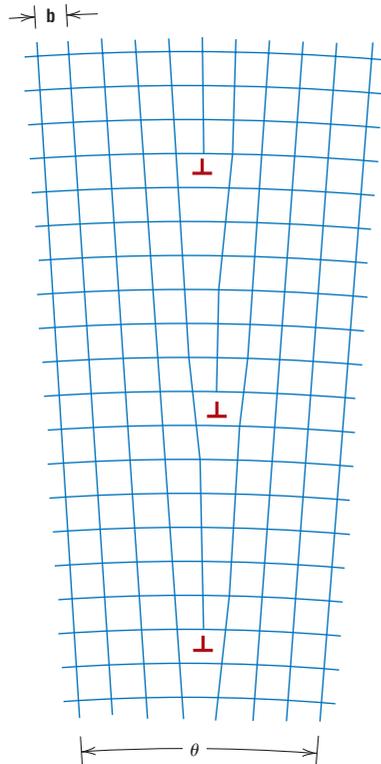


Figura 4.9 Demonstração de como um contorno de inclinação com um ângulo de desorientação θ resulta de um alinhamento de discordâncias em cunha.

ou de contorno de grão, semelhante à energia de superfície descrita anteriormente. A magnitude dessa energia é uma função do grau de desorientação, sendo maior para contornos de alto ângulo. Os contornos de grão são quimicamente mais reativos que os grãos propriamente ditos, como consequência dessa energia de contorno. Além disso, com frequência os átomos de impurezas segregam-se preferencialmente ao longo desses contornos, em razão de seus maiores níveis de energia. A energia interfacial total é menor nos materiais com grãos maiores ou mais grosseiros que nos materiais com grãos mais finos, uma vez que a área total de contorno é menor nos materiais com grãos maiores. Os grãos crescem em temperaturas elevadas para reduzir a energia total dos contornos, um fenômeno que será explicado na Seção 7.13.

Apesar desse arranjo desordenado dos átomos e da falta de uma ligação regular ao longo dos contornos dos grãos, um material policristalino ainda é muito resistente; estão presentes forças de coesão no interior e através dos contornos. Além disso, a massa específica de uma amostra policristalina é praticamente idêntica à de um monocristal do mesmo material.

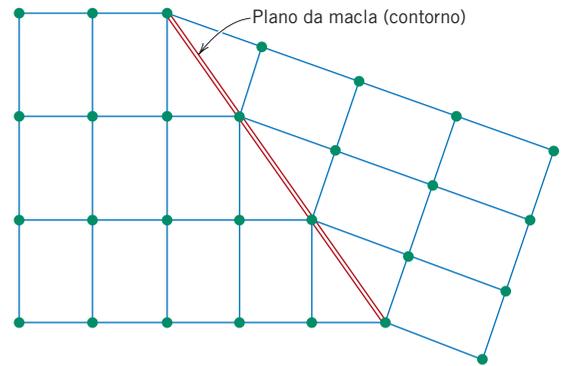
Contornos de Fase

Os *contornos de fase* existem nos materiais multifásicos (Seção 9.3), nos quais há uma fase diferente em cada lado do contorno; adicionalmente, cada uma das fases constituintes possui suas próprias características físicas e/ou químicas distintas. Como veremos em capítulos subsequentes, os contornos de fase desempenham papel importante na definição das características mecânicas de algumas ligas metálicas multifásicas.

Contornos de Macla

Um *contorno de macla* é um tipo especial de contorno de grão, por meio do qual existe uma específica simetria em espelho da rede cristalina; isto é, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho em relação aos átomos no outro lado do contorno (Figura 4.10). A região de material entre esses contornos é, apropriadamente, denominada *macla*. As maclas resultam de deslocamentos atômicos produzidos a partir da aplicação de forças

Figura 4.10 Desenho esquemático mostrando um plano ou contorno de macla e as posições atômicas adjacentes (círculos coloridos).



mecânicas de cisalhamento (maclas de deformação) e também durante tratamentos térmicos de recozimento realizados após deformações (maclas de recozimento). A maclagem ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica, ambos os quais dependem da estrutura cristalina. As maclas de recozimento são encontradas tipicamente nos metais que possuem estrutura cristalina CFC, enquanto as maclas de deformação são observadas nos metais CCC e HC. O papel das maclas de deformação no processo de deformação está discutido na Seção 7.7. Maclas de recozimento podem ser observadas na micrografia de uma amostra de latão policristalino, apresentada na Figura 4.14c. As maclas correspondem àquelas regiões que possuem lados relativamente retos e paralelos e com um contraste visual diferente daquele apresentado pelas regiões não macladas dos grãos no interior dos quais elas se encontram. Uma explicação para a variedade de contrastes de textura nessa micrografia é dada na Seção 4.10.

Defeitos Interfaciais Diversos

Outros defeitos interfaciais possíveis incluem as falhas de empilhamento e as paredes de domínio ferromagnético. As falhas de empilhamento são encontradas nos metais CFC quando existe uma interrupção na sequência de empilhamento $ABCABCABC\dots$ dos planos compactos (Seção 3.12). Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, o contorno que separa regiões com diferentes direções de magnetização é denominado *parede de domínio*, e será abordado na Seção 20.7.

Uma energia interfacial está associada a cada um dos defeitos discutidos nesta seção. A magnitude dessa energia interfacial depende do tipo de contorno, e varia de material para material. Normalmente, a energia interfacial será maior para as superfícies externas e menor para as paredes de domínio.



Verificação de Conceitos 4.3 A energia de superfície de um monocristal depende da orientação cristalográfica. Essa energia de superfície aumenta ou diminui com um aumento da densidade planar? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

4.7 DEFEITOS VOLUMÉTRICOS OU DE MASSA

Existem outros defeitos em todos os materiais sólidos que são muito maiores que todos os que foram discutidos até o momento. Esses defeitos incluem os poros, as trincas, as inclusões exógenas e outras fases. Normalmente, eles são introduzidos durante as etapas de processamento e fabricação dos materiais. Alguns desses defeitos e seus efeitos sobre as propriedades dos materiais serão discutidos em capítulos subsequentes.

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Catalisadores (e Defeitos de Superfície)

Um *catalisador* é uma substância que acelera a taxa de uma reação química sem participar da reação propriamente dita (isto é, sem ser consumido). Um tipo de catalisador existe como um sólido; as moléculas reagentes em uma fase gasosa ou líquida são adsorvidas⁹ na superfície do catalisador, em um local em que ocorre algum tipo de interação que promove um aumento em sua taxa de reatividade química.

Os sítios de adsorção em um catalisador são normalmente defeitos superficiais associados a planos de átomos; uma ligação interatômica/intermolecular é formada entre um sítio de defeito e uma espécie molecular adsorvida. Os vários tipos de defeitos de superfície, representados esquematicamente na Figura 4.11, incluem degraus, dobras, terraços, lacunas e adátomos individuais (isto é, átomos adsorvidos à superfície).

Uma aplicação importante dos catalisadores é nos conversores catalíticos de automóveis, os quais reduzem a emissão de poluentes nos gases de exaustão, tais como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x, em que *x* é uma variável) e hidrocarbonetos não queimados. (Veja os desenhos e a fotografia na abertura deste capítulo.) O ar é introduzido nas emissões de exaustão do motor do automóvel; essa mistura de gases passa, então, pelo catalisador, que adsorve moléculas de CO, NO_x e O₂ na sua superfície. O NO_x dissocia-se nos átomos de N e O, enquanto o O₂ dissocia-se em seus componentes atômicos. Pares de átomos de nitrogênio combinam-se para formar moléculas de N₂, e o monóxido de carbono é oxidado para formar dióxido de carbono (CO₂). Além disso,

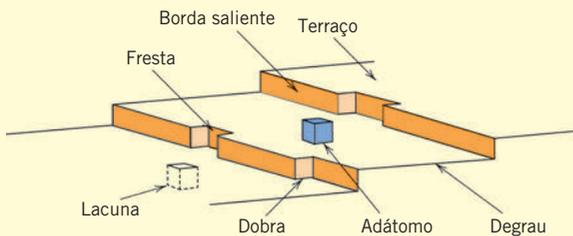


Figura 4.11 Representação esquemática de defeitos de superfície que são sítios de adsorção potenciais para catalise. Os sítios de átomos individuais estão representados como cubos.

qualquer hidrocarboneto que não tenha sido queimado também é oxidado a CO₂ e H₂O.

Um dos materiais usados como catalisador nessa aplicação é o (Ce_{0,5}Zr_{0,5})O₂. A Figura 4.12 mostra uma micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução que mostra vários monocristais desse material. A resolução da micrografia mostra os átomos individuais, assim como alguns dos defeitos apresentados na Figura 4.11. Esses defeitos de superfície atuam como sítios de adsorção para as espécies atômicas e moleculares citadas no parágrafo anterior. Consequentemente, as reações de dissociação, combinação e oxidação envolvendo essas espécies são facilitadas, de tal modo que o teor de espécies poluentes (CO, NO_x e hidrocarbonetos não queimados) na corrente de gases de exaustão é reduzido significativamente.

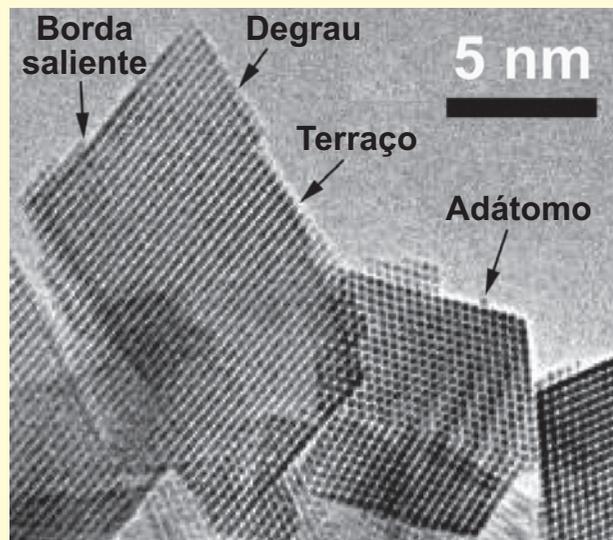


Figura 4.12 Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução que mostra monocristais de (Ce_{0,5}Zr_{0,5})O₂; esse material é usado em conversores catalíticos para automóveis. Defeitos de superfície que foram representados esquematicamente na Figura 4.11 podem ser vistos nos cristais.

[Extraído de W. J. Stark, L. Mädler, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis e A. Baiker, “Flame-Synthesis of Nanocrystalline Ceria/Zirconia: Effect of Carrier Liquid”, *Chem. Comm.*, 588-589 (2003). Reproduzido com permissão de The Royal Society of Chemistry.]

⁹A *adsorção* é a adesão de moléculas de um gás ou líquido a uma superfície sólida. Não deve ser confundida com a *absorção*, que é a assimilação de moléculas no interior de um sólido ou líquido.

4.8 VIBRAÇÕES ATÔMICAS

vibração atômica

Todos os átomos presentes em um material sólido estão vibrando muito rapidamente em torno da sua posição na rede em um cristal. Em certo sentido, essas **vibrações atômicas** podem ser consideradas como imperfeições ou defeitos. Em um dado momento, nem todos os átomos em um material estão vibrando na mesma frequência ou amplitude, tampouco com a mesma energia. Em uma dada temperatura haverá uma distribuição de energias para os átomos constituintes em torno de um valor médio de energia. Ao longo do tempo, a energia vibracional de qualquer átomo específico também irá variar de maneira aleatória. Com o aumento da temperatura, essa energia média aumenta, e, de fato, a temperatura de um sólido é realmente apenas uma medida da atividade vibracional média dos átomos e moléculas. À temperatura ambiente, a frequência de vibração típica é da ordem de 10^{13} vibrações por segundo, enquanto a amplitude é de poucos milésimos de nanômetro.

Muitas propriedades e processos nos sólidos são manifestações desse movimento de vibração dos átomos. Por exemplo, a fusão ocorre quando as vibrações são suficientemente vigorosas para romper um grande número de ligações atômicas. Uma discussão mais detalhada das vibrações atômicas e suas influências sobre as propriedades dos materiais será apresentada no Capítulo 19.

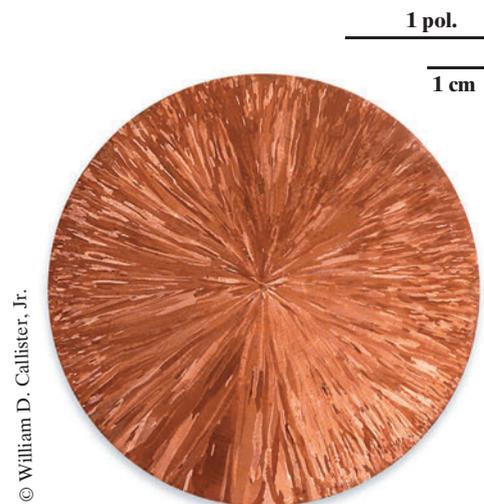
Análises Microscópicas

4.9 CONCEITOS BÁSICOS DA MICROSCOPIA

Ocasionalmente, é necessário ou desejável examinar os elementos estruturais e os defeitos que influenciam as propriedades dos materiais. Alguns elementos estruturais possuem dimensões *macroscópicas*, isto é, são suficientemente grandes para serem observados a olho nu. Por exemplo, a forma e o tamanho ou diâmetro médio dos grãos de uma amostra policristalina são características estruturais importantes. Grãos macroscópicos ficam frequentemente evidentes nos postes de iluminação de rua feitos em alumínio, e também em barreiras de segurança (*guardrails*) em autoestradas. Grãos relativamente grandes, exibindo diferentes texturas, estão claramente visíveis na superfície do lingote de cobre seccionado mostrado na Figura 4.13. No entanto, na maioria dos materiais, os grãos constituintes possuem dimensões *microscópicas*, com diâmetros que podem ser da ordem de micrômetros,¹⁰ e seus detalhes devem ser investigados utilizando-se algum tipo de microscópio. O tamanho e a forma do grão são apenas duas características daquilo que é denominado **microestrutura**; essas e outras características microestruturais serão discutidas em capítulos subsequentes.

microestrutura

Figura 4.13 Seção transversal de um lingote cilíndrico de cobre. Os pequenos grãos em forma de agulha podem ser observados e estendem-se radialmente do centro para a periferia.



¹⁰Um micrômetro (μm) equivale a 10^{-6} m.

microscopia**micrografia**

Os microscópios ópticos, eletrônicos e de varredura por sonda são comumente usados em **microscopia**. Esses instrumentos auxiliam nas investigações das características microestruturais de todos os tipos de materiais. Algumas dessas técnicas empregam equipamentos fotográficos em conjunto com o microscópio; a fotografia na qual a imagem é registrada é chamada de **micrografia**. Ademais, muitas imagens microestruturais são geradas e/ou retocadas com o auxílio de computadores.

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização dos materiais. Diversas aplicações importantes dos exames microestruturais são as seguintes: assegurar que as associações entre as propriedades e a estrutura (e os defeitos) sejam compreendidas da forma correta, a fim de prever as propriedades dos materiais, uma vez que essas relações tenham sido estabelecidas; projetar ligas com novas combinações de propriedades; determinar se um material foi tratado termicamente da maneira correta; e verificar o tipo da fratura mecânica. Várias técnicas comumente utilizadas em tais investigações serão discutidas a seguir.

4.10 TÉCNICAS DE MICROSCÓPIA

Microscopia Óptica

O microscópio óptico é utilizado para estudar a microestrutura na *microscopia óptica*; os sistemas óptico e de iluminação são os seus elementos básicos. Para os materiais opacos à luz visível (todos os metais e muitos materiais cerâmicos e poliméricos), apenas a superfície está sujeita à observação, e o microscópio óptico deve ser usado no modo de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. As investigações desse tipo são frequentemente denominadas *metalográficas*, uma vez que os metais foram os primeiros materiais a serem examinados com o emprego dessa técnica.

Normalmente, são necessários preparos cuidadosos e meticulosos da superfície para revelar os detalhes importantes da microestrutura. Primeiro, a superfície da amostra deve ser lixada e polida até atingir um acabamento liso e espelhado. Isso é conseguido com o emprego de lixas e pós abrasivos sucessivamente mais finos. A microestrutura é revelada por um tratamento de superfície que emprega um reagente químico apropriado, em um procedimento denominado *ataque químico*. A reatividade química dos grãos de alguns materiais monofásicos depende da orientação cristalográfica. Consequentemente, em uma amostra policristalina, as características apresentadas após o ataque

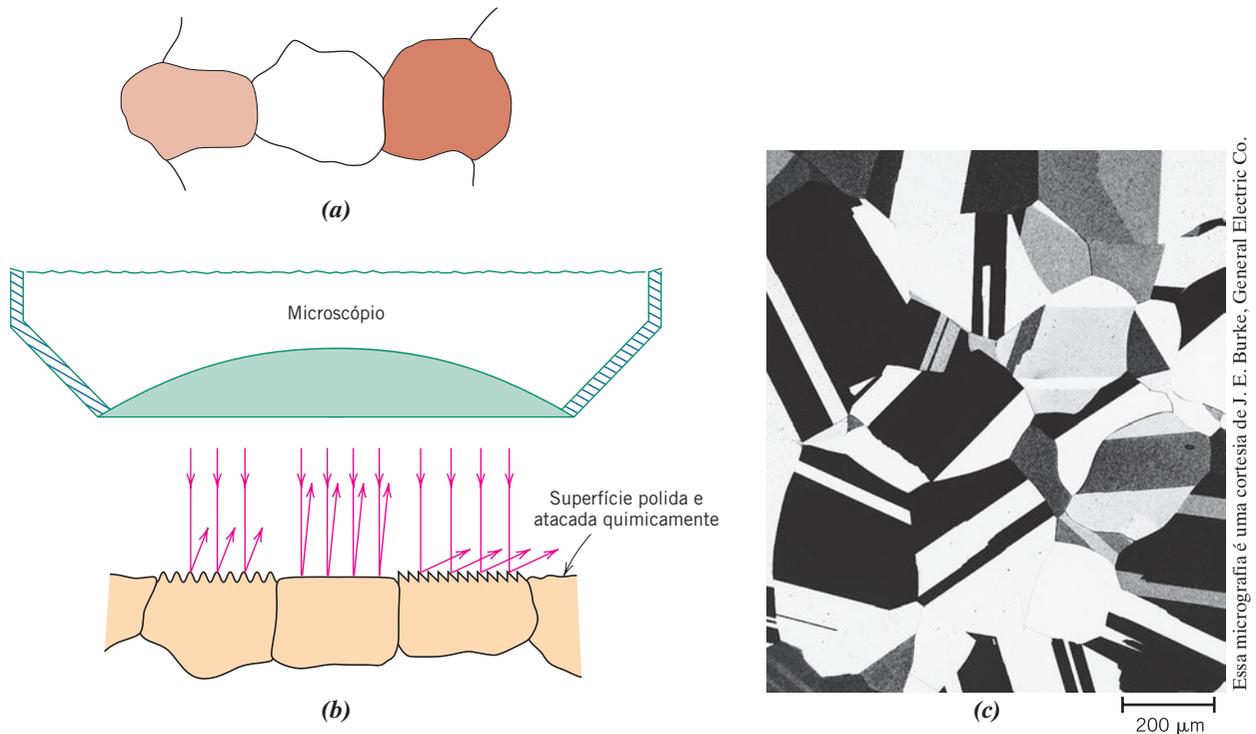


Figura 4.14 (a) Grãos polidos e atacados quimicamente da forma como podem aparecer quando vistos ao microscópio óptico. (b) Seção tomada por meio desses grãos, mostrando como as características do ataque químico e a textura superficial resultante variam de grão para grão, em razão de diferenças na orientação cristalográfica. (c) Micrografia de uma amostra de latão policristalino. A ampliação é de 60×.

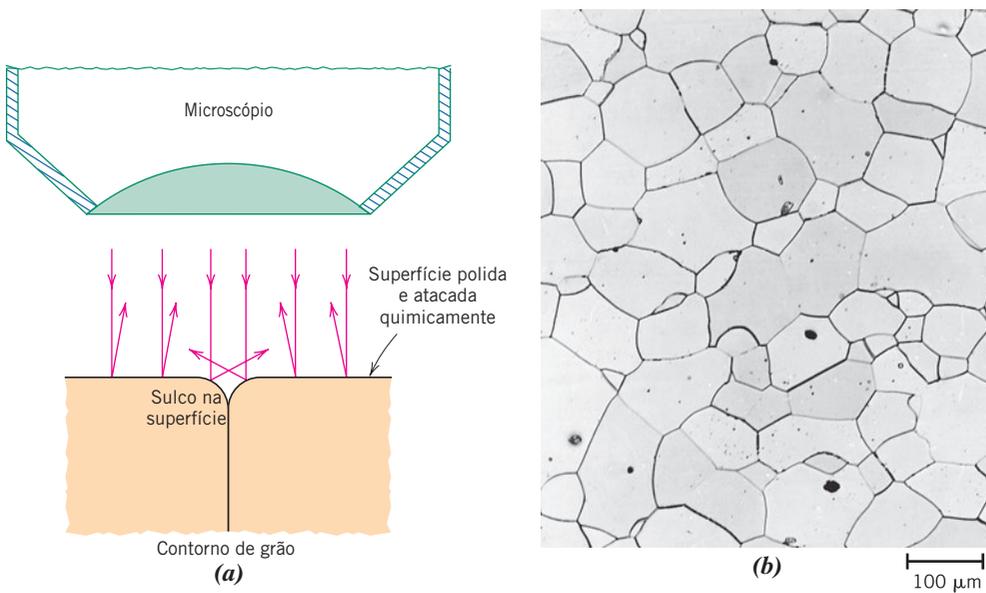


Figura 4.15 (a) Seção de um contorno de grão e o sulco superficial produzido por um ataque químico; as características de reflexão da luz na vizinhança do sulco também estão mostradas. (b) Micrografia da superfície de uma amostra policristalina de uma liga ferro-cromo, polida e atacada quimicamente, em que os contornos dos grãos aparecem escuros. Ampliação de 100 \times . [Essa micrografia é uma cortesia de L. C. Smith e C. Brady, the National Bureau of Standards, Washington, DC (agora, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD).]

químico variam de grão para grão. A Figura 4.14b mostra como a luz que incide perpendicularmente é refletida por três grãos atacados quimicamente, cada qual possuindo uma orientação diferente. A Figura 4.14a mostra a estrutura da superfície da maneira como ela pode parecer quando vista ao microscópio; o brilho ou textura de cada grão depende das suas propriedades de refletância. Uma micrografia de uma amostra policristalina que exibe essas características está mostrada na Figura 4.14c.

Além disso, pequenos sulcos são formados ao longo dos contornos de grão, como consequência do ataque químico. Uma vez que os átomos localizados ao longo das regiões dos contornos de grão são quimicamente mais reativos, eles se dissolvem a uma taxa maior do que a daqueles localizados no interior dos grãos. Esses sulcos podem ser identificados quando vistos sob um microscópio, pois refletem a luz em ângulos diferentes daqueles dos grãos propriamente ditos; esse efeito está mostrado na Figura 4.15a. A Figura 4.15b é uma micrografia de uma amostra policristalina em que os sulcos nos contornos de grão estão claramente visíveis como linhas escuras.

Quando a microestrutura de uma liga bifásica vai ser examinada, seleciona-se, em geral, um reagente que produza uma textura diferente para cada fase, de tal modo que as diferentes fases possam ser distinguidas umas das outras.

Microscopia Eletrônica

O limite superior de ampliação possível com um microscópio óptico é de aproximadamente 2000 \times . Consequentemente, alguns elementos estruturais são muito finos ou pequenos para permitir sua observação usando microscopia óptica. Sob tais circunstâncias, o microscópio eletrônico, que é capaz de aumentos muito maiores, pode ser empregado.

Uma imagem da estrutura sob investigação é formada usando feixes de elétrons, em lugar de radiação luminosa. De acordo com a mecânica quântica, um elétron a alta velocidade terá características ondulatórias, com um comprimento de onda inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerados por grandes voltagens, os elétrons podem adquirir comprimentos de onda da ordem de 0,003 nm (3 pm). As grandes ampliações e resolução desses microscópios são consequências dos pequenos comprimentos de onda dos feixes de elétrons. O feixe de elétrons é focado e a imagem é formada com lentes magnéticas; em todos os demais aspectos, a geometria dos componentes do microscópio é essencialmente a mesma dos sistemas ópticos. Para os microscópios eletrônicos são possíveis as modalidades de operação tanto com feixes transmitidos quanto com feixes refletidos.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

microscópio
eletrônico de
transmissão
(MET)

A imagem vista com um **microscópio eletrônico de transmissão (MET)** é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são obtidos pelas diferenças na dispersão ou difração do feixe, que são produzidas entre os vários elementos da microestrutura ou defeitos. Uma vez que os materiais sólidos absorvem fortemente os feixes de elétrons, para que uma amostra possa ser examinada ela deve ser preparada na forma de uma folha muito fina; isso assegura a transmissão através da amostra de uma fração apreciável do feixe incidente. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, de modo que a imagem pode ser vista. Ampliações que se aproximam de $1.000.000\times$ são possíveis por meio da microscopia eletrônica de transmissão, que é empregada com frequência no estudo das discordâncias.

Microscopia Eletrônica de Varredura

microscópio
eletrônico de
varredura (MEV)

Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é o **microscópio eletrônico de varredura (MEV)**. A superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou *retroespalhado*) é coletado e, então, exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido atacada quimicamente, porém deve ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico superficial muito fino deve ser aplicado sobre materiais não condutores. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de $50.000\times$, da mesma forma que também são possíveis profundidades de campo muito grandes. Equipamentos acessórios permitem análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar em áreas muito localizadas da superfície.

Microscopia de Varredura por Sonda (MVS)

microscópio de
varredura por
sonda (MVS)

Na duas últimas décadas, o campo da microscopia sofreu uma revolução com o desenvolvimento de uma nova família de microscópios de varredura por sonda. O **microscópio de varredura por sonda (MVS)**, do qual existem diversas variedades, difere dos microscópios ópticos e eletrônicos, pelo fato de que nem a luz nem elétrons são usados para formar uma imagem. Em vez disso, o microscópio gera um mapa topográfico, em uma escala atômica, que é uma representação dos detalhes e das características da superfície da amostra que está sendo examinada. Algumas das características que diferenciam a MVS das outras técnicas de microscopia são as seguintes:

- É possível a realização de análise na escala nanométrica, uma vez que são possíveis ampliações de até $10^9\times$; são obtidas resoluções muito melhores que as obtidas com outras técnicas de microscopia.
- São geradas imagens tridimensionais ampliadas, as quais fornecem informações topográficas sobre as características de interesse.
- Alguns MVS podem ser operados em diversos ambientes (por exemplo, vácuo, ar, líquidos); dessa forma, uma amostra particular pode ser examinada no ambiente mais apropriado.

Os microscópios de varredura por sonda empregam uma sonda minúscula com uma extremidade muito fina, que é colocada muito perto (isto é, em uma distância da ordem do nanômetro) da superfície da amostra. Essa sonda é então submetida a uma varredura de exploração ao longo do plano da superfície. Durante a varredura, a sonda sofre deflexões perpendiculares a esse plano, em resposta a interações eletrônicas ou de outra natureza entre a sonda e a superfície da amostra. Os movimentos da sonda no plano da superfície e para fora do plano da superfície são controlados por componentes cerâmicos piezelétricos (Seção 18.25), que possuem resoluções da ordem do nanômetro. Adicionalmente, esses movimentos da sonda são monitorados eletronicamente e transferidos e armazenados em um computador, o que gera então a imagem tridimensional da superfície.

Esses novos MVS, que permitem o exame da superfície dos materiais nos níveis atômico e molecular, forneceram uma riqueza de informações sobre uma gama de materiais, desde *chips* de circuitos integrados até moléculas biológicas. De fato, o advento da MVS alavancou a entrada na era dos *nanomateriais* — materiais cujas propriedades são projetadas a partir da engenharia das suas estruturas atômicas e moleculares.

A Figura 4.16a é um gráfico de barras em que podem ser vistas as faixas de dimensões para os vários tipos de estruturas encontrados nos materiais (observe que os eixos estão em escala logarítmica).

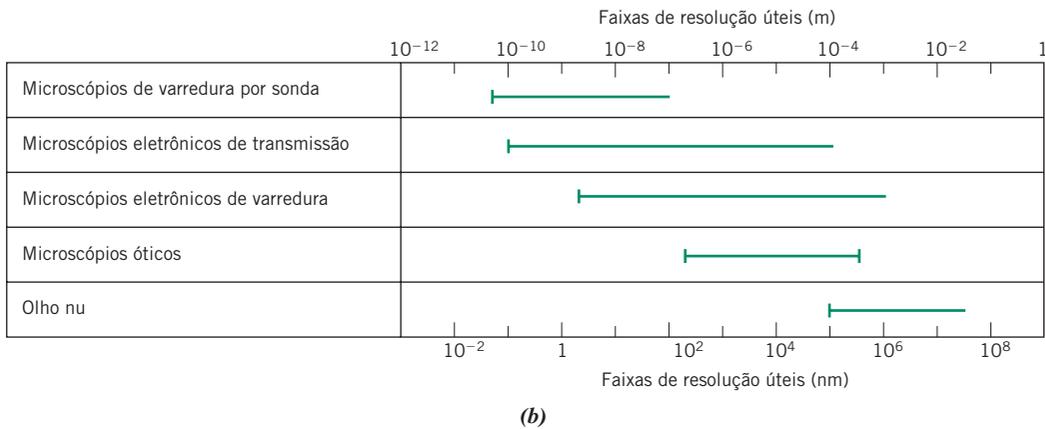
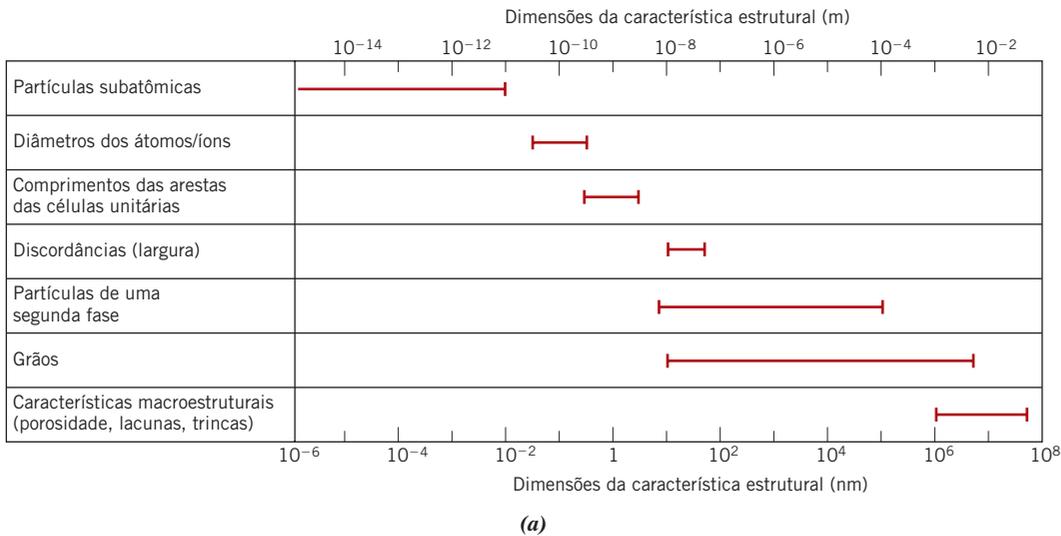


Figura 4.16 (a) Gráfico de barras mostrando as faixas de tamanho para várias características estruturais encontradas nos materiais. (b) Gráfico de barras mostrando as faixas de resolução úteis para quatro técnicas de microscopia discutidas neste capítulo, além do olho nu.

(Cortesia do professor Sidnei Paciornik, DCMMPUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, e do professor Carlos Pérez Bergmann, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.)

De maneira semelhante, as faixas de resolução dimensional apropriadas para as várias técnicas de microscopia discutidas neste capítulo (além do olho nu) estão apresentadas no gráfico de barras da Figura 4.16b. Para três dessas técnicas (MVS, MET e MEV), as características do microscópio não impõem um valor superior de resolução e, portanto, esse limite é um tanto arbitrário e não está bem definido. Além disso, pela comparação entre as Figuras 4.16a e 4.16b, é possível decidir qual técnica ou quais técnicas de microscopia é(são) mais adequada(s) para o exame de cada tipo de estrutura.

4.11 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO

tamanho de grão

Com frequência, o **tamanho de grão** é determinado quando as propriedades de materiais policristalinos e monofásicos estão sendo consideradas. Nesse sentido, é importante observar que para cada material os grãos constituintes possuem uma variedade de formas e uma distribuição de tamanhos. O tamanho de grão pode ser especificado em termos do diâmetro médio de grão, e uma variedade de técnicas foi desenvolvida para medir esse parâmetro.

Antes do advento da era digital, as determinações do tamanho de grão eram realizadas manualmente, usando micrografias. Contudo, atualmente, a maioria das técnicas é automatizada e utiliza imagens digitais e analisadores de imagens com a capacidade de registrar, detectar e medir, de maneira precisa, as características da estrutura do grão (isto é, contagens de interseção de grãos, comprimentos de contornos de grãos, e áreas de grãos).

Agora descrevemos sucintamente duas técnicas de determinação comuns para o tamanho de grão: (1) *interseção linear* — contagem da quantidade de interseções de contornos de grãos por linhas retas de teste; e (2) *comparação* — comparação das estruturas dos grãos com gráficos padronizados, os quais têm por base as áreas dos grãos (isto é, o número de grãos por unidade de área). As discussões dessas técnicas são feitas a partir de uma perspectiva de determinação manual (usando micrografias).

No método da interseção linear, linhas aleatórias são desenhadas por meio de várias micrografias que mostram a estrutura de grãos (todas tomadas sob uma mesma ampliação). São contados os contornos de grãos interceptados por todos os segmentos de linhas. Vamos representar como P a soma do número total de interseções, e por L_T o comprimento total de todas as linhas. O comprimento médio de interseção $\bar{\ell}$ [no espaço real (em uma ampliação de $1\times$ — ou seja, sem ampliação)], uma medida do diâmetro do grão, pode ser determinado por meio da seguinte expressão:

$$\bar{\ell} = \frac{L_T}{PM} \quad (4.16)$$

em que M é a ampliação.

O método da comparação para determinar o tamanho de grão foi desenvolvido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM — *American Society for Testing and Materials*).¹¹ A ASTM preparou vários quadros comparativos padronizados, todos contendo diferentes tamanhos médios de grão e referenciados a micrografias tiradas sob uma ampliação de $100\times$. A cada um desses quadros foi atribuído um número, variando de 1 a 10, que é denominado o *número do tamanho de grão*. Uma amostra deve ser preparada de maneira apropriada para revelar a estrutura de grãos e, então, deve ser fotografada. O tamanho de grão é expresso em termos do número do tamanho de grão referente ao quadro cujos grãos mais se assemelham aos grãos da micrografia. Dessa forma, é possível uma determinação visual relativamente simples e conveniente do número do tamanho de grão. O número do tamanho de grão é usado extensivamente na especificação de aços.

O raciocínio por trás da atribuição do número do tamanho de grão a esses vários quadros é o seguinte: Se G representa o número do tamanho de grão e n representa o número médio de grãos por polegada quadrada sob uma ampliação de $100\times$, esses dois parâmetros estão relacionados entre si por meio da expressão¹²

$$n = 2^{G-1} \quad (4.17)$$

Para micrografias tiradas em ampliações diferentes de $100\times$, é necessário usar as seguintes formas modificadas da Equação 4.17:

$$n_M \left(\frac{100}{M} \right)^2 = 2^{G-1} \quad (4.18)$$

Nessa expressão, n_M é o número de grãos por polegada quadrada sob uma ampliação M . Adicionalmente, a inclusão do termo $\left(\frac{100}{M} \right)^2$ se utiliza do fato de que, enquanto a ampliação é um parâmetro de comprimento, a área é expressa em termos de unidades de comprimento ao quadrado. Como consequência, o número de grãos por unidade de área aumenta com o quadrado do aumento da ampliação.

Foram desenvolvidas expressões que relacionam o comprimento médio de interseção com o número do tamanho de grão da ASTM; essas expressões são as seguintes:

$$G = -6,6457 \log \bar{\ell} - 3,298 \quad (\text{para } \bar{\ell} \text{ em mm}) \quad (4.19a)$$

$$G = -6,6353 \log \bar{\ell} - 12,6 \quad (\text{para } \bar{\ell} \text{ em pol.}) \quad (4.19b)$$

Nesse ponto vale a pena discutir a representação da ampliação (isto é, ampliação linear) para uma micrografia. Algumas vezes, a ampliação é especificada na legenda da micrografia (por exemplo, “ $60\times$ ” para a Figura 4.14b); isso significa que a micrografia representa um aumento de 60 vezes da amostra no espaço real. *Barras de escala* também são usadas para expressar o grau de amplificação. Uma barra de escala é uma linha reta (tipicamente horizontal), ou superposta, ou localizada

Relação entre o número do tamanho de grão da ASTM e o número de grãos por polegada quadrada (sob uma ampliação de $100\times$)

¹¹Norma ASTM E112, “Métodos de Ensaio Padronizados para a Determinação do Tamanho Médio dos Grãos” (“Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”).

¹²Favor observar que nesta edição do livro o símbolo n substitui N , que foi usado nas edições anteriores; além disso, na Equação 4.17, G é usado em lugar do símbolo n utilizado anteriormente. A Equação 4.17 é a notação-padrão usada atualmente na literatura.

próxima à imagem da micrografia. Um comprimento está associado à barra, tipicamente expresso em micrômetros; esse valor representa a distância no espaço ampliado que corresponde ao comprimento da linha de escala. Por exemplo, na Figura 4.15b, uma barra de escala está localizada abaixo do canto inferior direito da micrografia; sua notação “100 μm” indica que o valor de 100 μm está correlacionado com o comprimento da barra de escala.

Para calcular a ampliação a partir de uma barra de escala, o seguinte procedimento pode ser usado:

1. Medir o comprimento da barra de escala, em milímetros, usando uma régua.
2. Converter esse comprimento em micrômetros [isto é, multiplicar o valor na etapa (1) por 1000, pois existem 1000 micrômetros em um milímetro].
3. A ampliação M é igual a

$$M = \frac{\text{comprimento medido para a escala (convertido em micrômetro)}}{\text{o número que aparece junto à barra de escala (em micrômetro)}} \quad (4.20)$$

Por exemplo, para a Figura 4.15b, o comprimento medido para a escala é de aproximadamente 10 mm, o que é equivalente a $(10 \text{ mm})(1000 \text{ μm/mm}) = 10.000 \text{ μm}$. Uma vez que o comprimento indicado pela barra de escala é de 100 μm, a ampliação é igual a

$$M = \frac{10.000 \text{ μm}}{100 \text{ μm}} = 100 \times$$

Esse é o valor informado na legenda da figura.



Verificação de Conceitos 4.4 O número do tamanho de grão (G na Equação 4.17) aumenta ou diminui com a diminuição do tamanho do grão? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 4.5

Cálculos do Tamanho de Grão Usando os Métodos da ASTM e da Interseção

A seguir, é mostrada uma micrografia esquemática que representa a microestrutura de algum metal hipotético.

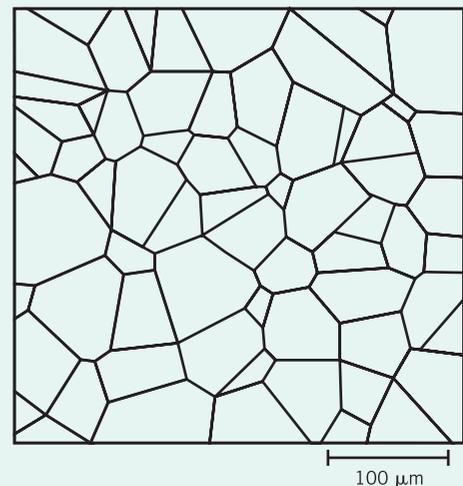
Determine o seguinte:

- (a) O comprimento médio de interseção.
- (b) O número do tamanho de grão ASTM, G , usando a Equação 4.19a.

Solução

- (a) Primeiro determinamos a ampliação da micrografia usando a Equação 4.20. O comprimento da barra de escala é medido e determinado ser de 16 mm, que é igual a 16.000 μm; e, uma vez que a legenda da barra de escalas é 100 μm, a ampliação é de

$$M = \frac{16.000 \text{ μm}}{100 \text{ μm}} = 160 \times$$



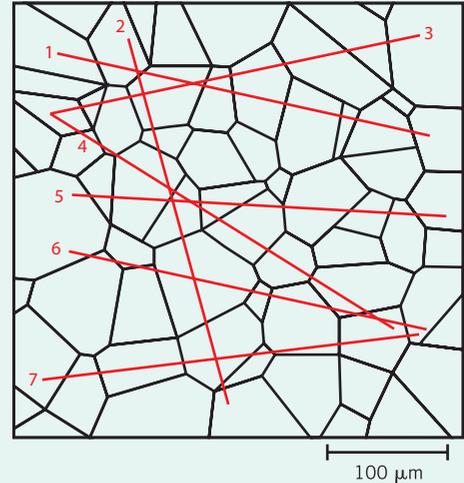
O desenho seguinte é a mesma micrografia sobre a qual foram desenhadas sete linhas retas (em vermelho), as quais foram numeradas.

O comprimento total de cada linha é de 50 mm, e dessa forma o comprimento total das linhas (L_T na Equação 4.16) é

$$(7 \text{ linhas})(50 \text{ mm/linha}) = 350 \text{ mm}$$

Em seguida é tabulado o número de interseções de contornos de grão para cada linha:

Número da Linha	Número de Interseções de Contornos de Grãos
1	8
2	8
3	8
4	9
5	9
6	9
7	7
Total	58



Assim, uma vez que $L_T = 350 \text{ mm}$, $P = 58$ interseções de contornos de grão, e a ampliação $M = 160\times$, o comprimento médio de interseção \bar{l} (em milímetros no espaço real), Equação 4.16, é igual a

$$\begin{aligned} \bar{l} &= \frac{L_T}{PM} \\ &= \frac{350 \text{ mm}}{(\text{interseções de contornos de grão})(160\times)} = 0,0377 \text{ mm} \end{aligned}$$

(b) O valor de G é determinado pela substituição desse valor para \bar{l} na Equação 4.19a; portanto,

$$\begin{aligned} G &= -6,6457 \log \bar{l} - 3,298 \\ &= (-6,6457) \log(0,0377) - 3,298 \\ &= 6,16 \end{aligned}$$

RESUMO

Lacunas e Defeitos Intersticiais

- Os defeitos pontuais são aqueles associados a uma ou a duas posições atômicas; esses incluem as lacunas (ou sítios vagos na rede cristalina) e os intersticiais (átomos hospedeiros que ocupam sítios intersticiais).
- O número de lacunas em equilíbrio depende da temperatura, de acordo com a Equação 4.1.

Impurezas nos Sólidos

- Uma *liga* é uma substância metálica composta por dois ou mais elementos.
- Uma solução sólida pode formar-se quando átomos de impurezas são adicionados a um sólido; nesse caso, a estrutura cristalina original é mantida e nenhuma nova fase é formada.
- Nas soluções sólidas substitucionais, os átomos de impureza substituem os átomos hospedeiros.
- As soluções sólidas intersticiais formam-se para átomos de impureza relativamente pequenos, que ocupam sítios intersticiais entre os átomos hospedeiros.
- Para as soluções sólidas substitucionais, uma solubilidade apreciável só é possível quando os diâmetros atômicos e as eletronegatividades de ambos os tipos de átomos são semelhantes, quando ambos os elementos possuem a mesma estrutura cristalina, e quando os átomos de impureza possuem uma valência que é igual ou menor que a do material hospedeiro.

Especificação da Composição

- A composição de uma liga pode ser especificada em porcentagem em peso (com base na fração mássica, Equações 4.3a e 4.3b) ou porcentagem atômica (com base na fração molar ou atômica, Equações 4.5a e 4.5b).
- Foram dadas expressões que permitem a conversão de porcentagem em peso em porcentagem atômica (Equação 4.6a), e vice-versa (Equação 4.7a).
- São possíveis os cálculos da massa específica média e do peso atômico médio para uma liga bifásica usando outras equações citadas neste capítulo (Equações 4.10a, 4.10b, 4.11a e 4.11b).

Discordâncias — Defeitos Lineares

- As *discordâncias* são defeitos cristalinos unidimensionais para os quais existem dois tipos básicos: em cunha e helicoidal.
 - Uma discordância *em cunha* pode ser considerada em termos da distorção da rede cristalina ao longo da extremidade de um semiplano extra de átomos.
 - Uma discordância *helicoidal* é como uma rampa plana helicoidal.
 - Nas discordâncias *mistas* são encontrados componentes tanto da discordância puramente em cunha quanto da discordância puramente helicoidal.
- A magnitude e a direção da distorção da rede, associadas a uma discordância, são especificadas por meio do seu vetor de Burgers.
- As orientações relativas do vetor de Burgers e da linha da discordância são (1) perpendiculares entre si para a discordância em cunha; (2) paralelas entre si para a discordância helicoidal; e (3) nem paralelas nem perpendiculares para as discordâncias mistas.

Defeitos Interficiais

- Na vizinhança de um contorno de grão (que tem vários comprimentos atômicos de largura), existe algum desajuste atômico entre dois grãos adjacentes, que possuem orientações cristalográficas diferentes.
- Para um contorno de grão de alto ângulo, o ângulo de desalinhamento entre os grãos é relativamente grande; esse ângulo é relativamente pequeno para os contornos de grão de baixo ângulo.
- Por meio de um contorno de macla, os átomos em um dos lados situam-se em posições de imagem em espelho em relação aos átomos no outro lado.

Técnicas de Microscopia

- A microestrutura de um material consiste em defeitos e elementos estruturais que possuem dimensões microscópicas. A *microscopia* é a observação da microestrutura usando algum tipo de microscópio.
- Tanto microscópios ópticos quanto eletrônicos são empregados, geralmente em conjunto com equipamentos fotográficos.
- Para cada tipo de microscópio são possíveis as modalidades de transmissão e de reflexão; a preferência é ditada pela natureza da amostra, assim como pelo elemento estrutural ou defeito a ser examinado.
- Para observar a estrutura de grãos de um material policristalino usando um microscópio óptico, a superfície da amostra deve ser lixada e polida, de forma a produzir um acabamento muito liso e espelhado. Algum tipo de reagente químico (ou decapante) deve então ser aplicado, a fim de revelar os contornos de grão ou para gerar características diversas de refletância da luz para os grãos constituintes.
- Os dois tipos de microscópios eletrônicos são o microscópio de transmissão (MET) e o microscópio de varredura (MEV).

No MET, uma imagem é formada a partir de um feixe de elétrons que, ao passar através da amostra, os elétrons são espalhados e/ou difratados.

O MEV emprega um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra; uma imagem é produzida a partir dos elétrons retroespalhados ou refletidos.

- Um microscópio de varredura por sonda emprega uma pequena sonda com ponta afilada que varre a superfície da amostra. As deflexões para fora do plano da sonda resultam das interações com os átomos da superfície. O resultado é uma imagem tridimensional da superfície, gerada computacionalmente, com resolução na ordem do nanômetro.

Determinação do Tamanho de Grão

- Com o método da interseção, empregado para medir o tamanho de grão, uma série de segmentos de linhas retas são desenhados sobre uma micrografia. O número de contornos de grão interceptados por essas linhas é contado, e o *comprimento médio de interseção* (uma medida do tamanho de grão) é calculado usando a Equação 4.16.
- A comparação de uma micrografia (tomada em uma ampliação de 100×), com quadros-padrão comparativos preparados pela ASTM, é usada para especificar o tamanho de grão em termos de um número do tamanho de grão.
- O número médio de grãos por plegada quadrada sob uma ampliação de 100× está relacionado com o número do tamanho de grão de acordo com a Equação 4.17; para ampliações diferentes de 100×, é usada a Equação 4.18.
- O número do tamanho de grão e o comprimento médio de interseção estão relacionados entre si pelas Equações 4.19a e 4.19b.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
4.1	$N_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{kT}\right)$	Número de lacunas por unidade de volume	97
4.2	$N = \frac{N_A \rho}{A}$	Número de sítios atômicos por unidade de volume	98
4.3a	$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$	Composição em porcentagem em peso	101
4.5a	$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$	Composição em porcentagem atômica	102
4.6a	$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$	Conversão de porcentagem em peso para porcentagem atômica	102
4.7a	$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100$	Conversão de porcentagem atômica para porcentagem em peso	102
4.9a	$C''_1 = \left(\frac{C_1}{\rho_1 + \frac{C_2}{\rho_2}}\right) \times 10^3$	Conversão de porcentagem em peso para massa por unidade de volume	102
4.10a	$\rho_{\text{méd}} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}}$	Massa específica média de uma liga com dois componentes	103
4.11a	$A_{\text{méd}} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}}$	Peso atômico médio de uma liga com dois componentes	103
4.16	$\bar{l} = \frac{L_T}{PM}$	Comprimento médio de interseção (medida do diâmetro médio de grão)	117
4.17	$n = 2^{G-1}$	Número de grãos por polegada quadrada sob uma ampliação de 100×	117
4.18	$n_M = (2^{G-1}) \left(\frac{M}{100}\right)^2$	Número de grãos por polegada quadrada sob uma ampliação diferente de 100×	117

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A	Peso atômico
G	Número do tamanho de grão ASTM
k	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo·K, $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo·K)
L_T	Comprimento total das linhas
M	Ampliação
m_1, m_2	Massas dos elementos 1 e 2 em uma liga
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol)
n_{m1}, n_{m2}	Número de mols dos elementos 1 e 2 em uma liga
P	Número de interseções de contornos de grão
Q_l	Energia necessária para a formação de uma lacuna
ρ	Massa específica

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste capítulo discutimos vários métodos usados para especificar a concentração de um elemento em outro; também foram fornecidas equações para converter de um método em outro. Durante o processamento do silício para formar componentes de circuitos integrados (Capítulos 5 e 18), é necessário que a especificação e o controle da concentração de impurezas sejam extremamente precisos. Essas relações estão representadas no seguinte mapa de conceitos:

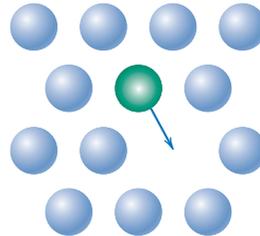
Semicondutores de Silício (Processamento)

Especificação da composição (Capítulo 4)

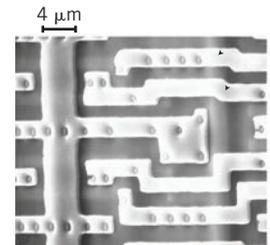
$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$



Difusão em semicondutores (Capítulo 5)



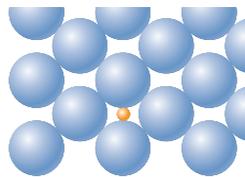
Fabricação de circuitos integrados (Capítulo 18)



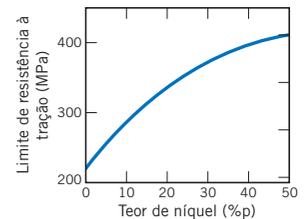
O conceito de uma solução sólida também foi discutido. Uma forma de solução sólida em uma liga ferro-carbono, ou aço (martensita), deriva sua elevada resistência e dureza da formação de uma solução sólida intersticial (carbono dissolvido no ferro). O seguinte mapa de conceitos representa essa relação:

Ligas Ferro-Carbono (Aços) (Processamento)

Conceito de solução sólida (Capítulo 4)



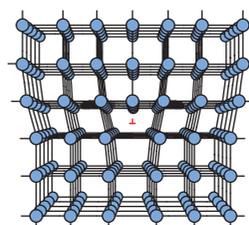
Aumento da resistência pela formação de solução sólida (Capítulos 7 & 10)



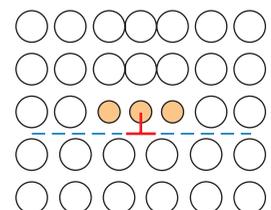
Com o conhecimento das características dos defeitos denominados discordâncias, somos capazes de compreender tanto os mecanismos pelos quais os metais [isto é, as ligas ferro-carbono (aços)] se deformam de modo permanente (Capítulo 7) como também compreender as técnicas empregadas para aprimorar as propriedades mecânicas desses materiais. O seguinte mapa de conceitos mostra essa relação:

Ligas Ferro-Carbono (Aços) (Propriedades)

Conceito dos defeitos de discordâncias (Capítulo 4)



Mecanismos de aumento da resistência (Capítulos 7 & 10)



Termos e Conceitos Importantes

composição	linha da discordância	porcentagem atômica
constante de Boltzmann	microestrutura	porcentagem em peso
defeito pontual	micrografia	solução sólida intersticial
discordância em cunha	microscopia	solução sólida
discordância helicoidal	microscópio de varredura por sonda (MVS)	solução sólida substitucional
discordância mista	microscópio eletrônico de transmissão (MET)	soluto
imperfeição	microscópio eletrônico de varredura (MEV)	solvente
intersticial		tamanho de grão
lacuna		vetor de Burgers
liga		vibração atômica

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.

Brandon, D., and W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2008.

Clarke, A. R., and C. N. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.

Kelly, A., G. W. Groves, and P. Kidd, *Crystallography and Crystal Defects*, Wiley, Hoboken, NJ, 2000.

Tilley, R. J. D., *Defects in Solids*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2008.

Van Bueren, H. G., *Imperfections in Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1960.

Vander Voort, G. F., *Metallography, Principles and Practice*, ASM International, Materials Park, OH, 1999.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Lacunas e Defeitos Intersticiais

- 4.1 A fração em equilíbrio dos sítios da rede cristalina que estão vazios na prata (Ag) a 700°C é de 2×10^{-6} . Calcule o número de lacunas (por metro cúbico) a 700°C. Considere uma massa específica de 10,35 g/cm³ para a Ag.
- 4.2 Para um metal hipotético, o número de lacunas em condições de equilíbrio a 900°C é de $2,3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Se a massa específica e o peso atômico desse metal são de 7,40 g/cm³ e 85,5 g/mol, respectivamente, calcule a fração de lacunas para esse metal a 900°C.
- 4.3 (a) Calcule a fração dos sítios atômicos que estão vagos para o cobre (Cu) na sua temperatura de fusão de 1084°C (1357 K). Suponha uma energia para a formação de lacunas de 0,90 eV/átomo.
(b) Repita esse cálculo para a temperatura ambiente (298 K).
(c) Qual é a razão de N_i/N (1357 K) e N_i/N (298 K)?
- 4.4 Calcule o número de lacunas por metro cúbico no ouro (Au) a 900°C. A energia para a formação de lacunas é de 0,98 eV/átomo. Adicionalmente, a massa específica e o peso atômico para o Au são de 18,63 g/cm³ (a 900°C) e 196,9 g/mol, respectivamente.
- 4.5 Calcule a energia para a formação de lacunas no níquel (Ni), sabendo que o número de lacunas em equilíbrio a 850°C (1123 K) é de $4,7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. O peso atômico e a massa específica (a 850°C) para o Ni são, respectivamente, 58,69 g/mol e 8,80 g/cm³.

Impurezas nos Sólidos

- 4.6 Na tabela a seguir estão tabulados o raio atômico, a estrutura cristalina, a eletronegatividade e a valência mais comum para vários elementos; para os ametais, apenas os raios atômicos estão indicados.

Elemento	Raio Atômico (nm)	Estrutura Cristalina	Eletronegatividade	Valência
Ni	0,1246	CFC	1,8	+2
C	0,071			
H	0,046			
O	0,060			
Ag	0,1445	CFC	1,9	+1
Al	0,1431	CFC	1,5	+3
Co	0,1253	HC	1,8	+2
Cr	0,1249	CCC	1,6	+3
Fe	0,1241	CCC	1,8	+2
Pt	0,1387	CFC	2,2	+2
Zn	0,1332	HC	1,6	+2

- Com quais desses elementos seria esperada a formação do seguinte tipo de composto com o níquel?
- (a) Uma solução sólida substitucional com solubilidade total.
 - (b) Uma solução sólida substitucional com solubilidade parcial.
 - (c) Uma solução sólida intersticial.
- 4.7 Quais dos seguintes sistemas (isto é, par de metais) você esperaria exibir uma solubilidade sólida total? Explique suas respostas.
- (a) Cr-V
 - (b) Mg-Zn
 - (c) Al-Zr
 - (d) Ag-Au
 - (e) Pb-Pt

- 4.8 (a)** Calcule o raio r de um átomo de impureza que irá se ajustar exatamente no interior de um sítio octaédrico CFC em termos do raio atômico R do átomo hospedeiro (sem introduzir deformações na rede cristalina).
(b) Repita a parte **(a)** para o sítio tetraédrico na estrutura cristalina CFC. (*Nota:* Você pode consultar a Figura 4.3a.)
- 4.9** Calcule o raio r de um átomo de impureza que irá se ajustar exatamente no interior de um sítio tetraédrico CCC em termos do raio atômico R do átomo hospedeiro (sem introduzir deformações na rede cristalina). (*Nota:* Você pode consultar a Figura 4.3b.)
- 4.10 (a)** Usando o resultado do Problema 4.8(a), calcule o raio de um sítio intersticial octaédrico no ferro CFC.
(b) Com base nesse resultado e na resposta para o Problema 4.9, explique por que uma maior concentração de carbono irá se dissolver no ferro CFC do que no ferro que possui uma estrutura cristalina CCC.
- 4.11 (a)** Para o ferro CCC, calcule o raio do sítio intersticial tetraédrico. (Veja o resultado do Problema 4.9.)
(b) Quando esses sítios são ocupados por átomos de carbono, são impostas deformações na rede cristalina sobre os átomos de ferro que estão em volta desse sítio. Calcule a magnitude aproximada dessa deformação, tirando a diferença entre o raio do átomo de carbono e o raio do sítio, e então dividindo essa diferença pelo raio do sítio.

Especificação da Composição

- 4.12** Desenvolva as seguintes equações:
(a) Equação 4.7a
(b) Equação 4.9a
(c) Equação 4.10a
(d) Equação 4.11b
- 4.13** Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga composta de 92,5 %p Ag e 7,5 %p Cu?
- 4.14** Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga composta de 5,5 %p Pb e 94,5 %p Sn?
- 4.15** Qual é a composição, em porcentagem em peso, de uma liga composta de 5 %a Cu e 95 %a Pt?
- 4.16** Calcule a composição, em porcentagem em peso, de uma liga que contém 105 kg de Fe, 0,2 kg de C e 1,0 kg de Cr.
- 4.17** Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que contém 33 g de Cu e 47 g de Zn?
- 4.18** Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que contém 44,5 lb_m de Ag, 83,7 lb_m de Au e 5,3 lb_m de Cu?
- 4.19** Converta a composição em porcentagem atômica do Problema 4.18 em porcentagem em peso.
- 4.20** Calcule o número de átomos por metro cúbico no Pb.
- 4.21** Calcule o número de átomos por metro cúbico no Cr.
- 4.22** A concentração de Si em uma liga Fe-Si é de 0,25 %p. Qual é a concentração em quilogramas de Si por metro cúbico da liga?
- 4.23** A concentração de P no Si é de $1,0 \times 10^{-7}$ %a. Qual é a concentração em quilogramas de P por metro cúbico?
- 4.24** Determine a massa específica aproximada de uma liga de titânio (Ti) Ti-6Al-4V que possui uma composição de 90 %p Ti, 6 %p Al e 4 %p V.
- 4.25** Calcule o comprimento da aresta da célula unitária para uma liga 80 %p Ag-20 %p Pd. Todo o paládio está em solução sólida, a estrutura cristalina para essa liga é CFC e, à temperatura ambiente, a massa específica do Pd é de 12,02 g/cm³.
- 4.26** Uma liga hipotética é composta por 25 %p do metal A e 75 %p do metal B. Se as massas específicas dos metais A e B são de 6,17 e 8,00 g/cm³, respectivamente, enquanto seus respectivos pesos atômicos são de 171,3 e 162,0 g/mol, determine se a estrutura cristalina para essa liga é cúbica simples, cúbica de faces centradas ou cúbica de corpo centrado. Suponha um comprimento da aresta da célula unitária de 0,332 nm.
- 4.27** Para uma solução sólida formada por dois elementos (designados por 1 e 2), algumas vezes é desejável determinar o número de átomos por centímetro cúbico de um elemento em uma solução sólida, N_1 , dada a concentração daquele elemento especificada em porcentagem em peso, C_1 . Esse cálculo é possível utilizando a seguinte expressão:

$$N_1 = \frac{N_A C_1}{\frac{C_1 A_1}{\rho_1} + \frac{A_1}{\rho_2} (100 - C_1)} \quad (4.21)$$

em que N_A é o número de Avogadro, ρ_1 e ρ_2 são as massas específicas dos dois elementos, e A_1 é o peso atômico do elemento 1.

Desenvolva a Equação 4.21 usando a Equação 4.2 e as expressões contidas na Seção 4.4.

- 4.28** O molibdênio (Mo) forma uma solução sólida substitucional com o tungstênio (W). Calcule o número de átomos de molibdênio por centímetro cúbico para uma liga molibdênio-tungstênio que contém 16,4 %p Mo e 83,6 %p W. As massas específicas para o molibdênio puro e o tungstênio puro são 10,22 e 19,30 g/cm³, respectivamente.
- 4.29** O nióbio forma uma solução sólida substitucional com o vanádio. Calcule o número de átomos de nióbio por centímetro cúbico para uma liga nióbio-vanádio que contém 24 %p Nb e 76 %p V. As massas específicas do nióbio puro e do vanádio puro são 8,57 e 6,10 g/cm³, respectivamente.
- 4.30** Considere uma liga ferro-carbono que contém 0,2 %p C, em que todos os átomos de carbono residem em sítios intersticiais tetraédricos. Calcule a fração desses sítios que estão ocupados por átomos de carbono.
- 4.31** Para uma liga ferro-carbono com estrutura CCC que contém 0,1 %p C, calcule a fração de células unitárias contendo átomos de carbono.
- 4.32** Para o Si ao qual foi adicionado $1,0 \times 10^{-5}$ %a de alumínio (Al), calcule o número de átomos de Al por metro cúbico.
- 4.33** Algumas vezes é conveniente determinar a porcentagem em peso de um elemento, C_1 , que produzirá uma concentração específica em termos do número de átomos por centímetro cúbico, N_1 , para uma liga composta por dois tipos de átomos. Esse cálculo é possível utilizando a seguinte expressão:

$$C_1 = \frac{100}{1 + \frac{N_A \rho_2}{N_1 A_1} - \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (4.22)$$

em que N_A é o Número de Avogadro, ρ_1 e ρ_2 são as massas específicas dos dois elementos, e A_1 é o peso atômico do elemento 1.

Desenvolva a Equação 4.22 usando a Equação 4.2 e as expressões contidas na Seção 4.4.

- 4.34** O ouro (Au) forma uma solução sólida substitucional com a prata (Ag). Calcule a porcentagem em peso de ouro que deve ser adicionada à prata para produzir uma liga que contém $5,5 \times 10^{21}$ átomos de Au por centímetro cúbico. As massas específicas do Au puro e da Ag pura são 19,32 e 10,49 g/cm³, respectivamente.
- 4.35** O germânio (Ge) forma uma solução sólida substitucional com o silício (Si). Calcule a porcentagem em peso de germânio que deve ser adicionada ao silício para produzir uma liga que contém $2,43 \times 10^{21}$ átomos de Ge por centímetro cúbico. As massas específicas do Ge puro e do Si puro são 5,32 e 2,33 g/cm³, respectivamente.
- 4.36** Os dispositivos eletrônicos encontrados em circuitos integrados são compostos por silício de pureza extremamente elevada ao qual foram adicionadas concentrações pequenas e muito controladas de elementos encontrados nos Grupos IIIA e VA da tabela periódica. Para o Si ao qual foram adicionados $6,5 \times 10^{21}$ átomos por metro cúbico de fósforo, calcule **(a)** a porcentagem em peso e **(b)** a porcentagem atômica de P presente.
- 4.37** Tanto o ferro quanto o vanádio possuem estrutura cristalina CCC, e o V forma uma solução sólida substitucional para concentrações até aproximadamente 20 %p V à temperatura ambiente. Calcule o comprimento da aresta da célula unitária para uma liga com 90 %p Fe-10 %p V.

Discordâncias – Defeitos Lineares

- 4.38** Cite as orientações para o vetor de Burgers em relação à linha da discordância nas discordâncias em cunha, helicoidal e mista.

Defeitos Interfaciais

- 4.39** Para um monocristal CFC, você esperaria que a energia de superfície para um plano (100) fosse maior ou menor que para um plano (111)? Por quê? (*Nota:* Se necessário, consulte a solução para o Problema 3.60, no final do Capítulo 3.)
- 4.40** Para um monocristal CCC, você esperaria que a energia de superfície para um plano (100) fosse maior ou menor que para um plano (110)? Por quê? (*Nota:* Se necessário, consulte a solução para o Problema 3.61 no final do Capítulo 3.)
- 4.41** Para um monocristal de algum metal hipotético que possui a estrutura cristalina cúbica simples (Figura 3.3), você esperaria que a energia de superfície para um plano (100) fosse maior que, igual a, ou menor que para um plano (110)? Por quê?
- 4.42 (a)** Para um dado material, você esperaria que a energia de superfície fosse maior que, igual a, ou menor que a energia do contorno de grão? Por quê?
- (b)** A energia do contorno de grão para um contorno de grão de baixo ângulo é menor que aquela para um contorno de grão de alto ângulo. Por que isso acontece?

- 4.43 (a)** Descreva sucintamente uma macla e um contorno de macla.
- (b)** Cite a diferença entre as maclas de deformação e as maclas de recozimento.

- 4.44** Para cada uma das seguintes sequências de empilhamento encontradas nos metais CFC, cite o tipo de defeito planar que existe:

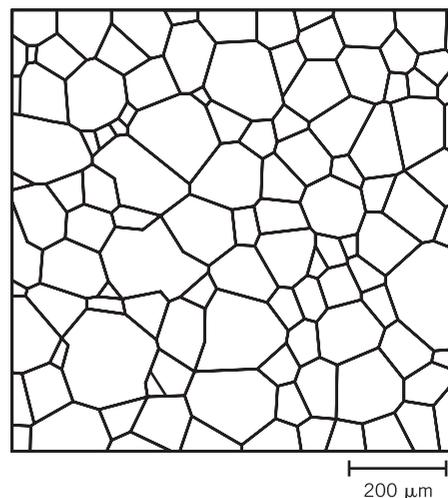
(a) ... A B C A B C B A C B A ...

(b) ... A B C A B C B C A B C ...

Copie as sequências de empilhamento e indique a posição ou as posições do(s) defeito(s) planar(es) com uma linha vertical tracejada.

Determinação do Tamanho de Grão

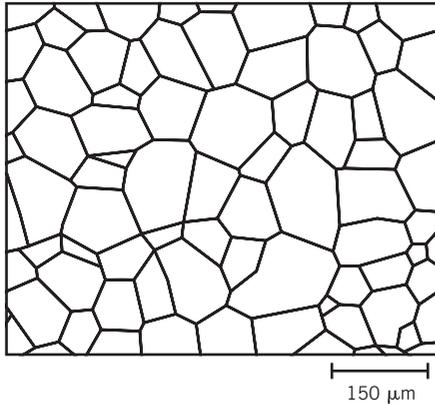
- 4.45 (a)** Usando o método da interseção, determine o comprimento médio de interseção, em milímetros, da amostra cuja microestrutura está mostrada na Figura 4.15b; use pelo menos sete segmentos de linhas retas.
- (b)** Estime o número do tamanho de grão ASTM para esse material.
- 4.46 (a)** Empregando a técnica da interseção, determine o comprimento médio de interseção para a amostra de aço cuja microestrutura está indicada na Figura 9.25a; utilize pelo menos sete segmentos de linhas retas.
- (b)** Estime o número do tamanho de grão ASTM para esse material.
- 4.47** Para um tamanho de grão ASTM de 6, aproximadamente quantos grãos devem existir por polegada quadrada sob cada uma das seguintes condições?
- (a)** Em uma ampliação de 100×
- (b)** Sem nenhuma ampliação
- 4.48** Determine o número do tamanho de grão ASTM se são medidos 30 grãos por polegada quadrada sob uma ampliação de 250×
- 4.49** Determine o número do tamanho de grão ASTM se são medidos 25 grãos por polegada quadrada sob uma ampliação de 75×
- 4.50** A seguir, é mostrada uma micrografia esquemática que representa a microestrutura de algum metal hipotético.



Determine o seguinte:

- (a)** Comprimento médio de interseção
- (b)** Número do tamanho de grão ASTM, G

4.51 A seguir é mostrada uma micrografia esquemática que representa a microestrutura de algum metal hipotético.



Determine o seguinte:

- (a) Comprimento médio de interseção
- (b) Número do tamanho de grão ASTM, G

Problemas com Planilha Eletrônica

- 4.1PE Gere uma planilha eletrônica que permita ao usuário converter a concentração de um elemento em uma liga metálica contendo dois elementos de porcentagem em peso em porcentagem atômica.
- 4.2PE Gere uma planilha eletrônica que permita ao usuário converter a concentração de um elemento em uma liga metálica contendo dois elementos de porcentagem atômica em porcentagem em peso.
- 4.3PE Gere uma planilha eletrônica que permita ao usuário converter a concentração de um elemento em uma liga metálica contendo dois elementos de porcentagem em peso em número de átomos por centímetro cúbico.
- 4.4PE Gere uma planilha eletrônica que permita ao usuário converter a concentração de um elemento em uma liga metálica contendo dois elementos do número de átomos por centímetro cúbico em porcentagem em peso.

PROBLEMAS DE PROJETO

Especificação da Composição

- 4.P1 Ligas alumínio-lítio (Al-Li) foram desenvolvidas pela indústria aeronáutica para reduzir o peso e melhorar o desempenho de suas aeronaves. Deseja-se obter um material para a fuselagem de uma aeronave comercial que possua massa específica de $2,47 \text{ g/cm}^3$. Calcule a concentração de Li (em %p) necessária.

- 4.P2 O cobre (Cu) e a platina (Pt) possuem a estrutura cristalina CFC, e o Cu forma uma solução sólida substitucional para concentrações de até aproximadamente 6%p Cu à temperatura ambiente. Determine a concentração, em porcentagem em peso, de Cu que deve ser adicionada à Pt para produzir uma célula unitária com comprimento de aresta $0,390 \text{ nm}$.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 4.1FE Calcule o número de lacunas por metro cúbico a 1000°C para um metal que possui uma energia para a formação de lacunas de $1,22 \text{ eV/átomo}$, uma massa específica de $6,25 \text{ g/cm}^3$, e um peso atômico de $37,4 \text{ g/mol}$.
- (A) $1,49 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$
 - (B) $7,18 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$
 - (C) $1,49 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
 - (D) $2,57 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
- 4.2FE Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que consiste em 4,5 %p Pb e 95,5 %p Sn? O peso atômico do Pb e do Sn é de $207,19 \text{ g/mol}$ e $118,71 \text{ g/mol}$, respectivamente.
- (A) 2,6 %a Pb e 97,4 %a Sn
 - (B) 7,6 %a Pb e 92,4 %a Sn
 - (C) 97,4 %a Pb e 2,6 %a Sn
 - (D) 92,4 %a Pb e 7,6 %a Sn
- 4.3FE Qual é a composição, em porcentagem em peso, de uma liga composta de 94,1 %a Ag e 5,9 %a Cu? O peso atômico da Ag e do Cu é de $107,87 \text{ g/mol}$ e $63,55 \text{ g/mol}$, respectivamente.
- (A) 9,6 %p Ag e 90,4 %p Cu
 - (B) 3,6 %p Ag e 96,4 %p Cu
 - (C) 90,4 %p Ag e 9,6 %p Cu
 - (D) 96,4 %p Ag e 3,6 %p Cu

Cortesia da Divisão de Superfícies da Midland-Ross



A primeira fotografia nesta página é de uma engrenagem de aço que foi *endurecida superficialmente*. Sua camada mais externa foi endurecida seletivamente por meio de um tratamento térmico a alta temperatura. Durante esse tratamento térmico o carbono da atmosfera circundante se difundiu para dentro da superfície. A "superfície endurecida" aparece como a borda escura daquele segmento da engrenagem que foi seccionado. Esse aumento no teor de carbono eleva a dureza da superfície (como será explicado na Seção 10.7), o que por sua vez leva a uma melhoria na resistência da engrenagem ao desgaste. Além disso, são introduzidas tensões residuais compressivas na região superficial; essas tensões residuais melhoram a resistência da engrenagem a uma falha por fadiga durante sua operação (Capítulo 8).

Engrenagens de aço com endurecimento superficial são usadas nas transmissões de automóveis, semelhantes à que está mostrada na fotografia diretamente abaixo da engrenagem.

Cortesia da Ford Motor Company



© iStockphoto



© BRIAN KERSEY/UPI/Landov LLC

POR QUE ESTUDAR *Difusão*?

Com frequência, materiais de todos os tipos são submetidos a tratamentos térmicos para melhorar suas propriedades. Os fenômenos que ocorrem durante um tratamento térmico envolvem quase sempre difusão atômica. De modo geral, deseja-se aumentar a taxa de difusão; ocasionalmente, no entanto, são tomadas medidas para reduzi-la. As temperaturas e os tempos de duração dos tratamentos térmicos e/ou as taxas

de resfriamento podem ser estimados aplicando a matemática da difusão e constantes de difusão apropriadas. A engrenagem de aço mostrada na figura no início deste capítulo (topo) teve sua superfície endurecida (Seção 8.10); isto é, sua dureza e resistência a falhas por fadiga foram aumentadas pela difusão de carbono ou nitrogênio para o interior da camada superficial mais externa.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Citar e descrever os dois mecanismos atômicos da difusão.
2. Distinguir entre a difusão em regime estacionário e a difusão em regime não estacionário.
3. (a) Escrever a primeira e a segunda Lei de Fick na forma de equações e definir todos os seus parâmetros.
(b) Observar o tipo do processo de difusão para o qual cada uma dessas equações é normalmente aplicada.
4. Escrever, em um sólido semi-infinito, a solução para a segunda Lei de Fick para a difusão quando a concentração do componente em difusão na superfície do sólido é mantida constante. Definir todos os parâmetros nessa equação.
5. Calcular o coeficiente de difusão para um dado material em uma temperatura específica, dadas as constantes de difusão apropriadas.

5.1 INTRODUÇÃO

difusão

Muitas reações e processos importantes no tratamento de materiais dependem da transferência de massa tanto no interior de um sólido específico (ordinariamente em um nível microscópico) quanto a partir de um líquido, um gás ou outra fase sólida. Isso é alcançado obrigatoriamente por **difusão**, que é o fenômeno de transporte de matéria por movimento atômico. Este capítulo discute os mecanismos atômicos pelos quais ocorrem a difusão, a matemática da difusão e a influência da temperatura e da espécie que está se difundindo sobre a taxa de difusão.

O fenômeno da difusão pode ser demonstrado com o auxílio de um *par de difusão*, o qual é formado unindo barras de dois metais diferentes, de modo que haja um contato íntimo entre as duas faces; isso está ilustrado para o cobre e o níquel na Figura 5.1, que também inclui as representações esquemáticas das posições dos átomos e da composição através da interface. Esse par é aquecido a uma temperatura elevada (porém abaixo da temperatura de fusão de ambos os metais) durante um período de tempo prolongado e depois é resfriado até a temperatura ambiente. Uma análise química revelará uma condição semelhante àquela representada na Figura 5.2 — qual seja, cobre e níquel puros localizados nas duas extremidades do par, separados por uma região onde existe uma liga dos dois metais. As concentrações de ambos os metais variam de acordo com a posição, como mostrado na Figura 5.2c. Esse resultado indica que átomos de cobre migraram ou se difundiram para o níquel e que o níquel se difundiu para o cobre. Esse processo, no qual os átomos de um metal se difundem para o interior de outro metal, é denominado **interdifusão**, ou **difusão de impurezas**.

O que É Difusão?

interdifusão

difusão de impurezas

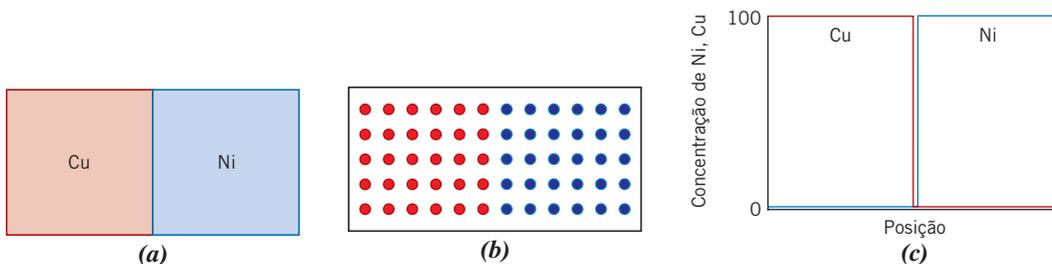


Figura 5.1 (a) Um par de difusão cobre-níquel antes de ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada. (b) Representações esquemáticas das posições atômicas do Cu (círculos vermelhos) e do Ni (círculos azuis) no interior do par de difusão. (c) Concentrações de cobre e de níquel em função da posição ao longo do par.

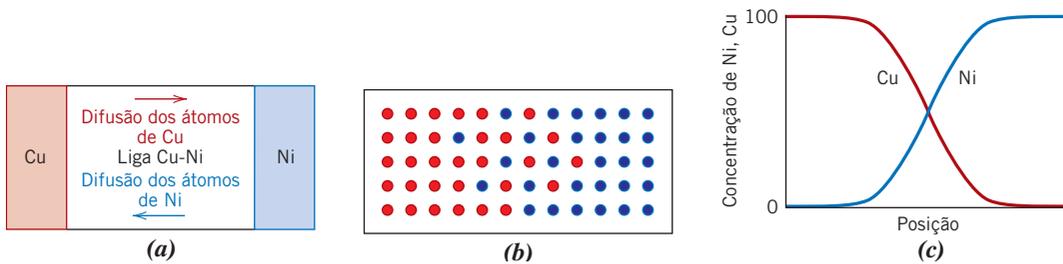


Figura 5.2 (a) Um par de difusão cobre-níquel após ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada, mostrando a zona de difusão com formação de liga. (b) Representações esquemáticas das posições atômicas do Cu (círculos vermelhos) e do Ni (círculos azuis) no interior do par de difusão. (c) Concentrações de cobre e de níquel em função da posição ao longo do par.

A interdifusão pode ser observada de uma perspectiva macroscópica pelas mudanças na concentração que ocorrem ao longo do tempo, como no exemplo do par de difusão Cu-Ni. Existe uma corrente ou transporte líquido dos átomos das regiões de alta concentração para as regiões de baixa concentração. A difusão também ocorre em metais puros, mas nesse caso todos os átomos que estão mudando de posição são do mesmo tipo; isso é denominado **autodifusão**. Obviamente, a autodifusão não pode ser observada, em geral, por meio do acompanhamento de mudanças na composição.

autodifusão

5.2 MECANISMOS DE DIFUSÃO

De uma perspectiva atômica, a difusão consiste simplesmente na migração passo a passo dos átomos de uma posição para outra na rede cristalina. De fato, os átomos nos materiais sólidos estão em constante movimento, mudando rapidamente de posições. Para um átomo fazer esse movimento, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir uma posição adjacente vazia; (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção da rede durante o seu deslocamento. Essa energia é de natureza vibracional (Seção 4.8). Em uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de se mover por difusão, em virtude das magnitudes de suas energias vibracionais. Essa fração aumenta com o aumento da temperatura.

Foram propostos vários modelos diferentes para esse movimento dos átomos; entre essas possibilidades, duas são dominantes para a difusão nos metais.

Difusão por Lacunas

difusão por lacunas

Um mecanismo envolve a troca de um átomo de uma posição normal da rede para uma posição adjacente vaga ou lacuna na rede cristalina, como está representado esquematicamente na Figura 5.3a. Esse mecanismo é apropriadamente denominado **difusão por lacunas**. Evidentemente, esse processo necessita da presença de lacunas, e a extensão segundo a qual a difusão por lacunas pode ocorrer é uma função do número desses defeitos que estejam presentes; em temperaturas elevadas, podem existir concentrações significativas de lacunas nos metais (Seção 4.2). Uma vez que os átomos em difusão e as lacunas trocam de posições entre si, a difusão dos átomos em uma direção corresponde a um movimento de lacunas na direção oposta. Tanto a autodifusão quanto a interdifusão ocorrem por esse mecanismo; neste último caso, os átomos de impureza devem substituir os átomos hospedeiros.

Difusão Intersticial

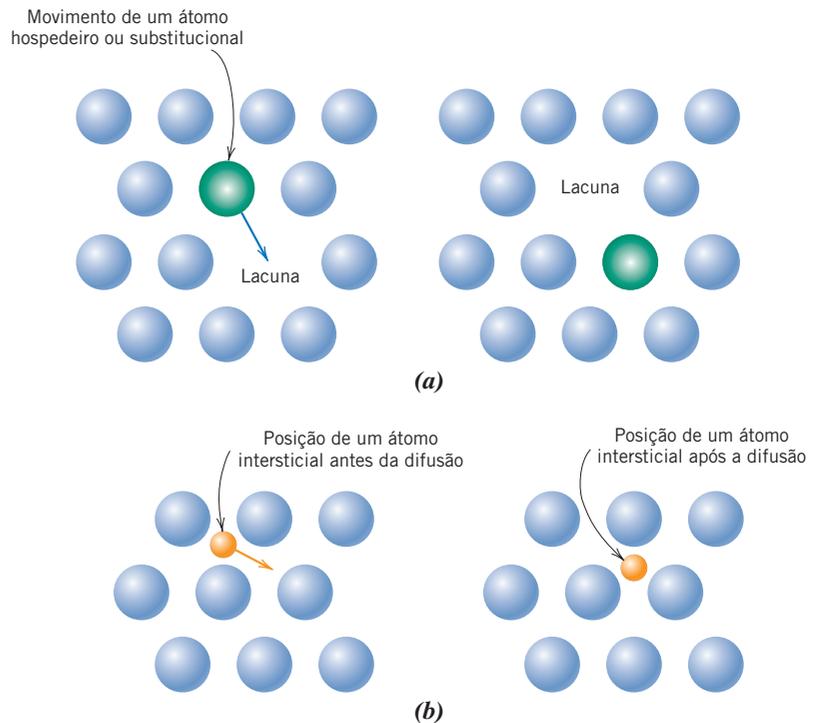
Mecanismos de Difusão

difusão intersticial

O segundo tipo de difusão envolve átomos que migram de uma posição intersticial para uma posição intersticial vizinha que esteja vazia. Esse mecanismo é encontrado para a interdifusão de impurezas, tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que são átomos pequenos o suficiente para se encaixar nas posições intersticiais. Os átomos hospedeiros ou de impurezas substitucionais raramente formam intersticiais e, normalmente, não se difundem por esse mecanismo. Esse fenômeno é apropriadamente denominado **difusão intersticial** (Figura 5.3b).

Na maioria das ligas metálicas a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente que a difusão pela modalidade de lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores e, dessa forma, também são mais móveis. Adicionalmente, existem mais posições intersticiais vazias do que lacunas. Portanto, a probabilidade de um movimento atômico intersticial é maior do que para uma difusão por lacunas.

Figura 5.3 Representações esquemáticas (a) da difusão por lacunas e (b) da difusão intersticial.



5.3 PRIMEIRA LEI DE FICK

A difusão é um *processo dependente do tempo* — ou seja, em um sentido macroscópico, a quantidade de um elemento que é transportado no interior de outro elemento é uma função do tempo. É sempre necessário saber o quão rápido ocorre a difusão, ou seja, a *taxa da transferência de massa*. Essa taxa é normalmente expressa como um **fluxo difusional** (J), que é definido como a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que se difunde através e perpendicularmente a uma seção transversal de área unitária do sólido, por unidade de tempo. Matematicamente, isso pode ser representado como

fluxo difusional

Definição de fluxo difusional

$$J = \frac{M}{At} \quad (5.1)$$

em que A é a área através da qual a difusão está ocorrendo, e t é o tempo de difusão decorrido. As unidades para J são quilogramas ou átomos por metro quadrado por segundo ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$ ou $\text{átomos/m}^2\cdot\text{s}$).

A matemática da difusão em regime estacionário em uma única direção (x) é relativamente simples, no sentido de que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração, $\frac{dC}{dx}$, por meio da expressão

Primeira Lei de Fick — fluxo difusional para a difusão em regime estacionário (unidirecional)

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.2)$$

primeira Lei de Fick coeficiente de difusão

Essa equação é algumas vezes chamada de **primeira Lei de Fick**. A constante de proporcionalidade D é chamada de **coeficiente de difusão**, e é expressa em metros quadrados por segundo. O sinal negativo nessa expressão indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a mais baixa.

A primeira Lei de Fick pode ser aplicada à difusão dos átomos de um gás por meio de uma placa metálica delgada para a qual as concentrações (ou pressões) do componente em difusão em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes. Isso está representado esquematicamente na Figura 5.4a. Esse processo de difusão eventualmente atinge um estado em que o fluxo difusional não varia com o tempo — isto é, a massa do componente em difusão que entra na placa pelo lado de alta pressão é igual à massa que sai da superfície de baixa pressão — ou seja, não existe acúmulo líquido do componente em difusão no interior da placa. Esse é um exemplo do que é denominado **difusão em regime estacionário**.

difusão em regime estacionário

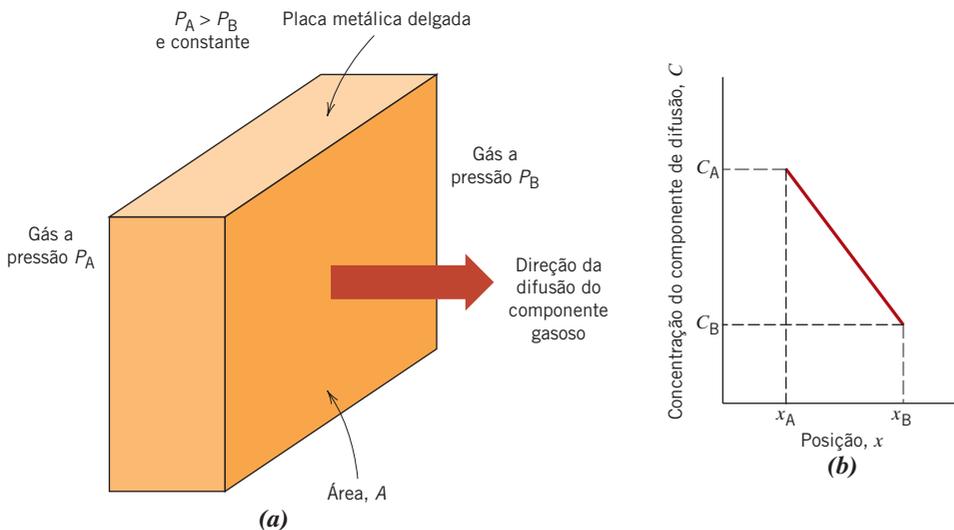


Figura 5.4

(a) Difusão em regime estacionário através de uma placa delgada. (b) Um perfil de concentrações linear para a situação de difusão representada em (a).

**perfil de concentrações
gradiente de concentração**

Quando a concentração C é representada em função da posição (ou da distância) no interior do sólido x , a curva resultante é denominada **perfil de concentrações**; além disso, a inclinação em um ponto particular sobre essa curva é o **gradiente de concentração**. No presente tratamento, o perfil de concentrações é considerado linear, como está mostrado na Figura 5.4b, e

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (5.3)$$

força motriz

Em problemas de difusão, algumas vezes é conveniente expressar a concentração em termos da massa do componente que está em difusão, por unidade de volume do sólido (kg/m^3 ou g/cm^3).¹

O termo **força motriz** é, muitas vezes, aplicado no contexto de caracterizar o que induz a ocorrência de uma reação. Para reações de difusão, várias dessas forças são possíveis; entretanto, quando a difusão ocorre de acordo com a Equação 5.2, o gradiente de concentração é a força motriz.²

Um exemplo prático de difusão em regime estacionário é encontrado na purificação do gás hidrogênio. Um dos lados de uma lâmina delgada do metal paládio é exposto ao gás impuro, composto pelo hidrogênio e por outros componentes gasosos, tais como nitrogênio, oxigênio e vapor d'água. O hidrogênio difunde-se seletivamente através da lâmina até o lado oposto, que é mantido sob uma pressão constante, porém menor, de hidrogênio.

PROBLEMA-EXEMPLO 5.1

Cálculo do Fluxo Difusional

Uma placa de ferro é exposta a 700°C (1300°F) a uma atmosfera carbonetante (rica em carbono) em um de seus lados e a uma atmosfera descarbonetante (deficiente em carbono) no outro lado. Se uma condição de regime estacionário é atingida, calcule o fluxo difusional do carbono através da placa, caso as concentrações de carbono nas posições a 5 e a 10 mm (5×10^{-3} e 10^{-2} m) abaixo da superfície carbonetante sejam de 1,2 e 0,8 kg/m^3 , respectivamente. Considere um coeficiente de difusão de 3×10^{-11} m^2/s nessa temperatura.

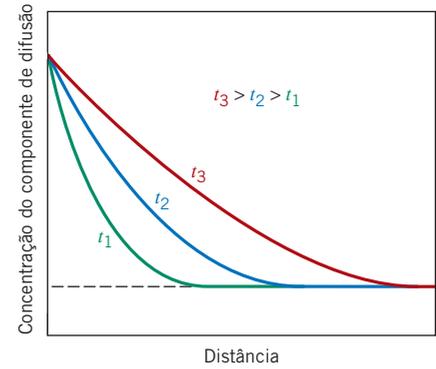
Solução

A primeira Lei de Fick, Equação 5.2, é usada para determinar o fluxo difusional. A substituição dos valores acima nessa expressão resulta em

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) \frac{(1,2 - 0,8) \text{ kg/m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}} \\ &= 2,4 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

¹A conversão da concentração de porcentagem em peso para massa por unidade de volume (kg/m^3) é possível usando a Equação 4.9.
²Outra força motriz é responsável pelas transformações de fases. As transformações de fases são o tópico da discussão nos Capítulos 9 e 10.

Figura 5.5 Perfis de concentrações para a difusão em regime não estacionário, tomados em três tempos diferentes, t_1 , t_2 e t_3 .



5.4 SEGUNDA LEI DE FICK – DIFUSÃO EM REGIME NÃO ESTACIONÁRIO

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em regime não estacionário. Isto é, o fluxo difusional e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam com o tempo, e provoca um acúmulo ou um esgotamento líquido do componente que está se difundindo. Isso está ilustrado na Figura 5.5, que mostra os perfis de concentrações em três momentos diferentes durante o processo de difusão. Sob condições de regime não estacionário, o emprego da Equação 5.2 é possível, mas não é conveniente; em lugar disso, a equação diferencial parcial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4a)$$

segunda Lei de Fick

conhecida como a **segunda Lei de Fick**, deve ser usada. Se o coeficiente de difusão for independente da composição (o que deve ser verificado para cada caso de difusão específico), a Equação 5.4a é simplificada para

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.4b)$$

Segunda Lei de Fick — equação da difusão para a difusão em regime não estacionário (unidirecional)

Quando são especificadas condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obter soluções para essa expressão (concentração em termos tanto da posição quanto do tempo). Uma coletânea abrangente dessas soluções é apresentada por Crank, e Carslaw e Jaeger (veja as Referências).

Uma solução importante na prática é aquela para um sólido semi-infinito³ para o qual a concentração na superfície é mantida constante. Com frequência, a fonte do componente em difusão é uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida em um valor constante. Adicionalmente, são consideradas as seguintes hipóteses:

Quais São as Diferenças entre a Difusão em Regime Estacionário e Difusão em Regime Não Estacionário?

1. Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão que estiverem no sólido estão distribuídos de maneira uniforme, com uma concentração C_0 .
2. O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para o interior do sólido.
3. O tempo zero é tomado como o instante imediatamente anterior ao início do processo de difusão.

Essas condições podem ser representadas simplesmente como

Condição inicial

$$\text{Para } t = 0, C = C_0 \text{ em } 0 \leq x < \infty$$

Condições de contorno

$$\text{Para } t > 0, C = C_s \text{ (a concentração constante na superfície do sólido) em } x = 0$$

$$\text{Para } t > 0, C = C_0 \text{ em } x = \infty$$

³Uma barra sólida é considerada semi-infinita se nenhum dos átomos em difusão atinge a extremidade da barra durante o tempo ao longo do qual se dá o processo de difusão. Uma barra com comprimento l é considerada semi-infinita quando $l > 10\sqrt{Dt}$.

Tabela 5.1

Tabulação de Valores para a Função Erro

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

Como Usar a Tabela de Valores para a Função Erro

Solução para a segunda Lei de Fick para a condição de concentração constante na superfície (para um sólido semi-infinito)

A aplicação dessas condições à Equação 5.4b fornece a solução

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{5.5}$$

em que C_x representa a concentração em uma profundidade x após um tempo t . A expressão $(x/2\sqrt{Dt})$ é a função erro de Gauss,⁴ cujos valores são dados em tabelas matemáticas para diferentes valores de $x/2\sqrt{Dt}$; uma lista parcial é dada na Tabela 5.1. Os parâmetros de concentração que aparecem na Equação 5.5 estão destacados na Figura 5.6, que representa o perfil de concentrações em determinado tempo. A Equação 5.5 demonstra, dessa forma, a relação entre a concentração, a posição e o tempo — qual seja, que C_x , sendo uma função do parâmetro adimensional x/\sqrt{Dt} , pode ser determinado em qualquer tempo e para qualquer posição se os parâmetros C_0 , C_s e D forem conhecidos.

Suponha que se deseje atingir determinada concentração de soluto, C_1 , em uma liga; o lado esquerdo da Equação 5.5 se torna então

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

Como Eu Decido qual Equação Usar para uma Situação Específica de Difusão em Regime Não Estacionário?

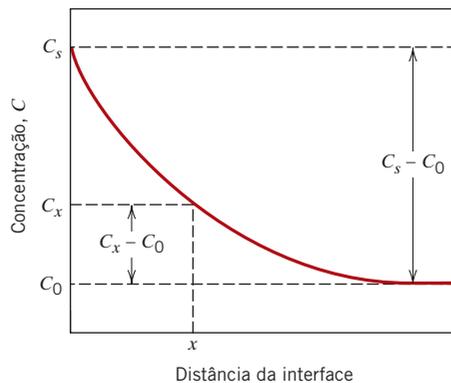


Figura 5.6 Perfil de concentrações para a difusão em regime não estacionário; os parâmetros de concentração estão relacionados com a Equação 5.5.

⁴Essa função erro de Gauss é definida pela expressão

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

em que $x/2\sqrt{Dt}$ foi substituído pela variável z .

Sendo esse o caso, o lado direito da Equação 5.5 também é uma constante, e, subsequentemente,

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante} \quad (5.6a)$$

ou

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constante} \quad (5.6b)$$

Alguns cálculos de difusão são facilitados com base nessa relação, como demonstrado no Problema-Exemplo 5.3.

PROBLEMA-EXEMPLO 5.2

Cálculo do Tempo de Difusão em Regime Não Estacionário I

carbonetação

Para algumas aplicações, é necessário endurecer a superfície de um aço (ou liga ferro-carbono) a níveis superiores aos do seu interior. Uma maneira de conseguir isso é aumentando a concentração de carbono na superfície, por meio de um processo denominado **carbonetação** (ou cementação). A peça de aço é exposta, em uma temperatura elevada, a uma atmosfera rica em um hidrocarboneto gasoso, tal como o metano (CH_4).

Considere uma dessas ligas contendo uma concentração inicial uniforme de carbono de 0,25 %p, que deve ser tratada a 950°C (1750°F). Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,20 %p, quanto tempo será necessário para atingir um teor de carbono de 0,80 %p em uma posição a 0,5 mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro nessa temperatura é de $1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; assumamos que a peça de aço seja semi-infinita.

Solução

Uma vez que esse é um problema de difusão em regime não estacionário, no qual a composição na superfície é mantida constante, a Equação 5.5 deve ser usada. Os valores para todos os parâmetros nessa expressão, à exceção do tempo t , estão especificados no enunciado do problema, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} C_0 &= 0,25 \text{ \%p C} \\ C_s &= 1,20 \text{ \%p C} \\ C_x &= 0,80 \text{ \%p C} \\ x &= 0,50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m} \\ D &= 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned} \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} &= \frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}} \right] \\ 0,4210 &= \operatorname{erf} \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right) \end{aligned}$$

Agora devemos determinar, a partir da Tabela 5.1, o valor de z para o qual a função erro vale 0,4210. Uma interpolação é necessária, tal que

z	$\operatorname{erf}(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$

ou

$$z = 0,392$$

Portanto,

$$\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0,392$$

e, resolvendo para t , encontramos

$$t = \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{0,392} \right)^2 = 25.400 \text{ s} = 7,1 \text{ h}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 5.3

Cálculo do Tempo de Difusão em Regime Não Estacionário II

Os coeficientes de difusão para o cobre no alumínio a 500°C e 600°C são de $4,8 \times 10^{-14}$ e $5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Determine o tempo aproximado a 500°C que produzirá o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração de Cu em algum ponto específico no Al) que um tratamento térmico de 10h a 600°C.

Solução

Este é um problema de difusão para o qual a Equação 5.6b pode ser empregada. Uma vez que, tanto na temperatura de 500°C quanto em 600°C, a composição permanece a mesma em uma dada posição, por exemplo x_0 , a Equação 5.6b pode ser escrita como

$$\frac{x_0^2}{D_{500}t_{500}} = \frac{x_0^2}{D_{600}t_{600}}$$

com o resultado de que⁵

$$D_{500}t_{500} = D_{600}t_{600}$$

ou

$$t_{500} = \frac{D_{600}t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})(10 \text{ h})}{4,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}} = 110,4 \text{ h}$$

5.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A DIFUSÃO

Espécie em Difusão

A magnitude do coeficiente de difusão D é um indicativo da taxa na qual os átomos se difundem. A espécie em difusão, assim como o material hospedeiro, influencia o coeficiente de difusão. Por exemplo, existe uma diferença significativa na magnitude entre a autodifusão e a interdifusão do carbono no ferro α a 500°C, sendo o valor de D maior para a interdifusão do carbono ($3,0 \times 10^{-21}$ versus $1,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Essa comparação também proporciona um contraste entre as taxas de difusão segundo as modalidades por lacunas e intersticial, como foi discutido anteriormente. A autodifusão ocorre através de um mecanismo de lacunas, enquanto a difusão do carbono no ferro é intersticial.

⁵Para situações de difusão em que o tempo e a temperatura são variáveis e em que a composição permanece constante em um dado valor de x , a Equação 5.6b assume a forma

$$Dt = \text{constante} \quad (5.7)$$

Temperatura

A temperatura tem uma influência profunda sobre os coeficientes e as taxas de difusão. Por exemplo, para a autodifusão do Fe no ferro α , o coeficiente de difusão aumenta em aproximadamente seis ordens de grandeza (de $3,0 \times 10^{-21}$ para $1,8 \times 10^{-15}$ m²/s) quando se eleva a temperatura de 500°C para 900°C. A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura é

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (5.8)$$

em que

D_0 = uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m²/s)

Q_d = a **energia de ativação** para a difusão (J/mol ou eV/átomo)

R = a constante dos gases, 8,31 J/mol·K ou $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo·K

T = temperatura absoluta (K)

A energia de ativação pode ser considerada como a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Uma energia de ativação elevada resulta em um coeficiente de difusão relativamente pequeno. A Tabela 5.2 lista os valores de D_0 e Q_d para vários sistemas de difusão.

Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura

energia de ativação

Tabela 5.2

Tabulação de Dados de Difusão

Espécie em Difusão	Metal Hospedeiro	D_0 (m ² /s)	Q_d (J/mol)
Difusão Intersticial			
C ^b	Fe (α ou CCC) ^a	$1,1 \times 10^{-6}$	87.400
C ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	$2,3 \times 10^{-5}$	148.000
N ^b	Fe (α ou CCC) ^a	$5,0 \times 10^{-7}$	77.000
N ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	$9,1 \times 10^{-5}$	168.000
Autodifusão			
Fe ^c	Fe (α ou CCC) ^a	$2,8 \times 10^{-4}$	251.000
Fe ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	$5,0 \times 10^{-5}$	284.000
Cu ^d	Cu (CFC)	$2,5 \times 10^{-5}$	200.000
Al ^c	Al (CFC)	$2,3 \times 10^{-4}$	144.000
Mg ^c	Mg (HC)	$1,5 \times 10^{-4}$	136.000
Zn ^c	Zn (HC)	$1,5 \times 10^{-5}$	94.000
Mo ^d	Mo (CCC)	$1,8 \times 10^{-4}$	461.000
Ni ^d	Ni (CFC)	$1,9 \times 10^{-4}$	285.000
Interdifusão (Lacuna)			
Zn ^c	Cu (CFC)	$2,4 \times 10^{-5}$	189.000
Cu ^c	Zn (HC)	$2,1 \times 10^{-4}$	124.000
Cu ^c	Al (CFC)	$6,5 \times 10^{-5}$	136.000
Mg ^c	Al (CFC)	$1,2 \times 10^{-4}$	130.000
Cu ^c	Ni (CFC)	$2,7 \times 10^{-5}$	256.000
Ni ^d	Cu (CFC)	$1,9 \times 10^{-4}$	230.000

^aExistem dois conjuntos de coeficientes de difusão para o ferro, pois o ferro experimenta uma transformação de fases em 912°C; em temperaturas abaixo de 912°C, existe o ferro α CCC; em temperaturas acima de 912°C, o ferro γ CFC é a fase estável.

^bY. Adda e J. Philibert, *Diffusion dans les Solides*, Universitaires de France, Paris, 1966.

^cE. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7ª edição, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

^dJ. Askill, *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, IFI/Plenum, Nova York, 1970.

Como Usar os Dados de Difusão Encontrados na Tabela 5.2

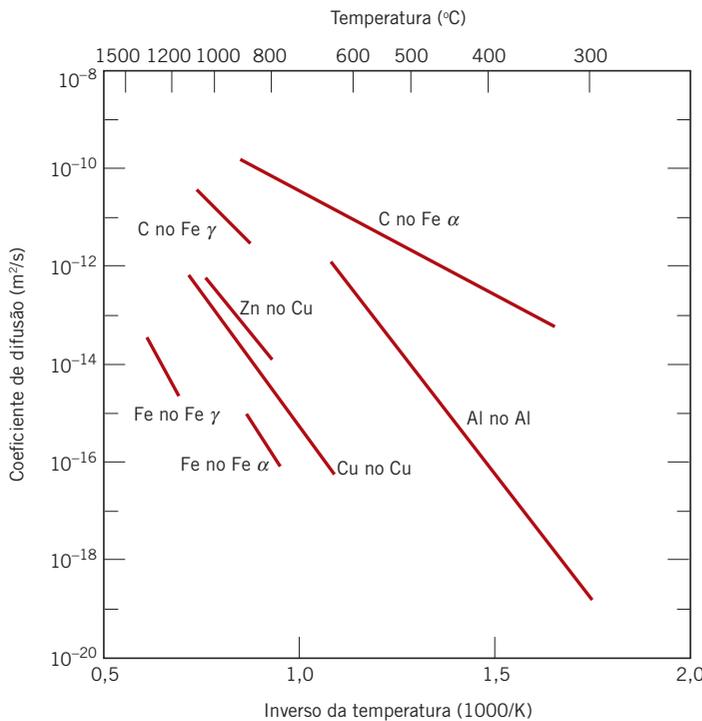


Figura 5.7 Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura absoluta para vários metais. [Dados extraídos de E. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7ª edição, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.]

Aplicando logaritmo natural na Equação 5.8, obtém-se

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \tag{5.9a}$$

ou, em termos de logaritmos na base 10,

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) \tag{5.9b}$$

Uma vez que D_0 , Q_d e R são todos valores constantes, a Equação 5.9b assume a forma da equação de uma linha reta:

$$y = b + mx$$

em que y e x são análogos, respectivamente, às variáveis $\log D$ e $1/T$. Dessa forma, se o valor de $\log D$ for representado em função do inverso da temperatura absoluta, o resultado deverá ser uma linha reta, com coeficientes angular e linear de $-Q_d/2,3R$ e $\log D_0$, respectivamente. Essa é, na realidade, a maneira como os valores de Q_d e D_0 são determinados experimentalmente. A partir desse tipo de gráfico para vários sistemas de ligas (Figura 5.7), pode-se observar que existem relações lineares para todos os casos mostrados.



Verificação de Conceitos 5.1 Classifique em ordem decrescente as magnitudes dos coeficientes de difusão para os seguintes sistemas:

- N no Fe a 700°C
- Cr no Fe a 700°C
- N no Fe a 900°C
- Cr no Fe a 900°C

Justifique então essa ordenação. (*Nota:* Tanto o Fe quanto o Cr possuem estrutura cristalina CCC e os raios atômicos para o Fe, Cr e N são de 0,124, 0,125 e 0,065 nm, respectivamente. Caso necessário, consulte também a Seção 4.3.)

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]



Verificação de Conceitos 5.2 Considere a autodifusão de dois metais hipotéticos, A e B. Em um gráfico esquemático de $\ln D$ em função de $1/T$, represente (e identifique) as linhas para ambos os metais, dado que $D_0(A) > D_0(B)$ e também que $Q_d(A) > Q_d(B)$.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 5.4

Determinação do Coeficiente de Difusão

Usando os dados na Tabela 5.2, calcule o coeficiente de difusão para o magnésio no alumínio a 550°C .

Solução

Esse coeficiente de difusão pode ser determinado aplicando-se a Equação 5.8; os valores de D_0 e Q_d obtidos da Tabela 5.2 são, respectivamente, $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 130 kJ/mol . Dessa forma,

$$D = (1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[-\frac{(130.000 \text{ J/mol})}{(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(550 + 273 \text{ K})} \right]$$

$$= 6,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 5.5

Cálculos da Energia de Ativação e da Constante Pré-exponencial para o Coeficiente de Difusão

Na Figura 5.8, é mostrado um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro. Determine os valores para a energia de ativação e também para a constante pré-exponencial.



D_0 e Q_d a partir de Dados Experimentais

Solução

A partir da Equação 5.9b, a inclinação do segmento de reta mostrado na Figura 5.8 é igual a $-Q_d/2,3R$, e a interseção em $1/T = 0$ fornece o valor de $\log D_0$. Dessa forma, a energia de ativação pode ser determinada como

$$Q_d = -2,3R (\text{inclinação}) = -2,3R \left[\frac{\Delta(\log D)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \right]$$

$$= -2,3R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right]$$

em que D_1 e D_2 são os valores do coeficiente de difusão em $1/T_1$ e $1/T_2$, respectivamente. Vamos tomar arbitrariamente $1/T_1 = 0,8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ e $1/T_2 = 1,1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$. Podemos agora ler no gráfico os valores correspondentes para $\log D_1$ e $\log D_2$ a partir do segmento de reta mostrado na Figura 5.8.

[Antes de fazer isso, no entanto, vale um alerta de cautela: O eixo vertical na Figura 5.8 está em escala logarítmica (base 10); contudo, os valores reais para o coeficiente de difusão estão anotados nesse eixo. Por exemplo, para $D = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, o logaritmo de D é $-14,0$ e não 10^{-14} . Além disso, essa escala logarítmica afeta as leituras entre os valores em décadas; por exemplo, em uma posição a meio caminho entre 10^{-14} e 10^{-15} , o valor não é de 5×10^{-15} , mas sim de $10^{-14,5} = 3,2 \times 10^{-15}$.]

Dessa forma, a partir da Figura 5.8, em $1/T_1 = 0,8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$, $\log D_1 = -12,40$, enquanto em $1/T_2 = 1,1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$, $\log D_2 = -15,45$, e a energia de ativação, determinada a partir da inclinação do segmento de reta na Figura 5.8, é de

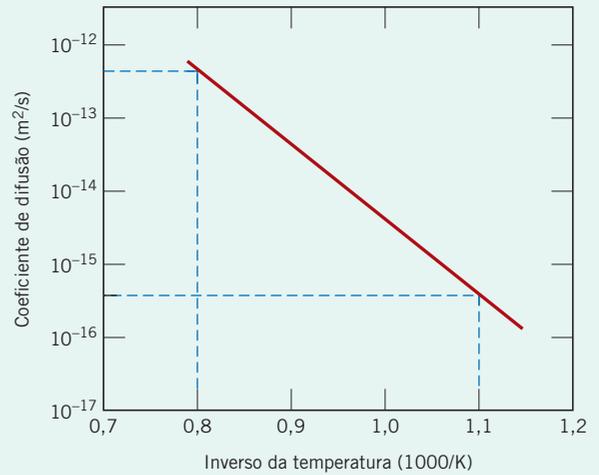


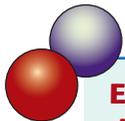
Figura 5.8 Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro.

$$\begin{aligned}
 Q_d &= -2,3R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \\
 &= -2,3(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \left[\frac{-12,40 - (-15,45)}{0,8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1} - 1,1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}} \right] \\
 &= 194.000 \text{ J/mol} = 194 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Agora, em vez de tentar fazer uma extrapolação gráfica para determinar D_0 , podemos obter um valor mais preciso analiticamente usando a Equação 5.9b, e obtemos um valor específico de D (ou $\log D$) e o seu valor correspondente de T (ou $1/T$) da Figura 5.8. Uma vez que sabemos que $\log D = -15,45$ para $1/T = 1,1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$, então

$$\begin{aligned}
 \log D_0 &= \log D + \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) \\
 &= -15,45 + \frac{(194,000 \text{ J/mol})(1,1 \times 10^{-3} [\text{K}]^{-1})}{(2,3)(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})} \\
 &= -4,28
 \end{aligned}$$

Assim, $D_0 = 10^{-4,28} \text{ m}^2/\text{s} = 5,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.



EXEMPLO DE PROJETO 5.1

Especificação de um Tratamento Térmico em Termos da Temperatura e do Tempo de Difusão

A resistência ao desgaste de uma engrenagem de aço deve ser melhorada mediante o endurecimento de sua superfície. Isso deve ser obtido pelo aumento do teor de carbono em uma camada superficial mais externa, como resultado da difusão de carbono no aço; o carbono deve ser suprido a partir de uma atmosfera gasosa externa, rica em carbono, que se encontra em uma temperatura elevada e constante. O teor inicial de carbono no aço é de 0,20 %p, enquanto a concentração na superfície deve ser mantida em 1,00 %p. Para que esse tratamento seja efetivo, deve ser estabelecido um teor de carbono de 0,60 %p em uma posição a 0,75 mm abaixo da superfície. Especifique um tratamento térmico apropriado em termos da temperatura e do tempo para temperaturas entre 900 e 1050°C. Utilize os dados na Tabela 5.2 para a difusão do carbono no ferro γ .

Solução

Uma vez que esse é um caso de difusão em regime não estacionário, vamos primeiro empregar a Equação 5.5, utilizando os seguintes valores para os parâmetros de concentração:

$$C_0 = 0,20 \text{ \%p C}$$

$$C_s = 1,00 \text{ \%p C}$$

$$C_x = 0,60 \text{ \%p C}$$

Portanto,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,60 - 0,20}{1,00 - 0,20} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

e, dessa forma,

$$0,5 = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Usando uma técnica de interpolação, como demonstrado no Problema-Exemplo 5.2, e os dados apresentados na Tabela 5.1, encontramos

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,4747 \quad (5.10)$$

O problema estipula que $x = 0,75 \text{ mm} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ m}$. Portanto,

$$\frac{7,5 \times 10^{-4} \text{ m}}{2\sqrt{Dt}} = 0,4747$$

Isso leva a

$$Dt = 6,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

Além disso, o coeficiente de difusão depende da temperatura, de acordo com a Equação 5.8; e, a partir da Tabela 5.2 para a difusão do carbono no ferro γ , $D_0 = 2,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e $Q_d = 148.000 \text{ J/mol}$. Assim,

$$Dt = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)(t) = 6,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$(2,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{148.000 \text{ J/mol}}{(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(T)}\right](t) = 6,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

e, resolvendo essa equação para o tempo t , obtemos

$$t \text{ (em s)} = \frac{0,0271}{\exp\left(-\frac{17,810}{T}\right)}$$

Desse modo, o tempo de difusão necessário pode ser calculado para qualquer temperatura especificada (em K). A tabela a seguir lista valores de t para quatro temperaturas diferentes dentro da faixa estipulada no problema.

Temperatura (°C)	Tempo	
	s	h
900	106.400	29,6
950	57.200	15,9
1000	32.300	9,0
1050	19.000	5,3



5.6 DIFUSÃO EM MATERIAIS SEMICONDUTORES

Uma tecnologia que aplica a difusão em estado sólido é a fabricação de circuitos integrados (CIs) semicondutores (Seção 18.15). Cada *chip* de circuito integrado consiste em uma pastilha quadrada, delgada, que possui dimensões da ordem de 6 mm por 6 mm por 0,4 mm; além disso, milhões de dispositivos e circuitos eletrônicos interconectados são embutidos em uma das faces do *chip*. Monocristais de silício são o material-base para a maioria dos CIs. Para que esses dispositivos CI funcionem satisfatoriamente, concentrações muito precisas de uma impureza (ou impurezas) devem ser incorporadas em minúsculas regiões espaciais no *chip* de silício, em um padrão muito intrincado e detalhado; uma maneira de fazer isso é por meio de difusão atômica.

Normalmente, dois tratamentos térmicos são usados nesse processo. No primeiro, ou *etapa de pré-deposição*, os átomos de impureza são difundidos para o interior do silício, frequentemente a partir de uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida constante. Dessa forma, a composição de impureza na superfície também permanece constante ao longo do tempo, tal que a concentração de impurezas no interior do silício é uma função da posição e do tempo, de acordo com a Equação 5.5; ou seja,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Os tratamentos de pré-deposição são conduzidos geralmente na faixa de temperaturas de 900°C a 1000°C e durante tempos tipicamente inferiores a uma hora.

O segundo tratamento, algumas vezes chamado de *difusão de redistribuição*, é usado para transportar os átomos de impureza mais para o interior do silício, com o objetivo de gerar uma distribuição de concentração mais adequada sem aumentar o teor global de impurezas. Esse tratamento é conduzido a uma temperatura mais elevada que a etapa de pré-deposição (até aproximadamente 1200°C), e também em uma atmosfera oxidante, de maneira a formar uma camada de óxido sobre a superfície. As taxas de difusão através dessa camada de SiO₂ são relativamente baixas, de modo que muito poucos átomos de impurezas se difundem para fora, saindo do silício. Perfis de concentrações esquemáticos tomados para essa situação de difusão em três tempos diferentes estão mostrados na Figura 5.9; esses perfis podem ser comparados e contrastados com aqueles na Figura 5.5, para o caso em que a concentração do componente em difusão na superfície é mantida constante. Adicionalmente, a Figura 5.10 compara (esquemáticamente) os perfis de concentrações para os tratamentos de pré-deposição e de redistribuição.

Se assumirmos que os átomos de impureza introduzidos durante o tratamento de pré-deposição estão confinados a uma camada muito fina na superfície do silício (o que, obviamente, é apenas uma aproximação), então a solução para a segunda Lei de Fick (Equação 5.4b) para a difusão de redistribuição toma a forma

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.11)$$

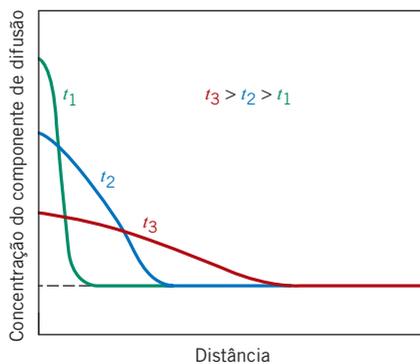


Figura 5.9 Perfis de concentrações esquemáticos para a difusão de redistribuição de semicondutores em três tempos diferentes t_1 , t_2 e t_3 .

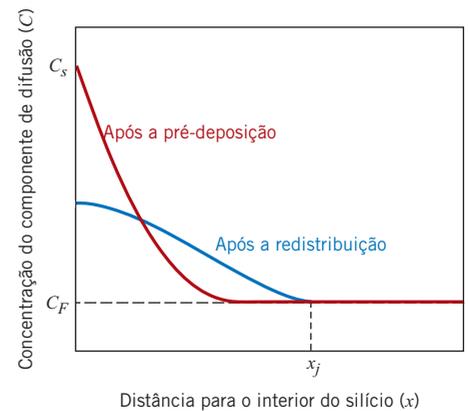


Figura 5.10 Perfis de concentrações esquemáticos tirados após os tratamentos térmicos de (1) pré-deposição e (2) redistribuição para semicondutores. Também está mostrada a profundidade de junção, x_j .

Aqui, Q_0 representa a quantidade total de impurezas no sólido que foram introduzidas durante o tratamento de pré-deposição (em número de átomos de impureza por unidade de área); todos os demais parâmetros nessa equação possuem os mesmos significados que anteriormente. Além disso, pode-se mostrar que

$$Q_0 = 2C_s \sqrt{\frac{D_p t_p}{\pi}} \quad (5.12)$$

em que C_s é a concentração superficial para a etapa de pré-deposição (Figura 5.10), que foi mantida constante, D_p é o coeficiente de difusão, e t_p é o tempo de duração do tratamento de pré-deposição.

Outro parâmetro de difusão importante é a *profundidade de junção*, x_j , que representa a profundidade (isto é, o valor de x) na qual a concentração da impureza em difusão é exatamente igual à concentração de fundo daquela impureza no silício (C_F) (Figura 5.10). Para a difusão de redistribuição, o valor de x_j pode ser calculado empregando a seguinte expressão:

$$x_j = \left[(4D_r t_r) \ln \left(\frac{Q_0}{C_F \sqrt{\pi D_r t_r}} \right) \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

Aqui, D_r e t_r representam, respectivamente, o coeficiente e o tempo de difusão para o tratamento de redistribuição.

PROBLEMA-EXEMPLO 5.6

Difusão do Boro no Silício

Átomos de boro devem difundir em uma pastilha de silício usando tratamentos térmicos de pré-deposição e de redistribuição; sabe-se que a concentração de fundo do B nessa pastilha de silício é de 1×10^{20} átomos/m³. O tratamento de pré-deposição deve ser conduzido a 900°C durante 30 minutos; a concentração de B na superfície deve ser mantida em um nível constante de 3×10^{26} átomos/m³. A difusão de redistribuição será conduzida a 1100°C por um período de 2 horas. Para o coeficiente de difusão do B no Si, os valores de Q_d e D_0 são 3,87 eV/átomo e $2,4 \times 10^{-3}$ m²/s, respectivamente.

- Calcule o valor de Q_0 .
- Determine o valor de x_j para o tratamento de difusão de redistribuição.
- Além disso, para o tratamento de redistribuição, calcule a concentração de átomos de B em uma posição 1 μm abaixo da superfície da pastilha de silício.

Solução

- O valor de Q_0 é calculado utilizando a Equação 5.12. Contudo, antes de isso ser possível, é necessário, primeiro, determinar o valor de D para o tratamento de pré-deposição [D_p a $T = T_p = 900^\circ\text{C}$ (1173 K)] aplicando a Equação 5.8. (Nota: Para a constante dos gases R na Equação 5.8, consideramos a constante de Boltzmann k , que possui um valor de $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo·K). Dessa forma,

$$\begin{aligned} D_p &= D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT_p}\right) \\ &= (2,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{3,87 \text{ eV/átomo}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}\cdot\text{K})(1173 \text{ K})}\right] \\ &= 5,73 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

O valor de Q_0 pode ser determinado conforme a seguir:

$$\begin{aligned} Q_0 &= 2C_s \sqrt{\frac{D_p t_p}{\pi}} \\ &= (2)(3 \times 10^{26} \text{ átomos/m}^3) \sqrt{\frac{(5,73 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s})(30 \text{ min})(60 \text{ s/min})}{\pi}} \\ &= 3,44 \times 10^{18} \text{ átomos/m}^2 \end{aligned}$$

- (b) O cálculo da profundidade de junção requer o uso da Equação 5.13. Contudo, antes de isso ser possível, é necessário calcular o valor de D na temperatura do tratamento de redistribuição [D_r , a 1100°C (1373 K)]. Dessa forma,

$$D_r = (2,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[-\frac{3,87 \text{ eV/átomo}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}\cdot\text{K})(1373 \text{ K})} \right]$$

$$= 1,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$$

Agora, a partir da Equação 5.13,

$$x_j = \left[(4D_r t_r) \ln \left(\frac{Q_0}{C_F \sqrt{\pi D_r t_r}} \right) \right]^{1/2}$$

$$= \left\{ (4)(1,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s})(7200 \text{ s}) \times \right.$$

$$\left. \ln \left[\frac{3,44 \times 10^{18} \text{ átomos/m}^2}{(1 \times 10^{20} \text{ átomos/m}^3) \sqrt{(\pi)(1,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s})(7200 \text{ s})}} \right] \right\}^{1/2}$$

$$= 2,19 \times 10^{-6} \text{ m} = 2,19 \mu\text{m}$$

- (c) Em $x = 1 \mu\text{m}$ para o tratamento de redistribuição, calculamos a concentração de átomos de B considerando a Equação 5.11 e os valores para Q_0 e D_r , determinados anteriormente, conforme a seguir:

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_r t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D_r t} \right)$$

$$= \frac{3,44 \times 10^{18} \text{ átomos/m}^2}{\sqrt{(\pi)(1,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s})(7200 \text{ s})}} \exp \left[-\frac{(1 \times 10^{-6} \text{ m})^2}{(4)(1,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s})(7200 \text{ s})} \right]$$

$$= 5,90 \times 10^{23} \text{ átomos/m}^3$$

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Alumínio para Interconexões de Circuitos Integrados

Após os tratamentos térmicos de pré-deposição e redistribuição que acabaram de ser descritos, outra etapa importante no processo de fabricação de um CI é a deposição de trilhas muito finas e estreitas de circuitos condutores, para facilitar a passagem da corrente de um dispositivo para outro; essas trilhas são chamadas de *interconexões*, e várias delas estão mostradas na Figura 5.11, uma micrografia eletrônica de varredura de um *chip* de CI. Obviamente, o material a ser empregado para as interconexões deve possuir uma condutividade elétrica elevada — um metal, uma vez que, entre todos os materiais, os metais possuem as maiores condutividades. A Tabela 5.3 lista valores para prata, cobre, ouro e alumínio, que são os metais mais condutores. Com base nessas condutividades, e descontando o custo dos materiais, a Ag é o metal selecionado, seguida por Cu, Au e Al.

Uma vez que essas interconexões tenham sido depositadas, ainda é necessário submeter o *chip* de CI a outros tratamentos térmicos, que podem ser conduzidos a temperaturas tão elevadas quanto 500°C .

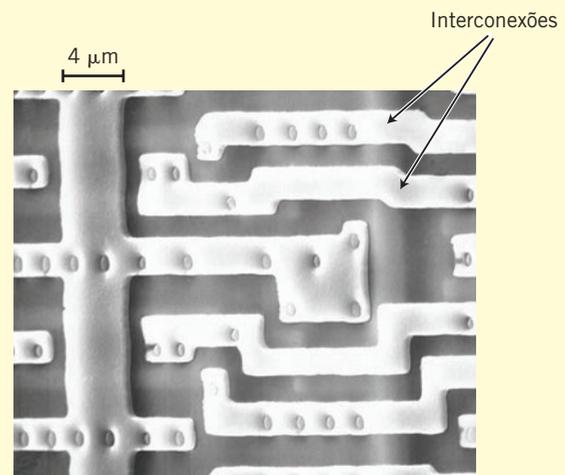


Figura 5.11 Micrografia eletrônica de varredura de um chip de circuito integrado sobre o qual podem ser observadas as regiões das interconexões de alumínio. Ampliação de aproximadamente $2000\times$. (Essa fotografia é uma cortesia da *National Semiconductor Corporation*.)

(continua)

Tabela 5.3 Valores da Condutividade Elétrica à Temperatura Ambiente para Prata, Cobre, Ouro e Alumínio (os Quatro Metais com Maior Condutividade Elétrica)

Metal	Condutividade Elétrica [(ohm-m) ⁻¹]
Prata	$6,8 \times 10^7$
Cobre	$6,0 \times 10^7$
Ouro	$4,3 \times 10^7$
Alumínio	$3,8 \times 10^7$

Se durante esses tratamentos ocorrer uma difusão significativa do metal da interconexão para o silício, a funcionalidade elétrica do CI será destruída. Dessa forma, uma vez que a extensão da difusão depende da magnitude do coeficiente de difusão, é preciso selecionar um metal de interconexão que possua um pequeno valor de D no silício. A Figura 5.12 representa o logaritmo de D em função de $1/T$ para a difusão, no silício, de cobre, ouro, prata e alumínio. Além disso, foi construída uma linha vertical tracejada a 500°C, a partir da qual estão indicados os valores de D para os quatro metais nessa temperatura. Aqui pode ser observado que o coeficiente de difusão do alumínio no silício ($3,6 \times 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s}$) é pelo menos oito ordens de grandeza (isto é, um fator de 10^8) menor que os valores para os outros três metais.

O alumínio é, de fato, empregado nas interconexões em alguns circuitos integrados; embora sua condutividade elétrica seja ligeiramente menor que os valores para prata, cobre e ouro, seu coeficiente de difusão extremamente baixo o torna o material apropriado para essa aplicação. Uma liga alumínio-cobre-silício (94,5 %p Al-4

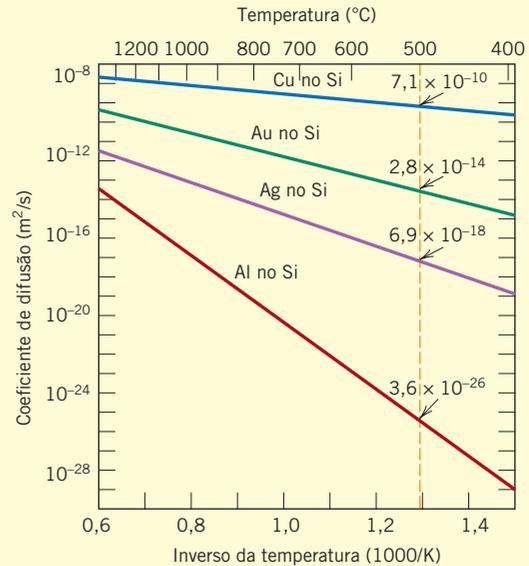


Figura 5.12 Curvas (linhas) do logaritmo de D em função de $1/T$ (K) para a difusão de cobre, ouro, prata e alumínio no silício. Também estão indicados os valores de D a 500°C.

%p Cu-1,5 %p Si) também é usada algumas vezes em interconexões; ela não somente se liga com facilidade à superfície do *chip*, mas também é mais resistente à corrosão que o alumínio puro.

Mais recentemente, também têm sido usadas interconexões de cobre. Entretanto, primeiro é necessário depositar uma camada muito fina de tântalo ou de nítreto de tântalo sob o cobre, a qual atua como uma barreira para deter a difusão do cobre no silício.

5.7 OUTROS CAMINHOS DE DIFUSÃO

A migração atômica também pode ocorrer ao longo de discordâncias, contornos de grão e superfícies externas. Esses são, às vezes, chamados de *percursos de difusão de “curto-circuito”*, uma vez que as taxas de difusão são muito maiores que aquelas para a difusão volumétrica. Entretanto, na maioria das situações, as contribuições da difusão de “curtos-circuitos” para o fluxo global da difusão são insignificantes, pois as áreas das seções transversais desses percursos são extremamente pequenas.

RESUMO

Introdução

- A difusão no estado sólido é um meio de transporte de massa que ocorre no interior de materiais sólidos segundo um movimento atômico em etapas.
- O termo *interdifusão* refere-se à migração de átomos de impureza; para os átomos hospedeiros, é empregado o termo *autodifusão*.

Mecanismos de Difusão

- Dois mecanismos são possíveis para a difusão: por lacunas e intersticial.
 - A *difusão por lacunas* ocorre através da troca de um átomo que está localizado em uma posição normal da rede com uma lacuna adjacente.
 - Na *difusão intersticial*, um átomo migra de uma posição intersticial para uma posição intersticial vazia adjacente.
- Para um dado metal hospedeiro, em geral as espécies atômicas intersticiais difundem-se mais rapidamente.

Primeira Lei de Fick

- O *fluxo difusional* é definido em termos da massa da espécie em difusão, da área de seção transversal e do tempo, de acordo com a Equação 5.1.
- O fluxo difusional é proporcional ao negativo do gradiente de concentração de acordo com a primeira Lei de Fick, Equação 5.2.
- O *perfil de concentrações* é representado como um gráfico da concentração em função da distância no interior do material sólido.
- O *gradiente de concentração* é a inclinação da curva do perfil de concentrações em algum ponto específico.
- A condição de difusão para a qual o fluxo é independente do tempo é conhecida como *regime estacionário*.
- A força motriz para a difusão em regime estacionário é o gradiente de concentração (dC/dx).

Segunda Lei de Fick — Difusão em Regime Não Estacionário

- Para a difusão em regime não estacionário existe um acúmulo ou consumo líquido do componente em difusão, e o fluxo é dependente do tempo.
- O equacionamento matemático para a difusão em regime não estacionário em uma única direção (x) (e quando o coeficiente de difusão é independente da concentração) é descrito pela segunda Lei de Fick, Equação 5.4b.
- Para uma condição de contorno na qual a composição na superfície é constante, a solução para a segunda Lei de Fick (Equação 5.4b) é a Equação 5.5, que envolve a função erro de Gauss (erf).

Fatores que Influenciam a Difusão

- A magnitude do coeficiente de difusão é um indicativo da taxa de movimentação dos átomos e depende tanto dos componentes hospedeiro e em difusão, quanto da temperatura.
- O coeficiente de difusão é uma função da temperatura, de acordo com a Equação 5.8.

Difusão em Materiais Semicondutores

- Os dois tratamentos térmicos que são usados para a difusão de impurezas no silício durante a fabricação de circuitos integrados são a pré-deposição e a redistribuição.
Durante a pré-deposição, os átomos de impureza são difundidos para o interior do silício, frequentemente a partir de uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida constante.
Na etapa de redistribuição, os átomos de impureza são transportados mais para o interior do silício, de forma a gerar uma distribuição de concentrações mais adequada, porém sem aumentar o teor global de impurezas.
- As interconexões de circuitos integrados são feitas normalmente em alumínio — em lugar de metais como cobre, prata e ouro, que possuem maiores condutividades elétricas — com base em considerações relacionadas com a difusão. Durante tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, os átomos metálicos das interconexões se difundem no silício; concentrações apreciáveis comprometerão o funcionamento do *chip*.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
5.1	$J = \frac{M}{At}$	Fluxo difusional	130
5.2	$J = -D \frac{dC}{dx}$	Primeira Lei de Fick	130
5.4b	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$	Segunda Lei de Fick	132
5.5	$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	Solução para a segunda Lei de Fick — para uma composição constante na superfície	133
5.8	$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$	Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura	136

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A	Área da seção transversal perpendicular à direção da difusão
C	Concentração do componente de difusão
C_0	Concentração inicial do componente de difusão antes do início do processo de difusão

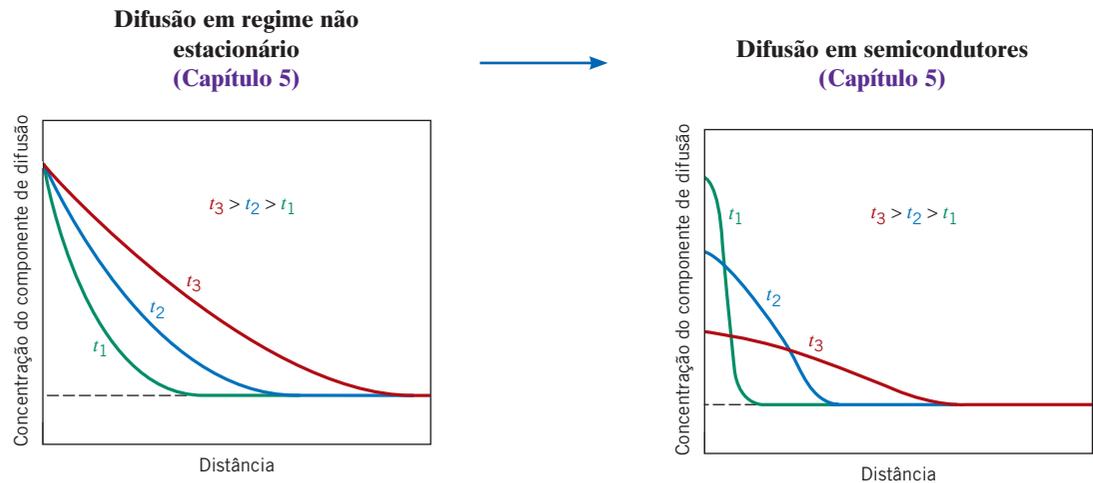
(continua)

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
C_s	Concentração superficial do componente de difusão
C_x	Concentração na posição x após um tempo de difusão t
D	Coefficiente de difusão
D_0	Constante independente da temperatura
M	Massa de material de difusão
Q_d	Energia de ativação para a difusão
R	Constante dos gases (8,31 J/mol·K)
t	Tempo decorrido no processo de difusão
x	Coordenada de posição (ou distância) medida na direção da difusão, normalmente a partir de uma superfície sólida

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

A difusão em materiais semicondutores foi discutida na Seção 5.6. Tanto para o tratamento de pré-deposição quanto para o de redistribuição, a difusão ocorre em regime não estacionário — e as soluções para a segunda Lei de Fick para ambos os casos foram fornecidas. A difusão em regime não estacionário e esses tratamentos são duas das etapas de processamento para o silício, como está observado no seguinte mapa de conceitos:

Semicondutores de Silício (Processamento)



$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

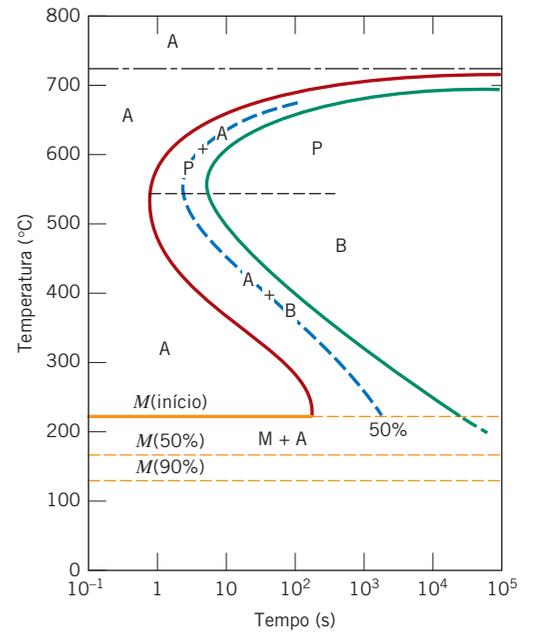
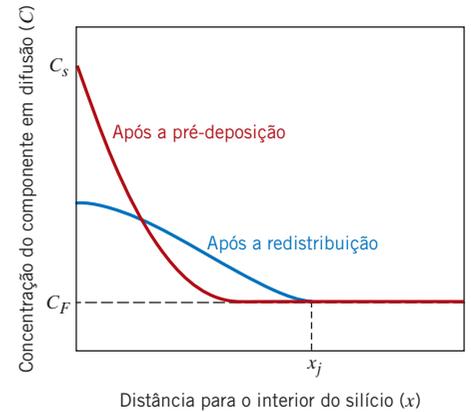
No projeto de tratamentos térmicos para serem usados para a introdução de impurezas nos semicondutores (isto é, na dopagem, Capítulo 18) e, ainda, na produção de ligas de aço (Capítulo 10), é essencial uma compreensão da dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (isto é, a Equação 5.8). Os seguintes mapas de conceitos ilustram as relações anteriores para esses dois materiais.

Semicondutores de Silício (Processamento)

Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (Capítulo 5)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

Difusão em semicondutores (dopagem com impurezas) (Capítulos 5 & 18)



Ligas Ferro-Carbono (Aços) (Processamento)

Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (Capítulo 5)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

Diagramas de transformação isotérmica (Capítulo 10)

Revenido (martensita revenida) (Capítulo 10)

martensita (TCC, monofásico) →
martensita revenida (fases α + Fe_3C)

Termos e Conceitos Importantes

autodifusão	difusão intersticial	interdifusão (difusão de impurezas)
carbonetação	difusão por lacunas	perfil de concentrações
coeficiente de difusão	energia de ativação	primeira Lei de Fick
difusão	fluxo difusional	segunda Lei de Fick
difusão em regime estacionário	força motriz	
difusão em regime não estacionário	gradiente de concentração	

REFERÊNCIAS

- Carlsaw, H. S., and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1980.
- Gale, W. F., and T. C. Totemeier (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 8th edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- Glicksman, M., *Diffusion in Solids*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, 2nd edition, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Introdução

- 5.1** Explique sucintamente a diferença entre *autodifusão* e *interdifusão*.
- 5.2** A autodifusão envolve o movimento de átomos que são todos de um mesmo tipo; portanto, ela não está sujeita à observação por meio de mudanças na composição, como acontece com a interdifusão. Sugira uma maneira pela qual a autodifusão possa ser monitorada.

Mecanismos de Difusão

- 5.3 (a)** Compare os mecanismos atômicos para as difusões *intersticial* e *por lacunas*.
- (b)** Cite duas razões pelas quais a difusão intersticial é normalmente mais rápida que a difusão por lacunas.
- 5.4** O carbono difunde-se no ferro via um mecanismo intersticial — para o ferro CFC, de um sítio octaédrico para um sítio adjacente. Na Seção 4.3 (Figura 4.3a), observamos que dois conjuntos gerais de coordenadas de pontos para esse sítio são $0\frac{1}{2}1$ e $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Especifique a família de direções cristalográficas na qual tem lugar essa difusão do carbono no ferro CFC.
- 5.5** O carbono difunde-se no ferro via um mecanismo intersticial — para o ferro CCC, de um sítio tetraédrico para um sítio adjacente. Na Seção 4.3 (Figura 4.3b), observamos que um conjunto geral de coordenadas de pontos para esse sítio são $1\frac{1}{2}\frac{1}{4}$. Especifique a família de direções cristalográficas na qual tem lugar essa difusão do carbono no ferro CCC.

Primeira Lei de Fick

- 5.6** Explique sucintamente o conceito de *regime estacionário* na medida em que este se aplica à difusão.
- 5.7 (a)** Explique sucintamente o conceito de uma *força motriz*.
- (b)** Qual é a força motriz para a difusão em regime estacionário?
- 5.8** A purificação do gás hidrogênio por difusão através de uma lâmina de paládio foi discutida na Seção 5.3.

- Calcule o número de quilogramas de hidrogênio que passa, por hora, através de uma lâmina de paládio com 6 mm de espessura, com uma área de $0,25\text{ m}^2$, a 600°C . Considere um coeficiente de difusão de $1,7 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$, que as respectivas concentrações de hidrogênio nos lados à alta e à baixa pressão da lâmina são de 2,0 e 0,4 kg de hidrogênio por metro cúbico de paládio, e que condições de regime estacionário foram atingidas.
- 5.9** Uma chapa de aço com 2,5 mm de espessura possui atmosferas de nitrogênio a 900°C em ambos os lados; permite-se que seja atingida uma condição de difusão em regime estacionário. O coeficiente de difusão do nitrogênio no aço a essa temperatura é de $1,85 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ e o fluxo difusional vale $1,0 \times 10^{-7}\text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$. Sabe-se ainda que a concentração de nitrogênio no aço na superfície à alta pressão é de $2\text{ kg}/\text{m}^3$. A que profundidade da chapa, a partir desse lado com pressão elevada, a concentração será de $0,5\text{ kg}/\text{m}^3$? Considere um perfil de concentrações linear.
- 5.10** Uma lâmina de ferro com estrutura cristalina CCC e 2 mm de espessura foi exposta a uma atmosfera gasosa carbonetante em um de seus lados e a uma atmosfera descarbonetante no outro lado, a 675°C . Após atingir o regime estacionário, o ferro foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente. As concentrações de carbono nas duas superfícies da lâmina foram determinadas como sendo de 0,015 e 0,0068 %p, respectivamente. Calcule o coeficiente de difusão se o fluxo difusional é de $7,36 \times 10^{-9}\text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$. *Sugestão:* Use a Equação 4.9 para converter as concentrações de porcentagem, em peso, em quilogramas de carbono por metro cúbico de ferro.
- 5.11** Quando o ferro α é submetido a uma atmosfera de gás nitrogênio, a concentração de nitrogênio no ferro, C_N (em porcentagem em peso) é uma função da pressão de nitrogênio, p_{N_2} (em MPa), e da temperatura absoluta (T), de acordo com a seguinte expressão

$$C_N = 4,90 \times 10^{-3} \sqrt{p_{N_2}} \exp\left(-\frac{37.600\text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.14)$$

Além disso, os valores de D_0 e Q_d para esse sistema de difusão são de $5,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e 77.000 J/mol , respectivamente. Considere uma membrana delgada de ferro com 1,5 mm de espessura, que esteja a 300°C . Calcule o fluxo difusional através dessa membrana se a pressão do nitrogênio em um dos lados da membrana é de 0,10 MPa (0,99 atm) e no outro é de 5,0 MPa (49,3 atm).

Segunda Lei de Fick – Difusão em Regime Não Estacionário

5.12 Demonstre que

$$C_x = \frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

também é uma solução para a Equação 5.4b. O parâmetro B é uma constante, sendo independente tanto de x quanto de t . *Sugestão:* A partir da Equação 5.4b, demonstre que

$$\frac{\partial \left[\frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \right]}{\partial t}$$

é igual a

$$D \left\{ \frac{\partial^2 \left[\frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \right]}{\partial x^2} \right\}$$

5.13 Determine o tempo de carbonetação necessário para atingir uma concentração de carbono de 0,30 %p a 4 mm da superfície de uma liga ferro-carbono contendo inicialmente 0,10 %p C. A concentração na superfície deve ser mantida em 0,90 %p C, e o tratamento deve ser conduzido a 1100°C . Considere os dados de difusão para o Fe γ na Tabela 5.2.

5.14 Uma liga ferro-carbono com estrutura cristalina CFC contendo inicialmente 0,55 %p C está exposta a uma atmosfera rica em oxigênio e virtualmente isenta de carbono a 1325 K (1052°C). Sob essas circunstâncias, o carbono se difunde da liga e reage na superfície com o oxigênio da atmosfera — isto é, a concentração de carbono na posição da superfície é mantida essencialmente em 0 %p C. (Esse processo de esgotamento do carbono é conhecido como *descarbonetação*.) Em qual posição a concentração de carbono será de 0,25 %p após 10 horas de tratamento? O valor de D a 1325 K é de $3,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

5.15 O nitrogênio de uma fase gasosa deve difundir-se no ferro puro a 675°C . Se a concentração na superfície for mantida em 0,2 %p N, qual será a concentração a 2 mm da superfície após 25 horas? O coeficiente de difusão para o nitrogênio no ferro a 675°C é de $2,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

5.16 Considere um par de difusão composto por dois sólidos semi-infinitos do mesmo metal e que cada lado do par de difusão possui uma concentração diferente do mesmo elemento de impureza; além disso, considere que cada nível de impureza seja constante em todo o seu lado do par de difusão. Para essa situação, a solução da segunda Lei de Fick (assumindo que o coeficiente de difusão para a impureza seja independente da concentração) é a seguinte:

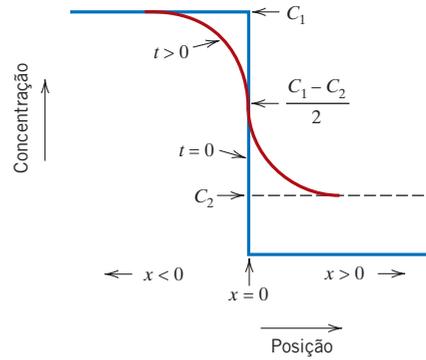


Figura 5.13 Perfil esquemático de concentrações na vizinhança da interface (localizada em $x = 0$) entre duas ligas metálicas semi-infinitas (isto é, $t = 0$) e após o tratamento térmico (isto é, $t > 0$). O metal de base para cada liga é o mesmo; as concentrações de um dado elemento de impureza são diferentes — C_1 e C_2 representam esses valores de concentração em $t = 0$.

$$C_x = C_2 + \left(\frac{C_1 - C_2}{2} \right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5.15)$$

O perfil de difusão esquemático na Figura 5.13 mostra esses parâmetros de concentração, assim como os perfis de concentrações nos tempos $t = 0$ e $t > 0$. Por favor, observe que em $t = 0$ a posição $x = 0$ é tomada como a interface inicial do par de difusão, enquanto C_1 é a concentração de impurezas para $x < 0$, e C_2 é o teor de impurezas para $x > 0$.

Considere um par de difusão composto por níquel puro e uma liga 55 %p Ni-45 %p Cu (semelhante ao par mostrado na Figura 5.1). Determine o tempo que esse par de difusão deve ser aquecido a 1000°C (1273 K) para que a composição seja de 56,5 %p Ni a uma distância de 15 μm para o interior da liga Ni-Cu em referência à interface original. Os valores correspondentes à constante pré-exponencial e para a energia de ativação para esse sistema de difusão são de $2,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 252.000 J/mol , respectivamente.

5.17 Considere um par de difusão composto por duas ligas cobalto-ferro; uma possui uma composição de 75 %p Co-25 %p Fe; a composição da outra liga é 50 %p Co-50 %p Fe. Se esse par for aquecido a uma temperatura de 800°C (1073 K) durante 20.000 s, determine a que distância da interface original para dentro da liga com 50 %p Co-50 %p Fe a composição terá aumentado para 52 %p Co-48 %p Fe. Para o coeficiente de difusão, considere os valores de $6,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e 247.000 J/mol , respectivamente, para a constante pré-exponencial e a energia de ativação.

5.18 Considere um par de difusão entre a prata e uma liga de ouro que contém 10 %p de prata. Esse par é tratado termicamente a uma temperatura elevada e foi determinado que após 850 s a concentração de prata tinha aumentado para 12 %p a 10 μm da interface para dentro da liga Ag-Au. Considerando valores para a constante pré-exponencial e a energia de ativação de $7,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e 168.000 J/mol , respectivamente, calcule a temperatura desse tratamento térmico. (*Nota:* A Figura 5.13 e a Equação 5.15 podem ser úteis.)

5.19 Para uma liga de aço, foi determinado que um tratamento térmico de carbonetação com duração de 15 horas elevará a concentração de carbono para 0,35 %p em um ponto a 2,0 mm da superfície. Estime o tempo necessário para atingir a mesma concentração em uma posição a 6,0 mm da superfície para um aço idêntico e à mesma temperatura de carbonetação.

Fatores que Influenciam a Difusão

5.20 Cite os valores dos coeficientes de difusão para a interdifusão do carbono tanto no ferro α (CCC) quanto no ferro γ (CFC) a 900°C. Qual valor é maior? Explique por que isso acontece.

5.21 Usando os dados na Tabela 5.2, calcule o valor de D para a difusão do magnésio no alumínio a 400°C.

5.22 Usando os dados na Tabela 5.2, calcule o valor de D para a difusão do nitrogênio no ferro CFC a 950°C.

5.23 Em qual temperatura o coeficiente de difusão para a difusão do zinco no cobre tem um valor de $2,6 \times 10^{-16}$ m²/s? Use os dados de difusão na Tabela 5.2.

5.24 Em qual temperatura o coeficiente de difusão para a difusão do níquel no cobre tem um valor de $4,0 \times 10^{-17}$ m²/s? Use os dados de difusão na Tabela 5.2.

5.25 A constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do cromo no níquel são de $1,1 \times 10^{-4}$ m²/s e 272.000 J/mol, respectivamente. Em qual temperatura o coeficiente de difusão irá possuir um valor de $1,2 \times 10^{-14}$ m²/s?

5.26 A energia de ativação para a difusão do cobre na prata é de 193.000 J/mol. Calcule o coeficiente de difusão a 1200 K (927°C), dado que o valor de D a 1000 K (727°C) é de $1,0 \times 10^{-14}$ m²/s.

5.27 Os coeficientes de difusão para o níquel no ferro são dados para duas temperaturas, conforme a seguir:

$T(K)$	$D(m^2/s)$
1473	$2,2 \times 10^{-15}$
1673	$4,8 \times 10^{-14}$

(a) Determine os valores de D_0 e da energia de ativação Q_d .

(b) Qual é a magnitude de D a 1300°C (1573 K)?

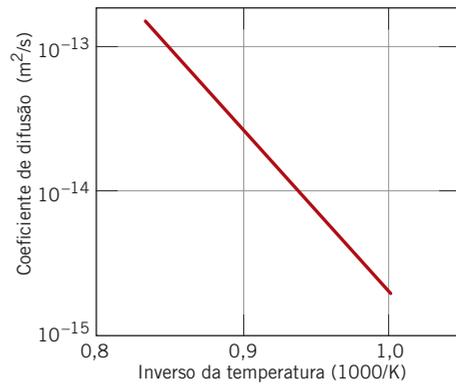
5.28 Os coeficientes de difusão para o carbono no níquel são dados para duas temperaturas, conforme a seguir:

$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
600	$5,5 \times 10^{-14}$
700	$3,9 \times 10^{-13}$

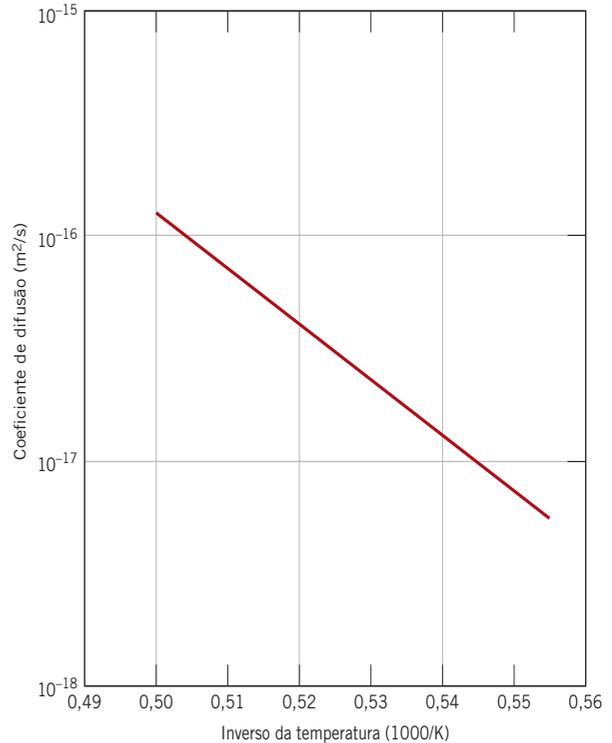
(a) Determine os valores de D_0 e Q_d .

(b) Qual é a magnitude de D a 850°C?

5.29 A figura a seguir mostra um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do ouro na prata. Determine o cálculo dos valores para a energia de ativação e para a constante pré-exponencial.



5.30 A figura a seguir mostra um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do vanádio no molibdênio. Determine os valores para a energia de ativação e para a constante pré-exponencial.



5.31 A partir da Figura 5.12, calcule a energia de ativação para a difusão

(a) do cobre no silício e

(b) do alumínio no silício

(c) Como esses valores se comparam?

5.32 O carbono se difunde através de uma placa de aço com 10 mm de espessura. As concentrações de carbono nas duas faces são de 0,85 e 0,40 kg C/cm³ Fe, as quais são mantidas constantes. Se a constante pré-exponencial e a energia de ativação são de $5,0 \times 10^{-7}$ m²/s e 77.000 J/mol, respectivamente, calcule a temperatura na qual o fluxo difusional é de $6,3 \times 10^{-10}$ kg/m²·s.

5.33 O fluxo difusional em regime estacionário através de uma placa metálica é de $7,8 \times 10^{-8}$ kg/m²·s em uma temperatura de 1200°C (1473 K), enquanto o gradiente

de concentração é de -500 kg/m^4 . Calcule o fluxo difusional a 1000°C (1273 K) para o mesmo gradiente de concentração, considerando uma energia de ativação para a difusão de 145.000 J/mol .

- 5.34** Em aproximadamente qual temperatura uma amostra de ferro γ teria que ser carbonetada durante 4 horas para produzir o mesmo resultado de difusão que é obtido em uma carbonetação a 1000°C durante 12 horas?
- 5.35 (a)** Calcule o coeficiente de difusão para o magnésio no alumínio a 450°C .
- (b)** Qual é o tempo exigido a 550°C para produzir o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração em um ponto específico) ao obtido após 15 horas a 450°C ?
- 5.36** Um par de difusão cobre-níquel semelhante ao mostrado na Figura 5.1a é confeccionado. Após um tratamento térmico durante 500 horas a 1000°C (1273 K), a concentração de Ni é de 3,0 %p em uma posição a 1,0 mm no interior do cobre. A qual temperatura o par de difusão deve ser aquecido para produzir essa mesma concentração (isto é, 3,0 %p Ni) em uma posição a 2,0 mm após 500 horas? A constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do Ni no Cu são de $1,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 230.000 J/mol , respectivamente.
- 5.37** Um par de difusão semelhante ao mostrado na Figura 5.1a é preparado utilizando-se dois metais hipotéticos A e B. Após um tratamento térmico durante 20 horas a 800°C (e o subsequente resfriamento até a temperatura ambiente), a concentração de B em A é de 2,5 %p em uma posição 5,0 mm no interior do metal A. Se outro tratamento térmico for conduzido em um par de difusão idêntico, porém a 1000°C durante 20 horas, em qual posição a composição será de 2,5 %p B? Assuma que a constante pré-exponencial e a energia de ativação para o coeficiente de difusão sejam iguais a $1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 125.000 J/mol , respectivamente.
- 5.38** Considere a difusão de algum metal hipotético Y para o interior de outro metal hipotético Z a 950°C ; após 10 horas, a concentração na posição a 0,5 mm (no metal Z) é de 2,0 %p Y. Em qual posição a concentração também será de 2,0 %p Y após 17,5 h de um tratamento térmico novamente a 950°C ? Considere os valores de $4,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 180.000 J/mol , respectivamente, para a constante pré-exponencial e a energia de ativação desse sistema difusional.
- 5.39** Um par de difusão semelhante ao mostrado na Figura 5.1a é preparado utilizando dois metais hipotéticos R e S. Após um tratamento térmico durante 2,5 h a 750°C , a concentração de R é de 4 %a em uma posição 4,0 mm no interior de S. Outro tratamento térmico é conduzido em um par de difusão idêntico, porém a 900°C , e o tempo necessário para produzir esse mesmo resultado de difusão (qual seja, 4 %a R na posição a 4 mm para o interior de S) é de 0,4 hora. Sabe-se que o coeficiente de difusão a 750°C é de $2,6 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Assim, determine a energia de ativação para a difusão de R em S.
- 5.40** A superfície externa de uma engrenagem de aço deve ser endurecida pelo aumento do seu teor de carbono. O carbono deverá ser suprido a partir de uma atmosfera externa rica em carbono, a qual será mantida em uma temperatura elevada. Um tratamento térmico de difusão a 600°C (873 K) durante 100 minutos aumenta a concentração de carbono para 0,75 %p em uma posição

localizada 0,5 mm abaixo da superfície. Estime o tempo de difusão necessário a 900°C (1173 K) para atingir essa mesma concentração de carbono também em uma posição 0,5 mm abaixo da superfície. Assuma que o teor de carbono na superfície seja o mesmo em ambos os tratamentos térmicos, e que esse teor seja mantido constante. Use os dados de difusão na Tabela 5.2 para a difusão do C no ferro α .

- 5.41** Uma liga ferro-carbono com estrutura cristalina CFC contendo inicialmente 0,10 %p C é carbonetada em uma temperatura elevada e sob uma atmosfera na qual a concentração de carbono na superfície é mantida em 1,10 %p. Se após 48 horas a concentração de carbono em uma posição 3,5 mm abaixo da superfície é de 0,30 %p, determine a temperatura na qual o tratamento foi conduzido.

Difusão em Materiais Semicondutores

- 5.42** Para o tratamento térmico de pré-deposição de um dispositivo semicondutor, átomos de gálio devem difundir para o interior do silício a uma temperatura de 1150°C durante 2,5 h. Se a concentração de Ga necessária em uma posição 2 μm abaixo da superfície é de 8×10^{23} átomos/ m^3 , calcule a concentração de Ga na superfície que é exigida. Considere o seguinte:
- (i)** A concentração na superfície permanece constante.
- (ii)** A concentração de fundo é de 2×10^{19} átomos Ga/ m^3 .
- (iii)** Os valores para a constante pré-exponencial e a energia de ativação são de $3,74 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e 3,39 eV/átomo, respectivamente.
- 5.43** Átomos de antimônio devem ser difundidos para o interior de uma pastilha de silício usando tratamentos térmicos tanto de pré-deposição quanto de redistribuição; sabe-se que a concentração de fundo de Sb nesse material à base de silício é de 2×10^{20} átomos/ m^3 . O tratamento de pré-deposição deve ser conduzido a 900°C durante 1 hora; a concentração de Sb na superfície deve ser mantida em um nível constante de $8,0 \times 10^{25}$ átomos/ m^3 . A difusão de redistribuição será conduzida a 1200°C durante um período de 1,75 h. Para a difusão do Sb no Si, os valores de Q_d e D_0 são de 3,65 eV/átomo e $2,14 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.
- (a)** Calcule o valor de Q_0 .
- (b)** Determine o valor de x_j para o tratamento de difusão de redistribuição.
- (c)** Para o tratamento de redistribuição, calcule, ainda, a posição x na qual a concentração de átomos Sb é de 5×10^{23} átomos/ m^3 .
- 5.44** Átomos de índio devem ser difundidos para o interior de uma pastilha de silício utilizando tratamentos térmicos tanto de pré-deposição quanto de redistribuição. Sabe-se que a concentração de fundo de In, nesse material à base de silício, é de 2×10^{20} átomos/ m^3 . O tratamento de difusão de redistribuição deve ser conduzido a 1175°C durante um período de 2,0 h, o que dá uma profundidade de junção x_j de 2,35 μm . Calcule o tempo da difusão de pré-deposição a 925°C se a concentração na superfície for mantida sob um nível constante de $2,5 \times 10^{26}$ átomos/ m^3 . Para a difusão do In no Si, os valores de Q_d e D_0 são de 3,63 eV/átomo e $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.

Problemas com Planilha Eletrônica

5.1PE Para uma situação de difusão em regime não estacionário (composição na superfície constante) na qual as composições na superfície e inicial são fornecidas, assim como o valor do coeficiente de difusão, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário determinar o tempo de difusão necessário para atingir uma dada composição em alguma distância especificada a partir da superfície do sólido.

5.2PE Para uma situação de difusão em regime não estacionário (composição na superfície constante) na qual as composições na superfície e inicial são fornecidas, assim como o valor do coeficiente de difusão, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário determinar a distância a partir da superfície na qual será atingida alguma composição especificada para algum tempo de difusão especificado.

5.3PE Para uma situação de difusão em regime não estacionário (composição na superfície constante) na qual as composições na superfície e inicial são fornecidas, assim como o valor do coeficiente de difusão, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário determinar a composição em alguma distância especificada a partir da superfície para algum tempo de difusão especificado.

5.4PE Dado um conjunto de pelo menos dois valores do coeficiente de difusão e suas temperaturas correspondentes, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário calcular o seguinte:

- (a) a energia de ativação e
- (b) a constante pré-exponencial.

PROBLEMAS DE PROJETO

Primeira Lei de Fick

5.P1 Deseja-se enriquecer a pressão parcial de hidrogênio em uma mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio para a qual as pressões parciais de ambos os gases são de 0,1013 MPa (1 atm). Foi proposto realizar esse enriquecimento pela passagem de ambos os gases através de uma lâmina fina de algum metal em uma temperatura elevada. Na medida em que o hidrogênio se difunde através da lâmina a uma taxa mais alta que o nitrogênio, a pressão parcial do hidrogênio será maior no lado de saída da lâmina. O projeto pede pressões parciais de 0,051 MPa (0,5 atm) e 0,01013 MPa (0,1 atm), respectivamente, para o hidrogênio e o nitrogênio. As concentrações de hidrogênio e de nitrogênio (C_H e C_N , em mol/m³) nesse metal são funções das pressões parciais dos gases (p_{H_2} e p_{N_2} , em MPa) e da temperatura absoluta, e são dadas pelas seguintes expressões:

$$C_H = 2,5 \times 10^3 \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{27.800 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.16a)$$

$$C_N = 2,75 \times 10^3 \sqrt{p_{N_2}} \exp\left(-\frac{37.600 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.16b)$$

Além disso, os coeficientes de difusão para a difusão desses gases nesse metal são funções da temperatura absoluta de acordo com as expressões:

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 1,4 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{13.400 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.17a)$$

$$D_N(\text{m}^2/\text{s}) = 3,0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{76.150 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.17b)$$

É possível purificar o gás hidrogênio dessa maneira? Se isso for possível, especifique uma temperatura na qual o processo pode ser realizado, assim como a espessura da lâmina metálica que seria necessária. Se tal procedimento não for possível, explique a razão ou as razões para tal.

5.P2 Uma mistura gasosa contém dois componentes diatômicos A e B (A_2 e B_2) para os quais as pressões parciais são de 0,1013 MPa (1 atm). Essa mistura deve ser enriquecida na pressão parcial do componente A pela passagem de ambos os gases através de uma lâmina fina de algum metal em uma temperatura elevada. A mistura enriquecida resultante deve possuir uma pressão parcial de 0,051 MPa (0,5 atm) para o gás A e 0,0203 MPa (0,2 atm) para o gás B. As concentrações de A e de B (C_A e C_B , em mol/m³) são funções das pressões parciais dos gases (p_{A_2} e p_{B_2} , em MPa) e da temperatura absoluta, de acordo com as seguintes expressões:

$$C_A = 1,5 \times 10^3 \sqrt{p_{A_2}} \exp\left(-\frac{20.000 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.18a)$$

$$C_B = 2,0 \times 10^3 \sqrt{p_{B_2}} \exp\left(-\frac{27.000 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.18b)$$

Além disso, os coeficientes de difusão para a difusão desses gases no metal são funções da temperatura absoluta, de acordo com as expressões:

$$D_A(\text{m}^2/\text{s}) = 5,0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{13.000 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.19a)$$

$$D_B(\text{m}^2/\text{s}) = 3,0 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{21.000 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (5.19b)$$

É possível purificar o gás A desse modo? Se isso for possível, especifique uma temperatura na qual o processo possa ser realizado, assim como a espessura da lâmina metálica que seria necessária. Se esse procedimento não for possível, explique a razão ou as razões para tal.

Segunda Lei de Fick – Difusão em Regime Não Estacionário

5.P3 A resistência ao desgaste de um eixo de aço deve ser aumentada pelo endurecimento da sua superfície. Isso deve ser realizado pelo aumento do teor de nitrogênio na camada superficial mais externa, como resultado da difusão de nitrogênio no aço. O nitrogênio deve ser fornecido a partir de um gás externo rico em nitrogênio, a uma temperatura elevada e constante. O teor inicial de nitrogênio no aço é de 0,0025 %p, enquanto a concentração na superfície deve ser mantida em 0,45 %p. Para que esse tratamento seja efetivo, um teor de nitrogênio de 0,12 %p deve ser estabelecido em uma posição 0,45 mm abaixo da superfície. Especifique tratamentos térmicos

apropriados em termos da temperatura e do tempo, para temperaturas entre 475°C e 625°C. Ao longo dessa faixa de temperaturas, a constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do nitrogênio no ferro são de $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e 77.000 J/mol, respectivamente.

- 5.P4** A resistência ao desgaste de uma engrenagem de aço deve ser aumentada pelo endurecimento da sua superfície, como foi descrito no Exemplo de Projeto 5.1. Contudo, nesse caso, o teor inicial de carbono no aço é de 0,15 %p, e deve ser estabelecido um teor de carbono de 0,75 %p em uma posição 0,65 mm abaixo da superfície. Adicionalmente, a concentração na superfície deve ser mantida constante, mas pode ser variada entre 1,2 e 1,4 %p C. Especifique um tratamento térmico apropriado em termos da concentração de carbono na superfície e do tempo, e para uma temperatura entre 1000°C e 1200°C.

Difusão em Materiais Semicondutores

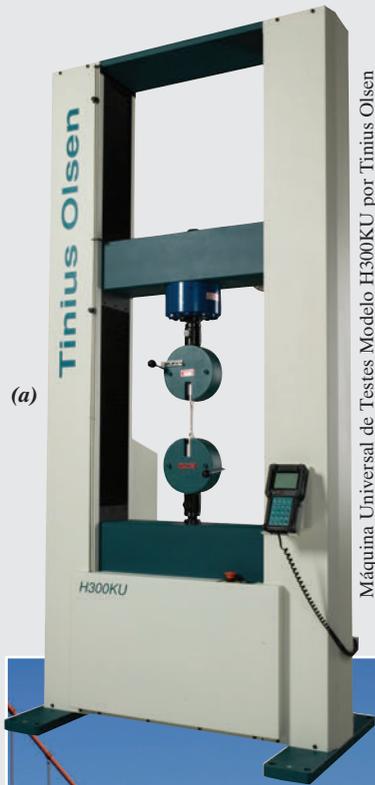
- 5.P5** Um projeto de circuito integrado pede a difusão do alumínio para o interior de pastilhas de silício. A concentração de fundo do Al no Si é de $1,75 \times 10^{19} \text{ átomos}/\text{m}^3$.

O tratamento térmico de pré-deposição deve ser conduzido a 975°C durante 1,25 h, com uma concentração constante na superfície de $4 \times 10^{26} \text{ átomos de Al}/\text{m}^3$. Para uma temperatura de tratamento de redistribuição de 1050°C, determine o tempo de difusão necessário para uma profundidade de junção de 1,75 μm . Para esse sistema, os valores de Q_d e D_0 são de 3,41 eV/átomo e $1,38 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.

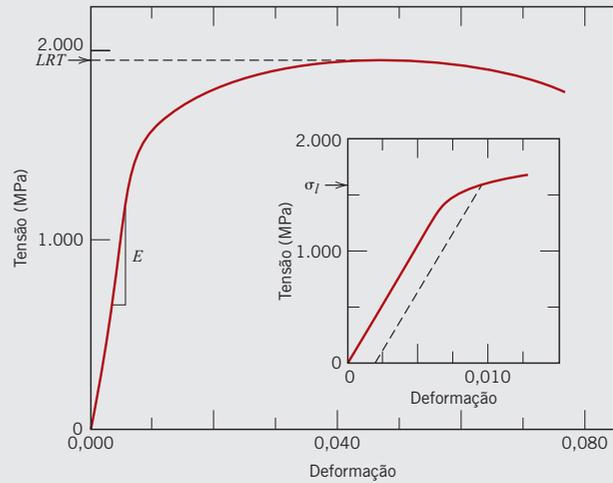
PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 5.1FE** Átomos de qual, entre os seguintes elementos, irão difundir mais rapidamente no ferro?
(A) Mo (B) C (C) Cr (D) W
- 5.2FE** Calcule o coeficiente de difusão para o cobre no alumínio a 600°C. Os valores para a constante pré-exponencial e a energia de ativação para esse sistema são de $6,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e 136.000 J/mol, respectivamente.
(A) $5,7 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ (C) $4,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
(B) $9,4 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ (D) $3,9 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$

Capítulo 6 Propriedades Mecânicas dos Metais



(a)



(b)

A figura (a) mostra um aparelho que mede as propriedades mecânicas dos metais usando a aplicação de forças de tração (Seções 6.3, 6.5 e 6.6). A figura (b) é um gráfico que foi gerado a partir de um ensaio de tração realizado em um aparelho como esse em uma amostra de aço. Os dados marcados são a tensão (eixo vertical – uma medida da força que é aplicada), tendo em vista a deformação (eixo

horizontal – relacionada com o grau de alongamento da amostra). As propriedades mecânicas do módulo de elasticidade (rigidez, E), a resistência ao escoamento (σ_l) e o limite de resistência à tração (LRT) são determinados, conforme está apresentado no gráfico da figura (b).

Uma ponte suspensa está mostrada na figura (c). O peso do pavimento da ponte e dos automóveis impõe forças de tração sobre os cabos de suspensão verticais. Essas forças são, por sua vez, transferidas para o cabo de suspensão principal, que adquire uma forma mais ou menos parabólica. A(s) liga(s) metálica(s) a partir da(s) qual(is) esses cabos são fabricados deve(m) atender a certos critérios de rigidez e resistência. A rigidez e a resistência da(s) liga(s) podem ser avaliadas com base em ensaios realizados usando aparelhos de ensaio de tração (e os gráficos tensão-deformação resultantes) semelhantes aos que estão mostrados.



© Mr. Focus/Stockphoto

POR QUE ESTUDAR *As Propriedades Mecânicas dos Metais?*

É atribuição dos engenheiros compreender como as várias propriedades mecânicas são medidas e o que essas propriedades representam; elas podem ser necessárias para o projeto de estruturas/componentes que utilizam materiais

predeterminados, a fim de evitar que ocorram níveis inaceitáveis de deformação e/ou falhas. Demonstramos esse procedimento em relação ao projeto de um dispositivo para ensaios de tração no Exemplo de Projeto 6.1.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Definir tensão de engenharia e deformação de engenharia.
2. Formular a Lei de Hooke e observar as condições sob as quais ela é válida.
3. Definir o coeficiente de Poisson.
4. Dado um diagrama tensão-deformação de engenharia, determinar (a) o módulo de elasticidade, (b) a resistência ao escoamento (na pré-deformação de 0,002) e (c) o limite de resistência à tração e (d) estimar o alongamento percentual.
5. Para a deformação por tração de um corpo de prova cilíndrico dúctil, descrever as mudanças no perfil do corpo de prova até ele atingir seu ponto de fratura.
6. Calcular a ductilidade em termos tanto do alongamento percentual quanto da redução percentual na área para um material que é carregado em tração até a fratura.
7. Apresentar definições sucintas e as unidades para o módulo de resiliência e a tenacidade (estática).
8. Calcular os valores da tensão verdadeira e da deformação verdadeira para um corpo de prova carregado em tração. A carga aplicada, as dimensões instantâneas da seção transversal, assim como os comprimentos original e instantâneo, são fornecidos.
9. Citar as duas técnicas mais comuns de ensaios de dureza; observar duas diferenças entre elas.
10. (a) Citar e descrever sucintamente as duas técnicas diferentes para ensaios de microdureza por indentação, e (b) citar casos para os quais essas técnicas são geralmente utilizadas.
11. Calcular a tensão de trabalho para um material dúctil.

6.1 INTRODUÇÃO

Muitos materiais, ao serem utilizados, são submetidos a forças ou cargas; alguns exemplos incluem a liga de alumínio, a partir da qual a asa de um avião é construída, e o aço no eixo de um automóvel. Em tais situações, é necessário conhecer as características do material e projetar o membro a partir do qual ele é feito de maneira que qualquer deformação resultante não seja excessiva e não cause fratura. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. Propriedades mecânicas importantes para o projeto são rigidez, resistência, dureza, ductilidade e tenacidade.

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela realização de experimentos de laboratório cuidadosamente planejados, que reproduzem, da forma mais fiel possível, as condições de serviço. Entre os fatores a serem considerados, incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, assim como as condições ambientais. A carga pode ser de tração, de compressão ou de cisalhamento, e sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou pode variar continuamente. O tempo de aplicação pode ser de apenas uma fração de segundo ou pode se estender ao longo de um período de muitos anos. A temperatura de trabalho também pode ser um fator importante.

As propriedades mecânicas são objeto de atenção de diversos grupos (como produtores e consumidores de materiais, organizações de pesquisa, agências governamentais), os quais possuem diferentes interesses. Consequentemente, é imperativo que exista alguma consistência na maneira como são conduzidos os testes e como são interpretados seus resultados. Essa consistência é conseguida com o emprego de técnicas de ensaio padronizadas. O estabelecimento e a publicação dessas normas de padronização são coordenados, com frequência, por sociedades profissionais. Nos Estados Unidos, a organização mais ativa é a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM — American Society for Testing and Materials). Seu *Annual Book of ASTM Standards* (Anuário de Padrões da ASTM) (<http://www.astm.org>) compreende numerosos volumes, que são lançados e atualizados anualmente; um grande número dessas normas está relacionado com técnicas para ensaios mecânicos. Várias dessas normas são citadas como notas de rodapé neste e em capítulos subsequentes.

O papel dos engenheiros de estruturas é determinar as tensões e as distribuições de tensões em elementos estruturais submetidos a cargas bem definidas. Isso pode ser conseguido por técnicas experimentais de ensaio e/ou por análises teóricas e matemáticas de tensões. Esses tópicos são tratados em livros tradicionais sobre análise de tensões e resistência de materiais.

Os engenheiros de materiais e os engenheiros metalúrgicos, por outro lado, estão preocupados com a produção e a fabricação de materiais para atender às exigências de serviço previstas por essas análises de tensão. Isso envolve necessariamente o entendimento das relações entre a microestrutura (isto é, as características internas) dos materiais e suas propriedades mecânicas.

Com frequência, os materiais são selecionados para aplicações estruturais, pois têm combinações desejáveis de características mecânicas. A presente discussão está restrita principalmente ao comportamento mecânico dos metais; os polímeros e as cerâmicas serão tratados separadamente, uma vez que esses materiais são, em muitos aspectos, mecanicamente diferentes dos metais. Este capítulo discute o comportamento tensão-deformação dos metais e as propriedades mecânicas relacionadas, e também examina outras características mecânicas importantes. As discussões dos aspectos microscópicos dos mecanismos de deformação e dos métodos para aumentar a resistência e regular o comportamento mecânico dos metais serão postergadas para outros capítulos.

6.2 CONCEITOS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO

Se uma carga é estática ou se varia de uma maneira relativamente lenta ao longo do tempo e está sendo aplicada uniformemente sobre uma seção transversal ou sobre a superfície de um elemento, o comportamento mecânico pode ser averiguado por um simples ensaio tensão-deformação. Tais ensaios são mais comumente conduzidos para os metais a temperatura ambiente. Existem três maneiras principais pelas quais uma carga pode ser aplicada: tração, compressão e cisalhamento (*a*, *b* e *c* da Figura 6.1). Na prática da engenharia, muitas cargas são de torção, em vez de serem puramente cisalhantes; esse tipo de carregamento está ilustrado na Figura 6.1*d*.

Ensaio de Tração¹

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é conduzido por *tração*. Como será visto, o ensaio de tração pode ser empregado para caracterizar várias propriedades mecânicas dos materiais que são importantes para projetos. Uma amostra é deformada, geralmente até sua fratura, por uma carga de tração que é aumentada gradativamente e é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo de um corpo de prova. Um corpo de prova de tração padrão está representado na Figura 6.2. Normalmente, a seção transversal é circular, mas também são utilizados corpos de provas com seção retangular. Essa configuração de corpo de prova, com a forma de um “osso de cachorro”, foi escolhida porque, durante os ensaios, a deformação fica confinada à região central mais estreita (que possui uma seção transversal uniforme ao longo do seu comprimento) e, ainda, para reduzir a probabilidade de fratura nas extremidades do corpo de prova. O diâmetro-padrão é de aproximadamente 12,8 mm (0,5 in), enquanto o comprimento da seção reduzida deve ser o equivalente a pelo menos quatro vezes esse diâmetro; o comprimento de 60 mm (2 1/4 in) é comum. O comprimento útil é aplicado nos cálculos da ductilidade, como discutido na Seção 6.6; o valor-padrão é de 50 mm (2,0 in). O corpo de prova é preso por suas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de testes (Figura 6.3). A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova em uma taxa constante, ao mesmo tempo que mede contínua e simultaneamente a carga instantânea que está sendo aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes (usando um extensômetro). Tipicamente, um ensaio tensão-deformação leva vários minutos para ser realizado e é destrutivo; isto é, a amostra testada é deformada permanentemente e, com frequência, fraturada. [A fotografia (*a*) na abertura deste capítulo mostra um aparelho de ensaios de tração moderno.]

O resultado de um ensaio de tração desse tipo é registrado (geralmente em um computador) como carga ou força em função do alongamento. Essas características carga-deformação são dependentes do tamanho do corpo de prova. Por exemplo, serão necessárias duas vezes a carga para produzir um mesmo alongamento se a área da seção transversal do corpo de prova for dobrada. Para minimizar esses fatores geométricos, a carga e o alongamento são normalizados, respectivamente, aos parâmetros de **tensão de engenharia** e **deformação de engenharia**. A tensão de engenharia σ é definida pela relação

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6.1)$$

na qual F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção transversal do corpo de prova, em unidades de newtons (N) ou libras-força (lb_f), e A_0 é a área da seção transversal original antes da aplicação de qualquer carga (em m^2 ou in^2). As unidades para a tensão de engenharia

tensão de engenharia
deformação de
engenharia

Definição da tensão
de engenharia (para
tração e compressão)

¹Normas ASTM E8 e E8M, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials” (Métodos-Padrões de Ensaio para Testes de Tração em Materiais Metálicos).

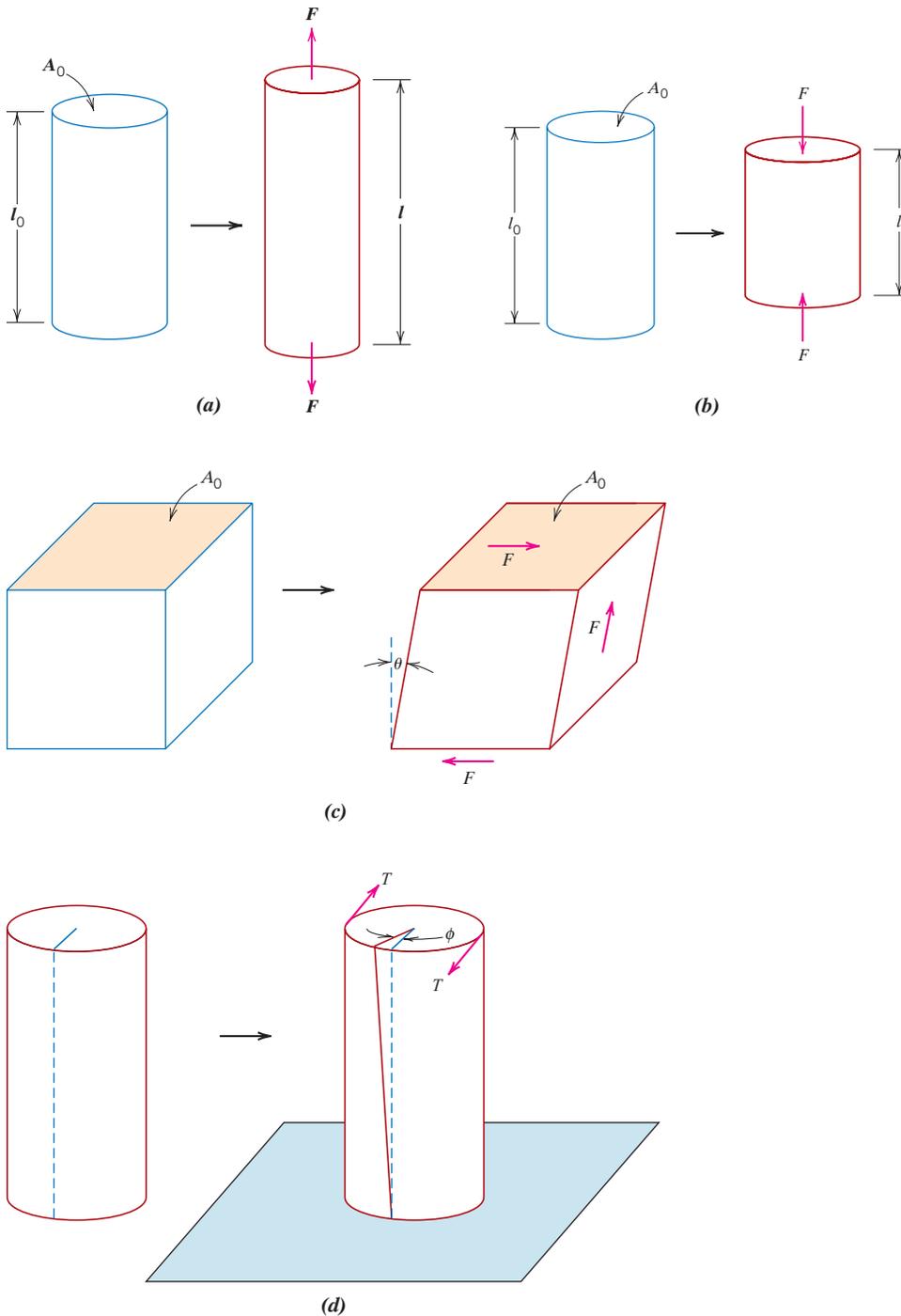


Figura 6.1

(a) Ilustração esquemática de como uma carga de tração produz um alongamento e uma deformação linear positiva. As linhas tracejadas representam a forma antes da deformação; as linhas contínuas, após a deformação. (b) Ilustração esquemática de como uma carga de compressão produz uma contração e uma deformação linear negativa. (c) Representação esquemática da deformação cisalhante γ , em que $\gamma = \tan \theta$. (d) Representação esquemática da deformação torcional (isto é, com ângulo de torção ϕ) produzida pela aplicação de um torque T .

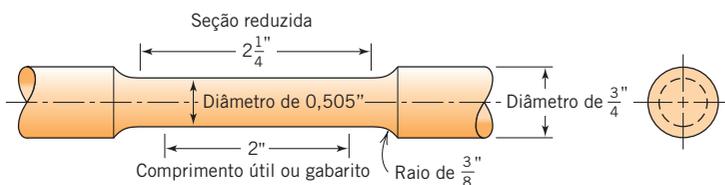
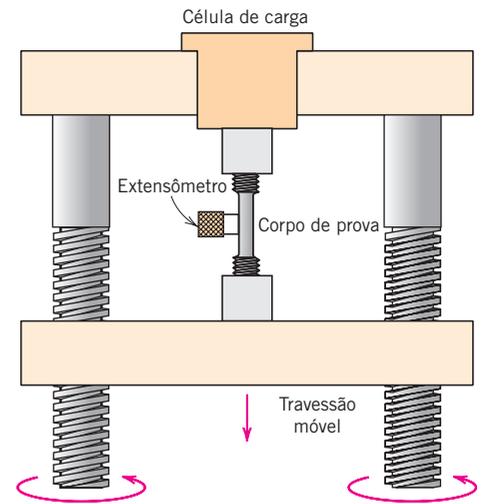


Figura 6.2 Um corpo de prova padrão para ensaios de tração com seção transversal circular.

Figura 6.3 Representação esquemática do dispositivo usado para a condução de ensaios tensão-deformação sob tração. O corpo de prova é alongado pelo travessão móvel; uma célula de carga e um extensômetro medem, respectivamente, a magnitude da carga aplicada e o alongamento. (Adaptada de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 2. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, Nova York.)



(doravante chamada somente de *tensão*) são megapascals, MPa (SI) (em que $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$), e libras-força por polegada quadrada, psi (unidade usual nos Estados Unidos).²

A deformação de engenharia ϵ é definida de acordo com

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6.2)$$

em que l_0 é o comprimento original antes de qualquer carga ser aplicada e l_i é o comprimento instantâneo. Algumas vezes a grandeza $l_i - l_0$ é simbolizada como Δl , que representa o alongamento ou a variação no comprimento em um dado instante, em referência ao comprimento original. A deformação de engenharia (doravante denominada somente *deformação*) não possui unidades, porém “metros por metro” ou “polegadas por polegada” têm uso frequente; o valor da deformação é, com efeito, independente do sistema de unidades. Algumas vezes a deformação também é expressa em porcentagem, em que o valor da deformação é multiplicado por 100.

Definição da deformação de engenharia (para tração e compressão)

Quais São as Diferenças entre Tensão e Deformação?

Ensaio de Compressão³

Ensaio tensão-deformação sob compressão podem ser realizados se as forças em serviço forem desse tipo. Um ensaio de compressão é conduzido de maneira semelhante à de um ensaio de tração, exceto pelo fato de que a força é compressiva e o corpo de prova se contrai ao longo da direção da tensão. As Equações 6.1 e 6.2 são consideradas para calcular a tensão e a deformação de compressão, respectivamente. Por convenção, uma força compressiva é considerada negativa, o que leva a uma tensão negativa. Adicionalmente, uma vez que l_0 é maior que l_i , as deformações compressivas calculadas a partir da Equação 6.2 também são necessariamente negativas. Os ensaios de tração são mais comuns, pois são mais fáceis de serem executados; além disso, para a maioria dos materiais usados em aplicações estruturais, muito pouca informação adicional é obtida a partir de ensaios de compressão. Os ensaios de compressão são empregados quando se deseja conhecer o comportamento de um material submetido a deformações grandes e permanentes (isto é, deformações plásticas), como ocorre em operações de fabricação, ou quando o material é frágil sob tração.

Ensaio de Cisalhamento e de Torção⁴

Para os ensaios realizados sob uma força cisalhante pura, como está mostrado na Figura 6.1c, a tensão cisalhante τ é calculada de acordo com

²A conversão de um sistema de unidades de tensão para outro é obtida pela relação $145 \text{ psi} = 1 \text{ MPa}$.

³Norma ASTM E9, “Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature” (Métodos-padrão de Ensaio para Testes de Compressão em Materiais Metálicos à Temperatura Ambiente).

⁴Norma ASTM E143, “Standard Test Method for Shear Modulus at Room Temperature” (Método-padrão de Ensaio para o Módulo de Cisalhamento à Temperatura Ambiente).

Definição da tensão cisalhante

$$\tau = \frac{F}{A_0} \tag{6.3}$$

em que F é a carga ou força imposta paralelamente às faces superior e inferior, cada uma delas com uma área A_0 . A deformação cisalhante γ é definida como a tangente do ângulo de deformação θ , como está indicado na figura. As unidades para tensão e deformação cisalhantes são as mesmas dos seus equivalentes de tração.

Torção é uma variação do cisalhamento puro, na qual um elemento estrutural é torcido da maneira mostrada na Figura 6.1d; as forças de torção produzem um movimento de rotação em torno do eixo longitudinal de uma das extremidades do elemento em relação à outra extremidade. São encontrados exemplos de torção nos eixos de máquinas e nos eixos de engrenagens, assim como em brocas. Os ensaios de torção são executados, normalmente, com eixos sólidos cilíndricos, ou em tubos. Uma tensão cisalhante τ é uma função do torque aplicado T , ao passo que a deformação cisalhante γ está relacionada com o ângulo de torção, representado por ϕ na Figura 6.1d.

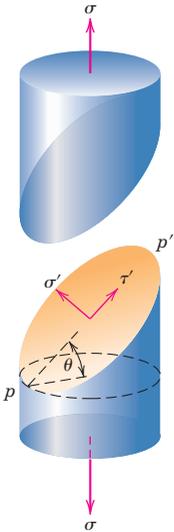


Figura 6.4 Representação esquemática que mostra as tensões normal (σ') e cisalhante (τ') que atuam em um plano orientado segundo um ângulo θ , em relação ao plano perpendicular à direção ao longo da qual é aplicada uma tensão puramente de tração (σ).

Considerações Geométricas a Respeito do Estado de Tensão

As tensões calculadas a partir dos estados de força de tração, compressão, cisalhamento e torção, representados na Figura 6.1, atuam paralela ou perpendicularmente às faces planas dos corpos representados nessas ilustrações. Deve-se observar que o estado de tensão é uma função das orientações dos planos sobre os quais as tensões atuam. Por exemplo, seja considerado o corpo de prova cilíndrico de tração que está mostrado na Figura 6.4, o qual é submetido a uma tensão de tração σ aplicada paralelamente a seu eixo. Além disso, considere também o plano $p-p'$ que está orientado segundo algum ângulo arbitrário θ em relação ao plano na extremidade do corpo de prova. Sobre esse plano $p-p'$, a tensão aplicada não é mais uma tensão puramente de tração. Em vez disso, está presente um estado de tensão mais complexo, que consiste em uma tensão de tração (ou normal) σ' que atua em uma direção normal ao plano $p-p'$ e, ainda, uma tensão cisalhante τ' , que atua em uma direção paralela a esse plano; essas duas tensões estão representadas na figura. Usando princípios da mecânica dos materiais,⁵ é possível desenvolver equações para σ' e τ' em termos de σ e θ , conforme a seguir:

$$\sigma' = \sigma \cos^2 \theta = \sigma \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \tag{6.4a}$$

$$\tau' = \sigma \sin \theta \cos \theta = \sigma \left(\frac{\sin 2\theta}{2} \right) \tag{6.4b}$$

Esses mesmos princípios da mecânica permitem a transformação dos componentes de tensão de um sistema de coordenadas em outro sistema de coordenadas que possua uma orientação diferente. Tais tratamentos estão além do escopo da presente discussão.

Deformação Elástica

6.3 COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Lei de Hooke — relação entre a tensão de engenharia e a deformação de engenharia para uma deformação elástica (tração e compressão)

módulo de elasticidade

O grau a que uma estrutura se deforma depende da magnitude da tensão imposta. Para a maioria dos metais submetidos a uma tensão de tração em níveis relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si segundo a relação

$$\sigma = E\epsilon \tag{6.5}$$

Essa relação é conhecida como *Lei de Hooke*; e a constante de proporcionalidade E (com unidades de GPa ou psi)⁶ é o **módulo de elasticidade**, ou *módulo de Young*. Para a maior parte dos metais típicos, a magnitude desse módulo varia entre 45 GPa ($6,5 \times 10^6$ psi), para o magnésio, e 407 GPa (59×10^6 psi), para o tungstênio. Os valores dos módulos de elasticidade à temperatura ambiente para diversos metais estão apresentados na Tabela 6.1.

⁵Veja, por exemplo, W. F. Riley, L. D. Sturges, e D. H. Morris, *Mechanics of Materials*, 6ª edição, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

⁶A unidade no SI para o módulo de elasticidade é o *gigapascal*, GPa, em que $1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ N/m}^2 = 10^3 \text{ MPa}$.

Tabela 6.1

Módulos de Elasticidade e de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson para Várias Ligas Metálicas à Temperatura Ambiente

Liga Metálica	Módulo de Elasticidade		Módulo de Cisalhamento		Coeficiente de Poisson
	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	
Aço	207	30	83	12,0	0,30
Alumínio	69	10	25	3,6	0,33
Cobre	110	16	46	6,7	0,34
Latão	97	14	37	5,4	0,34
Magnésio	45	6,5	17	2,5	0,29
Níquel	207	30	76	11,0	0,31
Titânio	107	15,5	45	6,5	0,34
Tungstênio	407	59	160	23,2	0,28

deformação elástica



Ligas Metálicas

Calculando o Módulo de Elasticidade Usando uma Curva Tensão Versus Deformação

O processo de deformação em que a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de **deformação elástica**; um gráfico da tensão (ordenada) em função da deformação (abscissa) resulta em uma relação linear, como mostrado na Figura 6.5. A inclinação desse segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade E . Esse módulo pode ser considerado como rigidez ou como uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior for o módulo, mais rígido será o material, ou menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma dada tensão. O módulo é um importante parâmetro de projeto empregado para calcular deflexões elásticas.

A deformação elástica *não é permanente*; isso significa que, quando a carga aplicada é liberada, a peça retorna à sua forma original. Como demonstrado no gráfico tensão-deformação (Figura 6.5), a aplicação da carga corresponde a um movimento para cima a partir da origem, ao longo da linha reta. Com a liberação da carga, a linha é percorrida na direção oposta, retornando à origem.

Existem alguns materiais (por exemplo, ferro fundido cinzento, concreto e muitos polímeros) para os quais essa porção elástica da curva tensão-deformação não é linear (Figura 6.6); assim, não é possível determinar um módulo de elasticidade como foi descrito anteriormente. Para esse comportamento não linear, utiliza-se normalmente ou o *módulo tangente* ou o *módulo secante*. O módulo tangente é tomado como a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico, enquanto o módulo secante representa a inclinação de uma secante construída desde a origem até algum ponto específico sobre a curva σ - ϵ . A Figura 6.6 mostra a determinação desses módulos.

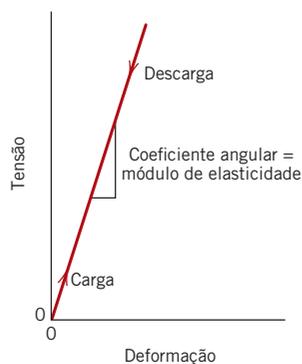


Figura 6.5 Diagrama esquemático tensão-deformação mostrando a deformação elástica linear para ciclos de carga e descarga.

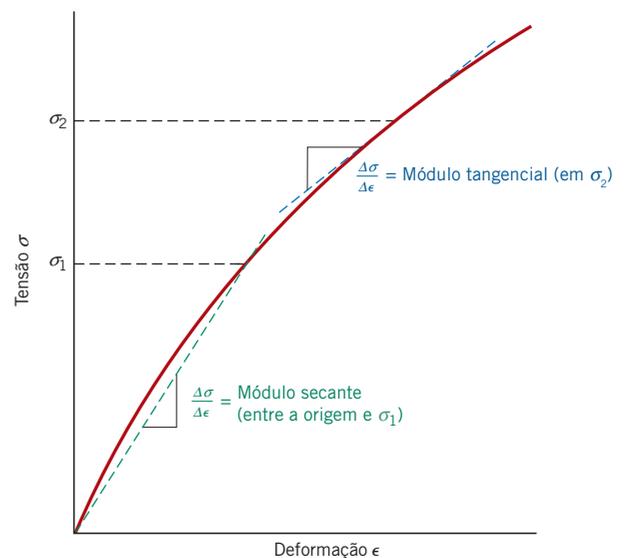


Figura 6.6 Diagrama esquemático tensão-deformação mostrando um comportamento elástico não linear e como os módulos secante e tangente são determinados.

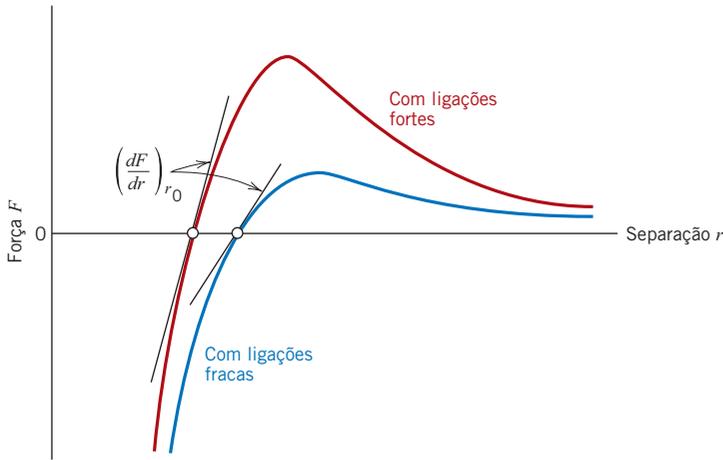


Figura 6.7 Relação da força em função da separação interatômica para átomos fracamente e fortemente ligados. A magnitude do módulo de elasticidade é proporcional à inclinação de cada curva na separação interatômica de equilíbrio, r_0 .

Em uma escala atômica, a deformação elástica macroscópica é manifestada como pequenas alterações no espaçamento interatômico e no estiramento das ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes, isto é, das forças de ligação interatômicas. Assim, esse módulo é proporcional à inclinação da curva força interatômica-separação interatômica (Figura 2.10a) na posição do espaçamento de equilíbrio:

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0} \quad (6.6)$$

Na Figura 6.7 estão mostradas as curvas força-separação para materiais que possuem tanto ligações interatômicas fortes quanto fracas; a inclinação em r_0 está indicada para cada caso.

Os valores para os módulos de elasticidade dos materiais cerâmicos são aproximadamente os mesmos para os metais; para os polímeros, eles são menores (Figura 1.5). Essas diferenças são uma consequência direta dos diferentes tipos de ligações atômicas que existem nos três tipos de materiais. Além disso, o módulo de elasticidade diminui com o aumento da temperatura, como está mostrado para alguns metais na Figura 6.8.

Como seria esperado, a imposição de tensões de compressão, cisalhamento ou torção também induz um comportamento elástico. As características tensão-deformação sob baixos níveis de tensão são virtualmente as mesmas tanto para situações de tração quanto de compressão, incluindo a

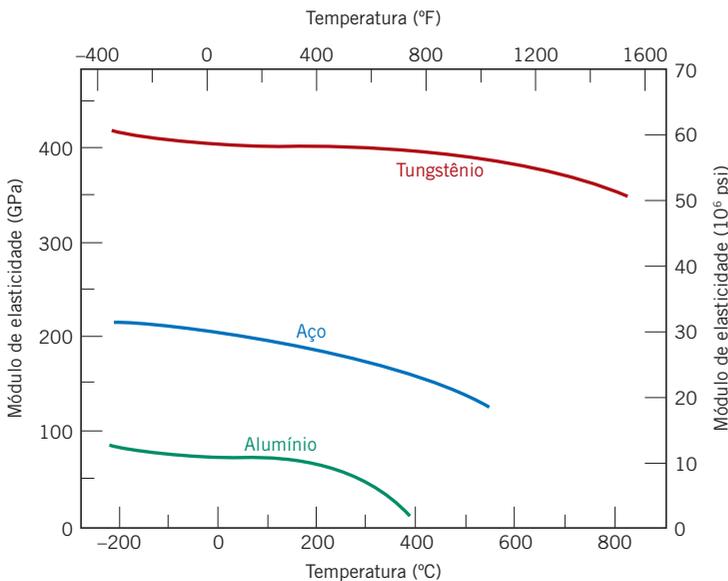


Figura 6.8 Gráfico do módulo de elasticidade em função da temperatura para tungstênio, aço e alumínio. (Adaptada de K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Relação entre a tensão cisalhante e a deformação cisalhante para uma deformação elástica

magnitude do módulo de elasticidade. A tensão e a deformação cisalhante são proporcionais uma à outra, de acordo com a expressão

$$\tau = G\gamma \quad (6.7)$$

em que G é o *módulo de cisalhamento*, a inclinação da região elástica linear da curva tensão-deformação cisalhante. A Tabela 6.1 também fornece os módulos de cisalhamento para diversos metais comuns.

6.4 ANELASTICIDADE

anelasticidade

Até aqui, foi considerado que a deformação elástica é independente do tempo — isto é, que uma tensão aplicada produz uma deformação elástica instantânea, a qual permanece constante durante o período de tempo em que a tensão é mantida. Também foi admitido que, ao liberar a carga, a deformação é totalmente recuperada — isto é, que a deformação retorna imediatamente a zero. Na maioria dos materiais de engenharia, no entanto, também haverá uma componente da deformação elástica que é dependente do tempo. Isto é, a deformação elástica permanecerá após a aplicação da tensão, e, com a liberação da carga, será necessário um tempo finito para haver uma recuperação completa. Esse comportamento elástico dependente do tempo é conhecido como **anelasticidade** e é causado por processos microscópicos e atômicos dependentes do tempo, que acompanham a deformação. Para os metais, a componente anelástica é normalmente pequena, sendo frequentemente desprezada. Entretanto, para alguns materiais poliméricos, sua magnitude é significativa; nesse caso, é denominada *comportamento viscoelástico*, que será o tópico da discussão na Seção 15.4.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.1

Cálculo do Alongamento (Elástico)

Uma peça de cobre originalmente com 305 mm (12 in) de comprimento é tracionada por uma tensão de 276 MPa (40.000 psi). Se a deformação é inteiramente elástica, qual será o alongamento resultante?

Solução

Uma vez que a deformação é elástica, ela depende da tensão, de acordo com a Equação 6.5. Além disso, o alongamento Δl está relacionado com o comprimento original l_0 por meio da Equação 6.2. Combinando essas duas expressões e resolvendo para Δl , temos

$$\sigma = \epsilon E = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)E$$

$$\Delta l = \frac{\sigma l_0}{E}$$

Os valores de σ e de l_0 são dados como 276 MPa e 305 mm, respectivamente, e a magnitude de E para o cobre, obtida da Tabela 6.1, é 110 GPa (16×10^6 psi). O alongamento é obtido, pela substituição desses valores na expressão anterior, como

$$\Delta l = \frac{(276 \text{ MPa})(305 \text{ mm})}{110 \times 10^3 \text{ MPa}} = 0,77 \text{ mm (0,03 in)}$$

6.5 PROPRIEDADES ELÁSTICAS DOS MATERIAIS

Quando uma tensão de tração é imposta sobre uma amostra de metal, um alongamento elástico e sua deformação correspondente ϵ_z resultam na direção da tensão aplicada (aqui tomada arbitrariamente como a direção z), conforme está indicado na Figura 6.9. Como resultado desse alongamento, haverá contrações nas direções laterais (x e y) perpendiculares à tensão aplicada; a partir dessas contrações, as deformações compressivas ϵ_x e ϵ_y podem ser determinadas. Se a tensão aplicada

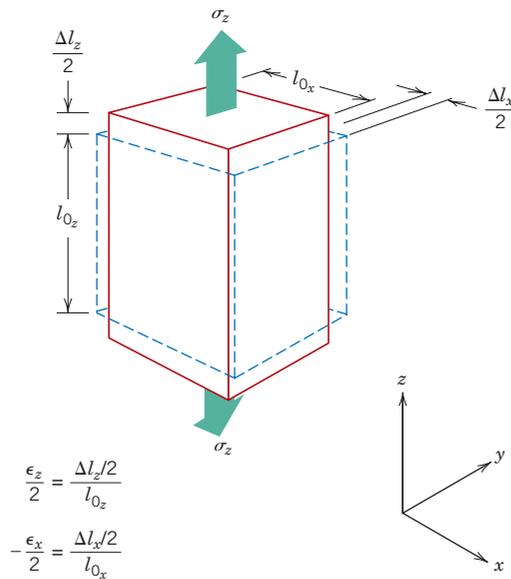


Figura 6.9 Alongamento axial (z) (deformação positiva) e contrações laterais (x e y) (deformações negativas) em resposta à imposição de uma tensão de tração. As linhas contínuas representam as dimensões após a aplicação da tensão; as linhas tracejadas representam as dimensões antes da aplicação da tensão.

coeficiente de Poisson

Definição do coeficiente de Poisson em termos das deformações lateral e axial

for uniaxial (apenas na direção z) e o material for isotrópico, então $\epsilon_x = \epsilon_y$. Um parâmetro denominado **coeficiente de Poisson** ν é definido como a razão entre as deformações lateral e axial ou

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \tag{6.8}$$

Para praticamente todos os materiais estruturais, ϵ_x e ϵ_y terão sinais opostos; dessa forma, o sinal de negativo foi incluído na expressão anterior para assegurar que o valor de ν é positivo.⁷ Teoricamente, o coeficiente de Poisson para os materiais isotrópicos deveria ser $\frac{1}{4}$; além disso, o valor máximo para ν (ou aquele valor para o qual não existe qualquer alteração resultante no volume) é 0,50. Para muitos metais e outras ligas, os valores para o coeficiente de Poisson variam entre 0,25 e 0,35. A Tabela 6.1 apresenta os valores de ν para vários materiais metálicos comuns.

Para os materiais isotrópicos, os módulos de cisalhamento e de elasticidade estão relacionados entre si e com o coeficiente de Poisson, de acordo com a expressão

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{6.9}$$

Relação entre os parâmetros elásticos: módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson

Na maioria dos metais, G equivale a aproximadamente $0,4E$; dessa forma, se o valor de um dos módulos for conhecido, o outro pode ser aproximado.

Muitos materiais são elasticamente anisotrópicos; ou seja, o comportamento elástico (isto é, a magnitude de E) varia com a direção cristalográfica (veja a Tabela 3.4). Para esses materiais, as propriedades elásticas são completamente caracterizadas somente com a especificação de várias constantes elásticas; o número dessas constantes depende das características da estrutura cristalina. Mesmo para os materiais isotrópicos, pelo menos duas constantes devem ser dadas para a caracterização completa das propriedades elásticas. Uma vez que a orientação dos grãos é aleatória na maioria dos materiais policristalinos, esses materiais podem ser considerados isotrópicos; os vidros cerâmicos inorgânicos também são isotrópicos. A discussão subsequente a respeito do comportamento mecânico supõe a existência de isotropia e de policristalinidade, pois essas são características exibidas pela maioria dos materiais de engenharia.

⁷Alguns materiais (por exemplo, espumas poliméricas especialmente preparadas), quando estirados em tração, na verdade se expandem na direção transversal. Nesses materiais, tanto ϵ_x quanto ϵ_z na Equação 6.8 são positivos, de modo que o coeficiente de Poisson é negativo. Os materiais que exibem esse efeito são chamados *auxéticos*.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.2

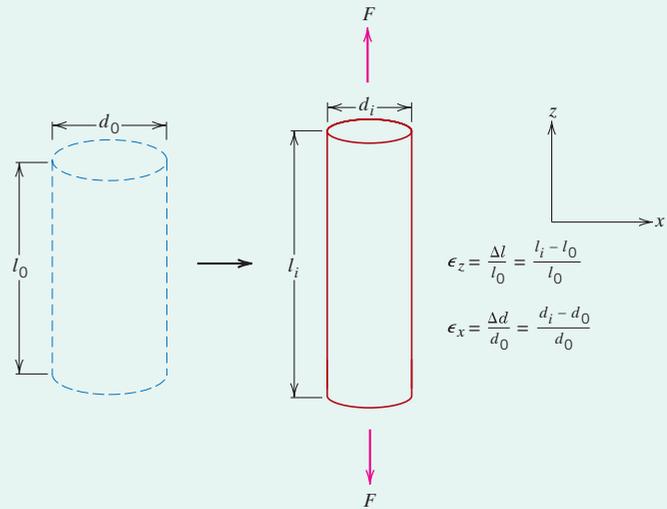
Cálculo da Carga Necessária para Produzir uma Alteração Específica no Diâmetro

Uma tensão de tração deve ser aplicada ao longo do eixo do comprimento de uma barra cilíndrica de latão, com diâmetro de 10 mm (0,4 in). Determine a magnitude da carga necessária para produzir uma variação de $2,5 \times 10^{-3}$ mm (10^{-4} in) no diâmetro, se a deformação for puramente elástica.

Solução

Essa situação de deformação está representada na figura a seguir.

Quando a força F é aplicada, a amostra se alonga na direção z e ao mesmo tempo sofre uma redução no seu diâmetro, Δd , de $2,5 \times 10^{-3}$ mm, na direção x . Para a deformação na direção x ,



$$\epsilon_x = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{-2,5 \times 10^{-3} \text{ mm}}{10 \text{ mm}} = -2,5 \times 10^{-4}$$

que é negativa, uma vez que o diâmetro é reduzido.

Em seguida, torna-se necessário calcular a deformação na direção z empregando a Equação 6.8. O valor do coeficiente de Poisson para o latão é 0,34 (Tabela 6.1), e, dessa forma,

$$\epsilon_z = -\frac{\epsilon_x}{\nu} = -\frac{(-2,5 \times 10^{-4})}{0,34} = 7,35 \times 10^{-4}$$

A tensão aplicada pode então ser calculada usando a Equação 6.5 e o módulo de elasticidade, dado na Tabela 6.1 como 97 GPa (14×10^6 psi). Assim,

$$\sigma = \epsilon_z E = (7,35 \times 10^{-4})(97 \times 10^3 \text{ MPa}) = 71,3 \text{ MPa}$$

Finalmente, a partir da Equação 6.1, a força aplicada pode ser determinada como

$$\begin{aligned} F &= \sigma A_0 = \sigma \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 \pi \\ &= (71,3 \times 10^6 \text{ N/m}^2) \left(\frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}}{2} \right)^2 \pi = 5600 \text{ N} (1293 \text{ lb}_f) \end{aligned}$$

Deformação Plástica

deformação plástica

Para a maioria dos materiais metálicos, a deformação elástica ocorre apenas até deformações de aproximadamente 0,005. Conforme o material é deformado além desse ponto, a deformação não é mais proporcional à tensão aplicada (a Lei de Hooke, Equação 6.5, deixa de ser válida), e ocorre uma deformação permanente, não recuperável, ou **deformação plástica**. A Figura 6.10a mostra um gráfico esquemático do comportamento tensão-deformação em tração até a região plástica para um metal típico. A transição do comportamento elástico para o plástico é gradual para a maioria dos metais; ocorre uma curvatura no início da deformação plástica, que aumenta mais rapidamente com o aumento da tensão.

De uma perspectiva atômica, a deformação plástica corresponde à quebra de ligações entre os átomos vizinhos originais, seguida pela formação de novas ligações com novos átomos vizinhos, à medida que um grande número de átomos ou moléculas se movem uns em relação aos outros; com a remoção da tensão, eles não retornam às suas posições originais. O mecanismo dessa deformação é diferente para os materiais cristalinos e os materiais amorfos. Nos sólidos cristalinos, a deformação é obtida por meio de um processo chamado *deslizamento*, que envolve o movimento de discordâncias, como será discutido na Seção 7.2. A deformação plástica nos sólidos não cristalinos (assim como nos líquidos) ocorre por um mecanismo de escoamento viscoso, descrito na Seção 12.10.

6.6 PROPRIEDADES EM TRAÇÃO



Ligas Metálicas

escoamento

limite de proporcionalidade

resistência ao escoamento

Escoamento e Resistência ao Escoamento

A maioria das estruturas é projetada para assegurar que ocorra apenas deformação elástica quando uma tensão for aplicada. Uma estrutura ou componente que tenha sido deformado plasticamente, ou que tenha sofrido mudança permanente em sua forma, pode não ser capaz de funcionar como programado. Portanto, torna-se desejável conhecer o nível de tensão no qual tem início a deformação plástica, ou no qual ocorre o fenômeno do **escoamento**. Para metais que apresentam essa transição gradual de deformação elástica para deformação plástica, o ponto de escoamento pode ser determinado como aquele onde ocorre o afastamento inicial da linearidade na curva tensão-deformação; esse ponto é algumas vezes chamado de **limite de proporcionalidade**, como indicado pelo ponto *P* na Figura 6.10a, e representa o início da deformação plástica ao nível microscópico. É difícil medir com precisão a posição desse ponto *P*. Então, como consequência dessa dificuldade, foi estabelecida uma convenção em que uma linha reta é construída paralelamente à porção elástica da curva tensão-deformação em alguma pré-deformação especificada, que, geralmente, é de 0,002. A tensão correspondente à interseção dessa linha com a curva tensão-deformação conforme esta se inclina na região plástica é definida como o **resistência ao escoamento** σ_y .⁸ Isso está demonstrado na Figura 6.10a. As unidades de resistência ao escoamento são MPa ou psi.⁹

Para aqueles materiais que possuem região elástica não linear (Figura 6.6), o emprego do método da pré-deformação não é possível, e a prática usual consiste em definir a resistência ao escoamento como a tensão necessária para produzir determinada quantidade de deformação (por exemplo, $\epsilon = 0,005$).

Alguns aços e outros materiais exibem o comportamento tensão-deformação em tração mostrado na Figura 6.10b. A transição elastoplástica é muito bem definida e ocorre de forma abrupta; denomina-se *ponto de resistência ao escoamento*. A deformação plástica inicia no ponto de resistência ao escoamento superior, com uma diminuição aparente na tensão de engenharia. A deformação a seguir flutua ligeiramente em torno de algum valor de tensão constante e se denomina resistência ao escoamento inferior; subsequentemente, a tensão aumenta com o aumento da deformação. Para os metais que exibem esse efeito, a resistência ao escoamento é tomada como a tensão média associada ao limite de escoamento inferior, uma vez que esse ponto é bem definido e relativamente insensível ao procedimento de ensaio.¹⁰ Consequentemente, para esses materiais não é necessário empregar o método da pré-deformação.

A magnitude da resistência ao escoamento para um metal é uma medida da sua resistência à deformação plástica. As resistências ao escoamento podem variar desde 35 MPa (5000 psi), para um alumínio de baixa resistência, até acima de 1400 MPa (200.000 psi), para aços de alta resistência.



Verificação de Conceitos 6.1 Cite as principais diferenças entre os comportamentos das deformações elástica, anelástica e plástica.

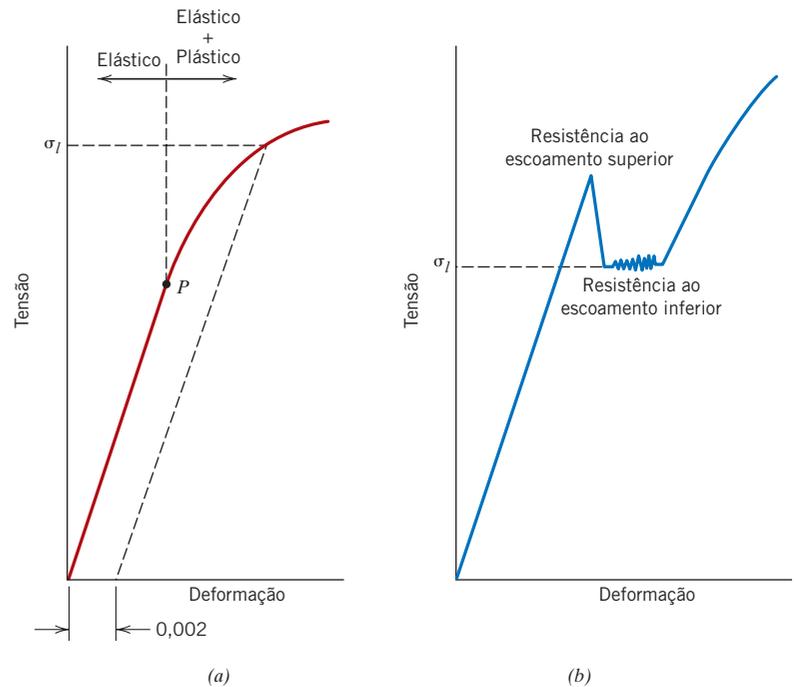
[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

⁸Resistência é empregada em lugar de *tensão*, pois a resistência é uma propriedade do metal, enquanto a tensão está relacionada com a magnitude da carga aplicada.

⁹Nas unidades usadas nos Estados Unidos, a unidade de quilolibras por polegada quadrada (ksi) é algumas vezes usada por questões de conveniência, em que 1 ksi = 1000 psi.

¹⁰Note que, para ser possível a observação do fenômeno do limite de escoamento descontínuo, deve ser empregado um dispositivo de ensaios de tração “rígido”; por rígido subentende-se que exista uma deformação elástica muito pequena do equipamento durante o carregamento.

Figura 6.10 (a) Comportamento tensão-deformação típico de um metal, mostrando as deformações elástica e plástica, o limite de proporcionalidade P e a resistência ao escoamento σ_l , determinada como uso do método da pré-deformação de 0,002. (b) Comportamento tensão-deformação esquemático encontrado em alguns aços que apresentam ponto de resistência ao escoamento definido.

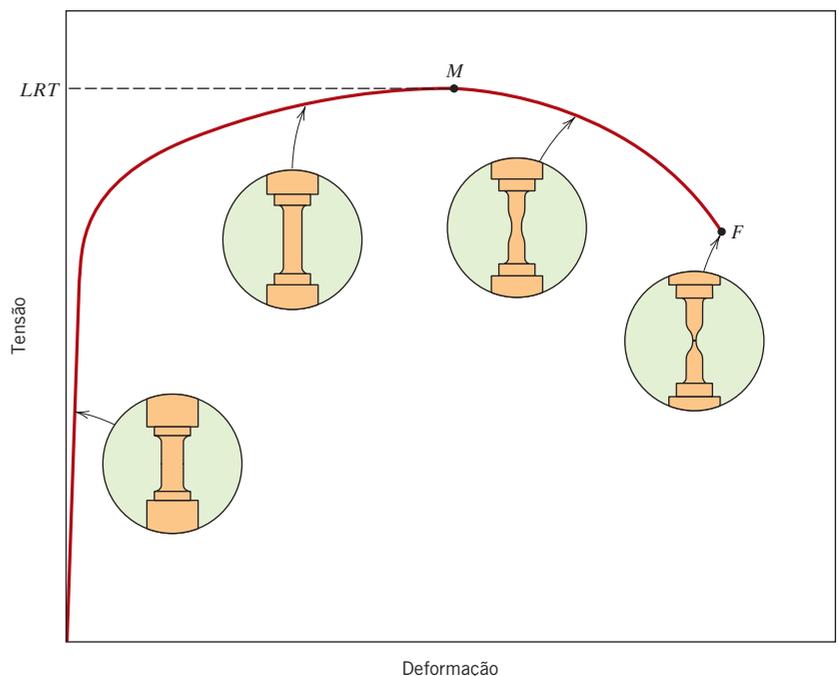


Limite de Resistência à Tração

limite de resistência à tração

Após ultrapassado o limite de resistência ao escoamento, a tensão necessária para continuar a deformação plástica nos metais aumenta até um valor máximo, o ponto M na Figura 6.11, e então diminui até a eventual fratura do material, no ponto F . O **limite de resistência à tração**, LRT (MPa ou psi), é a tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia (Figura 6.11). Esse ponto corresponde à tensão máxima suportada por um material sob tração. Se essa tensão for aplicada e mantida, ocorrerá fratura. Toda deformação até esse ponto está uniformemente distribuída por toda a região estreita do corpo de prova de tração. Contudo, nessa tensão máxima, uma pequena constricção, ou pescoço, começa a se formar em algum ponto, e toda deformação subsequente fica confinada

Figura 6.11 Comportamento típico da curva tensão-deformação de engenharia até a fratura, ponto F . O limite de resistência à tração LRT está indicado pelo ponto M . Os detalhes dentro dos círculos representam a geometria do corpo de prova deformado em vários pontos ao longo da curva.



nesse pescoço, como nas representações esquemáticas do corpo de prova mostradas nos detalhes da Figura 6.11. Esse fenômeno é denominado *estricção*, e a fratura enfim tem lugar nesse pescoço.¹¹ A resistência à fratura corresponde à tensão no ponto de ruptura.

Os limites de resistência à tração podem variar desde cerca de 50 MPa (7000 psi), para um alumínio, até um valor tão elevado quanto 3000 MPa (450.000 psi), para aços de alta resistência. Normalmente, quando a resistência de um metal é citada para fins de projeto, a resistência ao escoamento é o parâmetro utilizado. Isso ocorre porque, no momento em que a tensão correspondente ao limite de resistência à tração chega a ser aplicada, com frequência a estrutura já sofreu tanta deformação plástica que já se tornou imprestável. É por essa razão que em geral as resistências à fratura não são especificadas para fins de projeto de engenharia.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.3

Determinações de Propriedades Mecânicas a Partir de um Gráfico Tensão-Deformação

A partir do comportamento tensão-deformação em tração para o corpo de prova de latão que está mostrado na Figura 6.12, determine:

- O módulo de elasticidade.
- A resistência ao escoamento para uma pré-deformação de 0,002.
- A carga máxima que pode ser suportada por um corpo de prova cilíndrico que possui um diâmetro original de 12,8 mm (0,505 in).
- A variação no comprimento de um corpo de prova originalmente com 250 mm (10 in) de comprimento e que foi submetido a uma tensão de tração de 345 MPa (50.000 psi).

Solução

- O módulo de elasticidade é a inclinação da porção elástica, ou linear, inicial da curva tensão-deformação. O eixo da deformação foi expandido no detalhe da Figura 6.12 para facilitar esse cálculo.

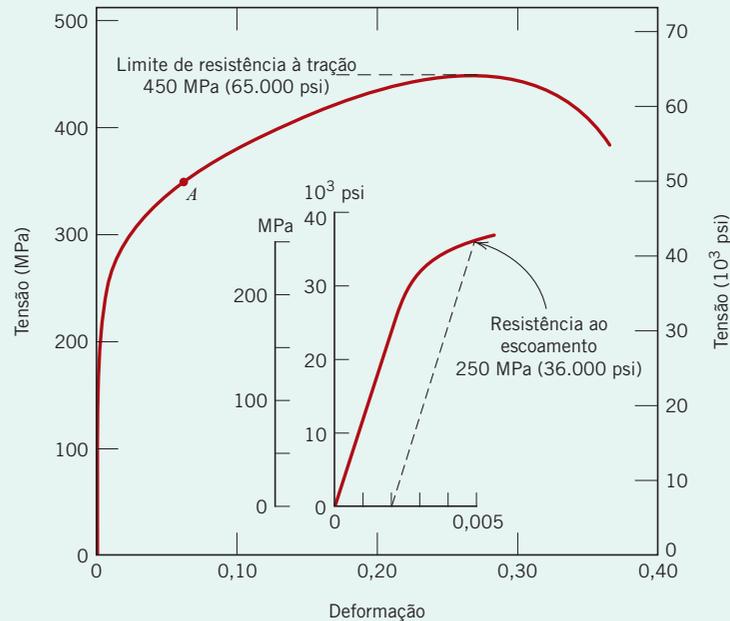


Figura 6.12 O comportamento tensão-deformação para o corpo de prova de latão discutido no Problema-Exemplo 6.3.

A inclinação dessa região linear é dada pela altura em relação a distância, ou a variação na tensão dividida pela variação correspondente na deformação; em termos matemáticos,

$$E = \text{coeficiente angular} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (6.10)$$

Uma vez que o segmento de linha passa através da origem, é conveniente tomar tanto σ_1 quanto ϵ_1 como iguais a zero. Se σ_2 for tomado arbitrariamente como 150 MPa, então ϵ_2 terá um valor de 0,0016. Dessa forma,

¹¹A aparente diminuição na tensão de engenharia com a continuidade da deformação após o ponto máximo na Figura 6.11 se deve ao fenômeno da estrição. Como será explicado na Seção 6.7, na verdade, a tensão verdadeira [no interior da região de estrição] aumenta.

$$E = \frac{(150 - 0) \text{ MPa}}{0,0016 - 0} = 93,8 \text{ GPa } (13,6 \times 10^6 \text{ psi})$$

que está muito próximo do valor de 97 GPa (14×10^6 psi) dado para o latão na Tabela 6.1.

(b) A linha que passa pela pré-deformação de 0,002 é construída como no detalhe; sua interseção com a curva tensão-deformação encontra-se em aproximadamente 250 MPa (36.000 psi), que corresponde à resistência ao escoamento do latão.

(c) A carga máxima suportada pelo corpo de prova é calculada aplicando a Equação 6.1, na qual σ é tomado como o limite de resistência à tração que, a partir da Figura 6.12, é de 450 MPa (65.000 psi). Resolvendo a equação para F , a carga máxima, temos

$$\begin{aligned} F &= \sigma A_0 = \sigma \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 \pi \\ &= (450 \times 10^6 \text{ N/m}^2) \left(\frac{12,8 \times 10^{-3} \text{ m}}{2} \right)^2 \pi = 57.900 \text{ N } (13.000 \text{ lb}_f) \end{aligned}$$

(d) Para calcular a variação no comprimento, Δl , na Equação 6.2, é necessário, em primeiro lugar, determinar a deformação produzida por uma tensão de 345 MPa. Isso é feito localizando-se esse ponto de tensão sobre a curva tensão-deformação, ponto A , e lendo-se a deformação correspondente sobre o eixo da deformação, que é de aproximadamente 0,06. Uma vez que $l_0 = 250$ mm, temos

$$\Delta l = \epsilon l_0 = (0,06)(250 \text{ mm}) = 15 \text{ mm } (0,6 \text{ in})$$

Ductilidade

ductilidade

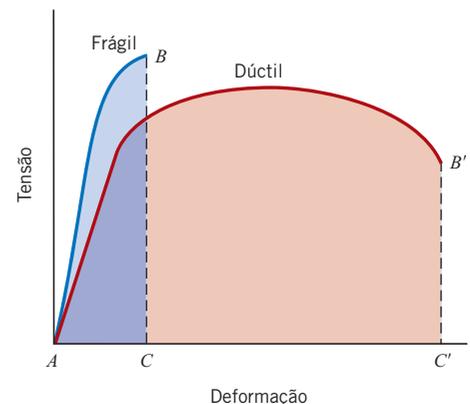
A **ductilidade** é outra propriedade mecânica importante. Ela é uma medida do grau de deformação plástica desenvolvida até a fratura. Um metal que sofre uma deformação plástica muito pequena, ou mesmo nenhuma deformação plástica até a fratura, é denominado *frágil*. Os comportamentos tensão-deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis estão ilustrados esquematicamente na Figura 6.13.

A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto como um *alongamento percentual* quanto como uma *redução percentual na área*.^{*} O alongamento percentual, %AL, é a porcentagem de deformação plástica na fratura

Ductilidade como alongamento percentual

$$\%AL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (6.11)$$

Figura 6.13 Representações esquemáticas do comportamento tensão-deformação em tração para metais frágeis e dúcteis carregados até a fratura.



^{*}Também denominada coeficiente percentual de estrição segundo a Norma ABNT NBR 6152. (N.T.)

em que l_f é o comprimento no momento da fratura,¹² e l_0 é o comprimento útil original, conforme definido anteriormente. Uma vez que uma proporção significativa da deformação plástica no momento da fratura está confinada à região do pescoço, a magnitude de %AL dependerá do comprimento útil do corpo de prova. Quanto menor o valor de l_0 , maior a fração do alongamento total em razão do pescoço e, conseqüentemente, maior o valor de %AL. Portanto, o valor de l_0 deve ser especificado quando forem citados os valores do alongamento percentual; frequentemente, ele é de 50 mm (2 in).

A *redução percentual na área*, %RA, é definida como

Ductilidade como uma redução percentual na área

$$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100 \quad (6.12)$$

Como eu determino a ductilidade em alongamento percentual e redução percentual na área?

em que A_0 é a área da seção transversal original e A_f é a área da seção transversal no ponto de fratura.¹² Os valores da redução percentual na área são independentes tanto de l_0 quanto de A_0 . Além disso, para um dado material, as magnitudes de %AL e %RA serão, em geral, diferentes. A maioria dos metais possui pelo menos um grau de ductilidade moderado à temperatura ambiente; entretanto, alguns se tornam frágeis conforme a temperatura é reduzida (Seção 8.6).

Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante por pelo menos duas razões. Em primeiro lugar, essa utilidade indica ao projetista o grau ao qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar. Em segundo lugar, ela especifica o grau de deformação permitido durante as operações de fabricação. Algumas vezes, nós nos referimos aos materiais relativamente dúcteis como “generosos”, no sentido de que eles podem apresentar uma deformação local sem fraturar, caso exista um erro de magnitude no cálculo da tensão de projeto.

Os materiais frágeis são considerados, *de maneira aproximada*, como aqueles que possuem uma deformação de fratura menor que cerca de 5%.

Dessa forma, várias propriedades mecânicas importantes dos metais podem ser determinadas a partir de ensaios tensão-deformação em tração. A Tabela 6.2 apresenta alguns valores típicos à temperatura ambiente para a resistência ao escoamento, o limite de resistência à tração e a ductilidade de alguns metais comuns. Essas propriedades são sensíveis a qualquer deformação anterior, à presença de impurezas e/ou a qualquer tratamento térmico ao qual o metal tenha sido submetido. O módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico insensível a esses tratamentos. Da mesma forma que para o módulo de elasticidade, as magnitudes tanto da resistência ao escoamento quanto do limite de resistência à tração diminuem com o aumento da temperatura; justamente o contrário é observado para a ductilidade — a ductilidade geralmente aumenta com a elevação da temperatura. A Figura 6.14 mostra como o comportamento tensão-deformação do ferro varia com a temperatura.

Resiliência

resiliência

Resiliência é a capacidade de um material de absorver energia quando ele é deformado elasticamente e, depois, com a remoção da carga, permitir a recuperação dessa energia. A propriedade

Tabela 6.2

Propriedades Mecânicas Típicas de Vários Metais e Ligas em um Estado Recozido

<i>Liga Metálica</i>	<i>Resistência ao Escoamento, MPa (ksi)</i>	<i>Limite de Resistência à Tração, MPa (ksi)</i>	<i>Ductilidade, %AL [em 50 mm (2 in)]</i>
Alumínio	35 (5)	90 (13)	40
Cobre	69 (10)	200 (29)	45
Latão (70 Cu-30 Zn)	75 (11)	300 (44)	68
Ferro	130 (19)	262 (38)	45
Níquel	138 (20)	480 (70)	40
Aço (1020)	180 (26)	380 (55)	25
Titânio	450 (65)	520 (75)	25
Molibdênio	565 (82)	655 (95)	35

¹²Tanto l_f quanto A_f são medidos após a fratura e após as duas extremidades rompidas terem sido colocadas novamente juntas.

associada é o *módulo de resiliência*, U_r , que é a energia de deformação por unidade de volume necessária para tensionar o material desde um estado sem carga até a sua resistência ao escoamento.

Em termos de cálculo, o módulo de resiliência para um corpo de prova submetido a um ensaio de tração uniaxial é tão somente a área sob a curva tensão-deformação de engenharia calculada até o escoamento (Figura 6.15), ou seja,

Definição do módulo de resiliência

$$U_r = \int_0^{\epsilon_l} \sigma d\epsilon \quad (6.13a)$$

Assumindo uma região elástica linear, temos

Módulo de resiliência para um comportamento elástico linear

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_l \epsilon_l \quad (6.13b)$$

em que ϵ_l é a deformação no escoamento.

As unidades da resiliência são o produto das unidades de cada um dos dois eixos do gráfico tensão-deformação. Em unidades SI, é joule por metro cúbico (J/m^3 , que é equivalente a Pa), enquanto em unidades usuais dos Estados Unidos é polegada-libras-força por polegada cúbica ($in\text{-}lb_f/in^3$, que é equivalente a psi). Tanto joule quanto polegada-libras-força são unidades de energia e, portanto, essa área sob a curva tensão-deformação representa a absorção de energia por unidade de volume (em metros cúbicos ou polegadas cúbicas) do material.

A incorporação da Equação 6.5 na Equação 6.13b fornece

Módulo de resiliência para um comportamento elástico linear, com a incorporação da Lei de Hooke

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_l \epsilon_l = \frac{1}{2} \sigma_l \left(\frac{\sigma_l}{E} \right) = \frac{\sigma_l^2}{2E} \quad (6.14)$$

Dessa forma, os materiais resilientes são aqueles que possuem resistências ao escoamento elevadas e módulos de elasticidade baixos; tais ligas encontram aplicação como mola.

Tenacidade

tenacidade

Tenacidade é um termo mecânico que pode ser usado em vários contextos. Em um deles, tenacidade (ou, mais especificamente, *tenacidade à fratura*) é uma propriedade indicativa da resistência de um material à fratura quando uma trinca (ou outro defeito concentrador de tensões) está presente (como discutido na Seção 8.5). Como é praticamente impossível (como também muito caro) fabricar materiais sem defeitos (ou prevenir danos durante o serviço), a tenacidade à fratura é uma das principais considerações para todos os materiais estruturais.

O que é a tenacidade e como eu determino o seu valor?

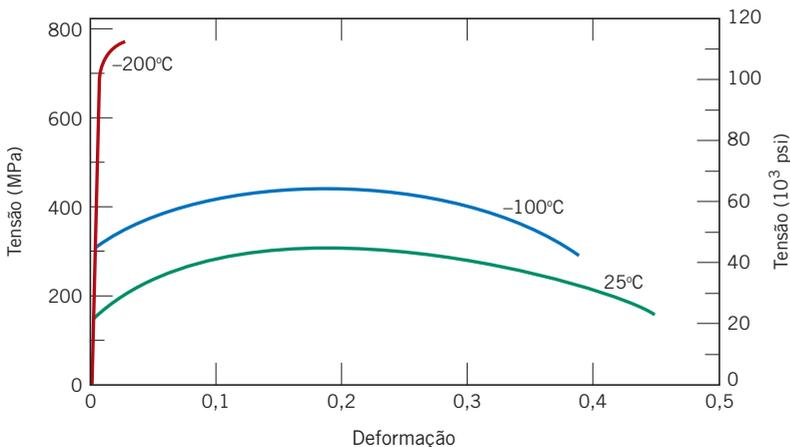


Figura 6.14 Comportamento tensão-deformação de engenharia para o ferro em três temperaturas.

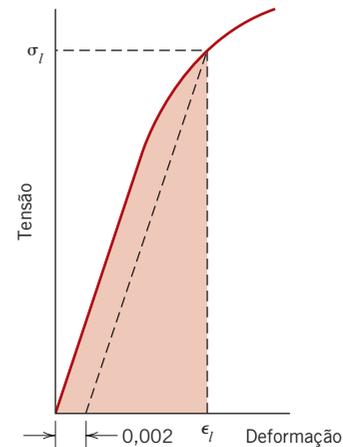


Figura 6.15 Representação esquemática que mostra como o módulo de resiliência (que corresponde à área sombreada) é determinado a partir do comportamento tensão-deformação em tração de um material.

Outra maneira de definir tenacidade é como a habilidade de um material absorver energia e se deformar plasticamente antes de fraturar. Para condições de carregamento dinâmico (elevada taxa de deformação) e quando um entalhe (ou ponto de concentração de tensões) está presente, a *tenacidade ao entalhe* é averiguada por meio de um ensaio de impacto, como será discutido na Seção 8.6.

Para uma situação estática (pequena taxa de deformação), uma medida da tenacidade nos metais (inferida a partir da deformação plástica) pode ser determinada a partir dos resultados de um ensaio tensão-deformação em tração. Ela é a área sob a curva σ - ϵ até o ponto da fratura. As unidades são as mesmas para a resiliência (isto é, energia por unidade de volume do material). Para que um metal seja tenaz, ele precisa exibir tanto resistência quanto ductilidade. Isso está demonstrado na Figura 6.13, onde estão representadas graficamente curvas tensão-deformação para ambos os tipos de metais. Assim, apesar de o metal frágil ter maior resistência ao escoamento e limite de resistência à tração, ele possui uma tenacidade menor que o material dúctil, como pode ser visto comparando as áreas ABC e $AB'C'$ na Figura 6.13.



Verificação de Conceitos 6.2 Entre os metais listados na Tabela 6.3,

- (a) Qual terá a maior redução percentual em área? Por quê?
- (b) Qual é o mais resistente? Por quê?
- (c) Qual é o mais rígido? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Tabela 6.3 Dados Tensão-Deformação em Tração para Vários Metais Hipotéticos, para Serem Usados nas Verificações de Conceitos 6.2 e 6.4

Material	Resistência ao Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Fratura	Resistência à Fratura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
A	310	340	0,23	265	210
B	100	120	0,40	105	150
C	415	550	0,15	500	310
D	700	850	0,14	720	210
E	Fratura antes do escoamento			650	350

6.7 TENSÃO E DEFORMAÇÃO VERDADEIRA

A partir da Figura 6.11, a diminuição da tensão necessária para continuar a deformação após o ponto máximo, ponto M , parece indicar que o metal está se tornando menos resistente. Isso está longe de ser verdade; na realidade, sua resistência está aumentando. Contudo, a área da seção transversal está diminuindo rapidamente na região da estricção, onde a deformação está ocorrendo. Isso resulta em uma redução na capacidade do corpo de prova de suportar carga. A tensão, calculada a partir da Equação 6.1, é dada com base na área da seção transversal original, antes de qualquer deformação, e não leva em consideração essa redução da área na região do pescoço.

Às vezes, é mais significativo usar um procedimento baseado na tensão verdadeira–deformação verdadeira. A **tensão verdadeira**, σ_V , é definida como a carga F dividida pela área da seção transversal instantânea, A_i , na qual a deformação está ocorrendo (isto é, o pescoço, após o limite de resistência à tração), ou

Definição da tensão verdadeira

$$\sigma_V = \frac{F}{A_i} \quad (6.15)$$

deformação verdadeira**Definição da deformação verdadeira**

Além disso, ocasionalmente é mais conveniente representar a deformação como **deformação verdadeira**, σ_V , definida pela expressão

$$\epsilon_V = \ln \frac{l_i}{l_0} \quad (6.16)$$

Se não ocorre qualquer variação no volume durante a deformação, isto é, se

$$A_i l_i = A_0 l_0 \quad (6.17)$$

então as tensões e deformações verdadeiras e de engenharia estão relacionadas de acordo com as seguintes expressões

Conversão da tensão de engenharia em tensão verdadeira

$$\sigma_V = \sigma(1 + \epsilon) \quad (6.18a)$$

Conversão da deformação de engenharia em deformação verdadeira

$$\epsilon_V = \ln(1 + \epsilon) \quad (6.18b)$$

As Equações 6.18a e 6.18b são válidas somente até o início da estricção; além desse ponto, a tensão verdadeira e a deformação verdadeira devem ser calculadas a partir de medidas da carga, da área da seção transversal e do comprimento útil reais.

Uma comparação esquemática entre o comportamento tensão-deformação de engenharia e comportamento tensão-deformação verdadeira é feita na Figura 6.16. É importante observar que a tensão verdadeira necessária para manter uma deformação crescente continua a aumentar após o limite de resistência à tração, ponto M' .

Paralelamente à formação do pescoço, ocorre a introdução de um complexo estado de tensões na região do pescoço (isto é, a existência de outros componentes de tensão além da tensão axial). Como consequência disso, a tensão corrigida (*axial*) no pescoço é ligeiramente menor do que a tensão calculada a partir da carga aplicada e da área da seção transversal do pescoço. Isso leva à curva “corrigida” mostrada na Figura 6.16.

Para alguns metais e ligas, a região da curva tensão-deformação verdadeira, desde o início da deformação plástica até o ponto onde tem início o pescoço, pode ser aproximada pela relação

Relação tensão verdadeira-deformação verdadeira na região plástica da deformação (até o ponto de estrangulamento)

$$\sigma_V = K\epsilon_V^n \quad (6.19)$$

Nessa expressão, K e n são constantes, cujos valores irão variar de uma liga para outra e que também dependerão da condição do material (isto é, se ele foi deformado plasticamente, tratado termicamente etc.). O parâmetro n é denominado, com frequência, *coeficiente de encruamento* e possui um valor inferior à unidade. Os valores de n e de K para diversas ligas estão apresentados na Tabela 6.4.

Figura 6.16 Uma comparação entre os comportamentos tensão-deformação de engenharia e tensão-deformação verdadeira típicos em tração. O pescoço começa no ponto M , na curva de engenharia, que corresponde ao ponto M' , na curva verdadeira. A curva tensão-deformação verdadeira “corrigida” leva em consideração o complexo estado de tensão na região do pescoço.

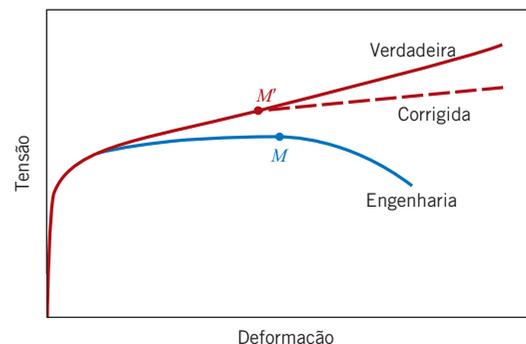


Tabela 6.4

Tabulação dos Valores de n e de K (Equação 6.19) para Várias Ligas

Material	n	K	
		MPa	psi
Aço de baixo teor de carbono (aço doce) (recozido)	0,21	600	87.000
Liga de aço 4340 (revenido a 315°C)	0,12	2650	385.000
Aço inoxidável 304 (recozido)	0,44	1400	205.000
Cobre (recozido)	0,44	530	76.500
Latão naval (recozido)	0,21	585	85.000
Liga de alumínio 2024 (tratada termicamente – T3)	0,17	780	113.000
Liga de magnésio AZ-31B (recozida)	0,16	450	66.000

PROBLEMA-EXEMPLO 6.4

Cálculos da Ductilidade e da Tensão Verdadeira na Fratura

Um corpo de prova cilíndrico feito em aço e com diâmetro original de 12,8 mm (0,505 in) é testado sob tração até sua fratura, tendo sido determinado que ele tem resistência à fratura, expressa em tensão de engenharia, σ_f , de 460 MPa (67.000 psi). Se o diâmetro de sua seção transversal no momento da fratura é de 10,7 mm (0,422 in), determine:

- (a) A ductilidade em termos da redução percentual na área.
 (b) A tensão verdadeira na fratura.

Solução

- (a) A ductilidade é calculada empregando-se a Equação 6.12, conforme

$$\begin{aligned} \% \text{ RA} &= \frac{\left(\frac{12,8 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{10,7 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{12,8 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100 \\ &= \frac{128,7 \text{ mm}^2 - 89,9 \text{ mm}^2}{128,7 \text{ mm}^2} \times 100 = 30\% \end{aligned}$$

- (b) A tensão verdadeira é definida pela Equação 6.15, para a qual, nesse caso, a área é tomada como a área no momento da fratura, A_f . Contudo, a carga na fratura deve antes ser calculada a partir da resistência à fratura, segundo

$$F = \sigma_f A_0 = (460 \times 10^6 \text{ N/m}^2)(128,7 \text{ mm}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10^6 \text{ mm}^2}\right) = 59.200 \text{ N}$$

Dessa forma, a tensão verdadeira é calculada como

$$\begin{aligned} \sigma_V &= \frac{F}{A_f} = \frac{59.200 \text{ N}}{(89,9 \text{ mm}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10^6 \text{ mm}^2}\right)} \\ &= 6,6 \times 10^8 \text{ N/m}^2 = 660 \text{ MPa} \quad (95.700 \text{ psi}) \end{aligned}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 6.5

Cálculo do Coeficiente de Encruamento

Calcule o coeficiente de encruamento n na Equação 6.19 para uma liga na qual uma tensão verdadeira de 415 MPa (60.000 psi) produz uma deformação verdadeira de 0,10; considere um valor de 1035 MPa (150.000 psi) para K .

Solução

Isso exige alguma manipulação algébrica da Equação 6.19 para que n se torne o parâmetro dependente. Isso é obtido tomando-se os logaritmos de ambos os lados e rearranjando a equação. Então, resolvendo em função de n , temos

$$\begin{aligned} n &= \frac{\log \sigma_V - \log K}{\log \epsilon_V} \\ &= \frac{\log(415 \text{ MPa}) - \log(1035 \text{ MPa})}{\log(0,1)} = 0,40 \end{aligned}$$

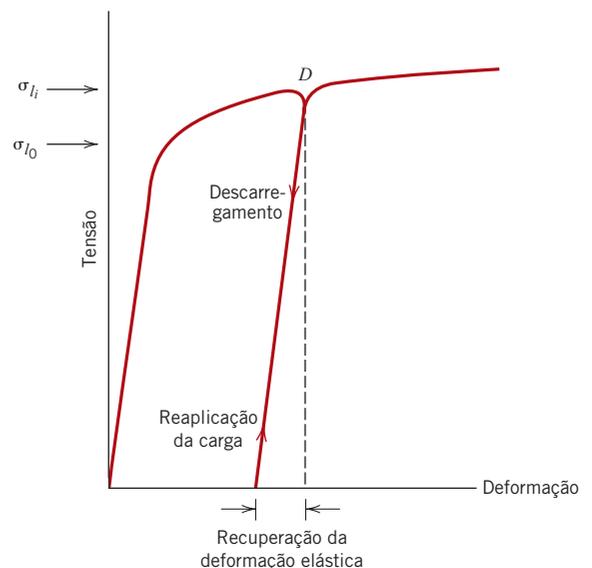
6.8 RECUPERAÇÃO ELÁSTICA APÓS DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Com a liberação da carga durante o desenrolar de um ensaio tensão-deformação, uma fração da deformação total é recuperada como deformação elástica. Esse comportamento está mostrado na Figura 6.17, um gráfico tensão-deformação de engenharia esquemático. Durante o ciclo de descarregamento, a curva percorre uma trajetória aproximadamente linear a partir do ponto de descarregamento (ponto D), e sua inclinação é praticamente idêntica à do módulo de elasticidade, isto é, paralela à porção elástica, inicial da curva. A magnitude dessa deformação elástica, que é recuperada durante o descarregamento, corresponde à recuperação da deformação, como mostrado na Figura 6.17. Se a carga for reaplicada, a curva percorrerá essencialmente essa mesma porção linear, porém na direção oposta à que foi percorrida durante o descarregamento; o escoamento ocorrerá novamente no nível de tensão de descarregamento em que este teve início. Também haverá uma recuperação da deformação elástica associada à fratura.

6.9 DEFORMAÇÕES COMPRESSIVA, CISALHANTE E TORCIONAL

Evidentemente, os metais podem sofrer deformação plástica sob a influência da aplicação de cargas compressivas, cisalhantes e de torção. O comportamento tensão-deformação resultante na região plástica será semelhante ao exibido pela componente de tração (Figura 6.10a: escoamento e a curvatura associada). Contudo, na compressão não existirá um valor máximo, uma vez que não há formação de pescoço; adicionalmente, o modo de fratura será diferente daquele que ocorre na tração.

Figura 6.17 Diagrama esquemático tensão-deformação em tração mostrando os fenômenos de recuperação da deformação elástica e de encruamento. A resistência ao escoamento inicial é designada como σ_0 ; σ_{ii} é a resistência ao escoamento após a liberação da carga no ponto D e a subsequente reaplicação da carga.





Verificação de Conceitos 6.3 Trace um gráfico esquemático mostrando o comportamento tensão-deformação de engenharia em tração para uma liga metálica típica até o ponto de fratura. Em seguida, superponha nesse gráfico uma curva esquemática tensão-deformação de engenharia em compressão para a mesma liga. Explique quaisquer diferenças que existam entre as duas curvas.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

6.10 DUREZA

dureza

Outra propriedade mecânica que pode ser importante considerar é a **dureza**, uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena indentação ou um risco). Os primeiros ensaios de dureza foram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da capacidade de um material riscar outro material mais macio. Um sistema qualitativo e um tanto quanto arbitrário de indexação da dureza foi assim concebido, denominado *escala Mohs*, que varia de 1, para o talco, na extremidade de menor dureza da escala, até 10, para o diamante. Ao longo dos anos foram desenvolvidas técnicas quantitativas de dureza, nas quais um pequeno indentador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e de taxa de aplicação. A profundidade ou o tamanho da indentação resultante é medida e então relacionada com um número de dureza; quanto mais macio for o material, maior e mais profunda será a indentação, e menor será o número-índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas (em vez de absolutas), e deve-se tomar cuidado ao comparar valores determinados por técnicas diferentes.

Os ensaios de dureza são realizados com maior frequência que qualquer outro ensaio mecânico, por diversas razões:

1. Eles são simples e baratos — ordinariamente, nenhum corpo de prova especial precisa ser preparado, e os equipamentos de ensaio são relativamente baratos.
2. O ensaio é não destrutivo — o corpo de prova não é fraturado, tampouco é excessivamente deformado; uma pequena indentação é a única deformação.
3. Com frequência, outras propriedades mecânicas podem ser estimadas a partir dos dados de dureza, como, por exemplo, o limite de resistência à tração (Figura 6.19).

Ensaio de Dureza Rockwell¹³

Os ensaios Rockwell constituem o método mais comumente utilizado para medir a dureza, pois são muito simples de executar e não exigem quaisquer habilidades especiais. Várias escalas diferentes podem ser aplicadas a partir de combinações possíveis de vários indentadores e diferentes cargas, que permitem o ensaio de praticamente todas as ligas metálicas (assim como de alguns polímeros). Os indentadores incluem esferas de aço endurecidas, com diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 de polegada (1,588; 3,175; 6,350 e 12,70 mm, respectivamente) e um indentador cônico de diamante (Brale), usado para os materiais mais duros.

Com esse sistema, um número de dureza é determinado pela diferença na profundidade de indentação resultante da aplicação de uma carga inicial menor, seguida por uma carga principal maior; a utilização de uma carga menor aumenta a precisão do ensaio. Com base nas magnitudes das cargas menor e principal, existem dois tipos de ensaios: Rockwell e Rockwell superficial. No ensaio Rockwell, a carga menor é de 10 kg, enquanto as cargas principais são de 60, 100 e 150 kg. Cada escala é representada por uma letra do alfabeto; várias delas estão listadas com seus indentadores e suas cargas correspondentes nas Tabelas 6.5 e 6.6a. Para os ensaios superficiais, a carga menor é de 3 kg, enquanto os valores possíveis para a carga principal são de 15, 30 e 45 kg. Essas escalas são identificadas pelos números 15, 30 ou 45 (de acordo com a carga), seguidos pelas letras N, T, W, X ou Y, dependendo do indentador. Os ensaios superficiais são realizados com frequência para corpos de prova finos. A Tabela 6.6b apresenta várias escalas superficiais.

Quando se especificam as durezas Rockwell e superficial, tanto o número de dureza quanto o símbolo da escala devem ser indicados. A escala é designada pelo símbolo HR seguido pela iden-

¹³Norma ASTM E18, “Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials” (Métodos-padrão de Ensaio para Dureza Rockwell de Materiais Metálicos).

tificação da escala apropriada.¹⁴ Por exemplo, 80 HRB representa uma dureza Rockwell de 80 na escala B, enquanto 60 HR30W indica uma dureza superficial de 60 na escala 30 W.

Para cada escala, a dureza pode variar até 130; contudo, conforme os valores de dureza passam de 100 ou caem abaixo de 20 em qualquer escala, eles se tornam imprecisos; e porque as escalas apresentam alguma superposição, em tais casos é melhor utilizar a próxima escala de maior dureza ou de menor dureza.

Imprecisões também resultam quando o corpo de prova é muito fino, se uma indentação é feita muito próxima à borda, ou se duas impressões são feitas muito próximas uma da outra. A espessura do corpo de prova deve ser de pelo menos 10 vezes a profundidade da indentação e deve ser dado um espaçamento de pelo menos três diâmetros da indentação entre o centro de uma indentação e a borda do corpo de prova, ou até o centro de uma segunda indentação. Adicionalmente, o ensaio de corpos de provas empilhados uns sobre os outros não é recomendado. Finalmente, a precisão depende de a indentação ser feita sobre uma superfície lisa e plana.

O dispositivo moderno para efetuar medições da dureza Rockwell é automatizado e muito simples de ser usado; a leitura da dureza é direta, e cada medição exige apenas alguns segundos. Esse dispositivo também permite uma variação no tempo de aplicação da carga. Essa variável também deve ser considerada quando se interpretam os dados de dureza.

Ensaio de Dureza Brinell¹⁵

Nos ensaios Brinell e nas medições Rockwell, um indentador esférico e duro é forçado contra a superfície do metal a ser testado. O diâmetro do indentador de aço endurecido (ou de carbeto de tungstênio) é de 10,00 mm (0,394 in). As cargas-padrão variam entre 500 e 3000 kg, em incrementos de 500 kg. Durante um ensaio, a carga é mantida constante por um tempo especificado (entre 10 e 30 s). Os materiais mais duros exigem a aplicação de cargas maiores. O número de dureza Brinell, HB, é uma função tanto da magnitude da carga quanto do diâmetro da indentação resultante (veja a Tabela 6.5).¹⁶ Esse diâmetro é medido com um microscópio especial de baixo aumento, empregando uma escala que está gravada na ocular. O diâmetro medido é então convertido no número HB apropriado, com o auxílio de um gráfico; apenas uma única escala é empregada com essa técnica.

Existem técnicas semiautomáticas para a medição da dureza Brinell. Essas técnicas empregam sistemas de varredura ótica, que consistem em uma câmera digital montada sobre uma sonda flexível, permitindo o posicionamento da câmera sobre a indentação. Os dados da câmera são transferidos para um computador, que analisa a indentação, determina seu tamanho, e então calcula o número de dureza Brinell. Para essa técnica, as exigências de acabamento superficial são normalmente mais restritivas do que para as medições manuais.

As exigências de espessura máxima do corpo de prova, assim como de posição da indentação (em relação às bordas do corpo de prova) e de espaçamento mínimo da indentação, são as mesmas que para os ensaios Rockwell. Adicionalmente, é necessária uma indentação bem definida; isso requer uma superfície lisa e plana em que é feita a indentação.

Ensaio de Microdureza Knoop e Vickers¹⁷

Duas outras técnicas de ensaio de dureza são a Knoop (pronunciado *nūp*) e a Vickers (algumas vezes também chamada de *pirâmide de diamante*). Em cada um desses ensaios, um indentador de diamante, muito pequeno e com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas são muito menores que para os ensaios Rockwell e Brinell, variando entre 1 e 1000 g. A indentação resultante é observada sob um microscópio e medida; essa medição é então convertida em um número de dureza (Tabela 6.5). Pode ser necessária uma preparação cuidadosa da superfície do corpo de prova (lixamento e polimento), para assegurar uma indentação bem definida, capaz de ser medida com precisão. Os números de dureza Knoop e Vickers são designados por HK e HV, respectivamente,¹⁸ e as escalas de dureza para ambas as técnicas são aproximadamente

¹⁴Com frequência, as escalas Rockwell também são designadas por um R seguido pela letra da escala apropriada como subscrito; por exemplo, R_C representa a escala Rockwell C.

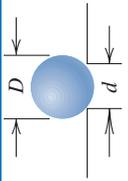
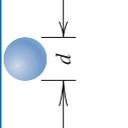
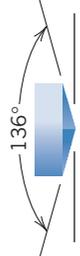
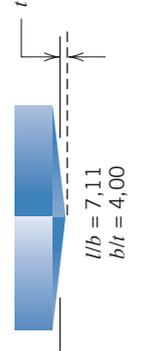
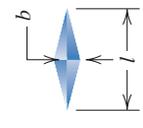
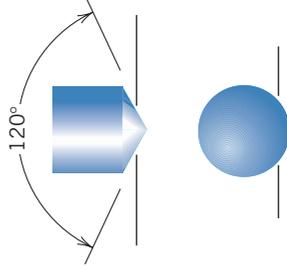
¹⁵Norma ASTM E10, “Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials” (Método-padrão de Ensaio para Dureza Brinell de Materiais Metálicos).

¹⁶O número de dureza Brinell também é representado por BHN.

¹⁷Norma ASTM E 92, “Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials” (Método-padrão de Ensaio para Dureza Vickers de Materiais Metálicos) e Norma ASTM E384, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials” (Método-padrão de Ensaio para a Microdureza de Materiais).

¹⁸Algumas vezes, KHN e VHN são considerados para representar os números de dureza Knoop e Vickers, respectivamente.

Tabela 6.5 Técnicas de Ensaio de Dureza

Ensaio	Indentador	Forma da Indentação		Carga	Fórmula para o Número de Dureza ^a
		Vista Lateral	Vista Superior		
Brinell	Esfera de aço ou carbeto de tungstênio com 10 mm			P	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Microdureza Vickers	Pirâmide de diamante			P	$HV = 1,854P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirâmide de diamante			P	$HK = 14,2P/l^2$
Rockwell e Rockwell Superficial	Cone de diamante; esferas de aço com diâmetros de $\frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ in			60 kg } Rockwell 100 kg } 150 kg } 15 kg } Rockwell superficial 30 kg } 45 kg }	

^aPara as fórmulas de dureza dadas, P (a carga aplicada) está em kg, enquanto D, d, d₁ e l estão todos em mm.

Fonte: Adaptada de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, Nova York.

Tabela 6.6a Escalas de Dureza Rockwell

Símbolo da Escala	Indentador	Carga Principal (kg)
A	Diamante	60
B	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	100
C	Diamante	150
D	Diamante	100
E	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	100
F	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	60
G	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	150
H	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	60
K	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	150

Tabela 6.6b Escalas de Dureza Rockwell Superficial

Símbolo da Escala	Indentador	Carga Principal (kg)
15N	Diamante	15
30N	Diamante	30
45N	Diamante	45
15T	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	15
30T	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	30
45T	Esfera com $\frac{1}{16}$ in	45
15W	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	15
30W	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	30
45W	Esfera com $\frac{1}{8}$ in	45

equivalentes. Os métodos Knoop e Vickers são conhecidos como *métodos de ensaio de microdureza* com base no tamanho do indentador. Ambos os métodos são bem adequados para a medição da dureza em regiões pequenas e selecionadas de um corpo de prova; além disso, o método Knoop é aplicado para o ensaio de materiais frágeis, tais como os materiais cerâmicos (Seção 12.11).

Os equipamentos modernos para ensaios de microdureza foram automatizados com o acoplamento do dispositivo indentador a um analisador de imagens, que incorpora um computador e um pacote de software. O software controla importantes funções do sistema, de modo a incluir a localização da indentação, o espaçamento entre impressões, o cálculo dos valores de dureza e a representação gráfica dos dados.

Outras técnicas para ensaios de dureza também são empregadas com frequência, mas não serão discutidas neste texto. Essas técnicas incluem a microdureza ultrassônica, os ensaios de dureza dinâmica (escleroscopia), os ensaios com durômetro (para materiais plásticos e elastoméricos) e os ensaios de dureza ao risco. Esses métodos estão descritos nas referências fornecidas no final do capítulo.

Conversão da Dureza

É muito desejável poder converter a dureza medida em outra escala de dureza. No entanto, uma vez que a dureza não é uma propriedade bem definida dos materiais, e em razão das diferenças experimentais entre as várias técnicas, não foi desenvolvido um sistema de conversão abrangente. Os dados de conversão de dureza foram determinados experimentalmente, e foi observado que eles dependem do tipo e das características do material. Os dados de conversão mais confiáveis existentes são para os aços, e alguns desses estão apresentados na Figura 6.18 para as escalas Knoop, Brinell e duas escalas Rockwell; a escala Mohs também está incluída. Tabelas de conversão detalhadas para vários outros metais e ligas estão incluídas na Norma ASTM E140, “Standard Hardness Conversion Tables for Metals” (Tabelas-padrão para a Conversão da Dureza de Metais). Com base na discussão anterior, deve-se tomar cuidado quando se extrapolarem os dados de conversão de um sistema de ligas para outro.

Correlação entre a Dureza e o Limite de Resistência à Tração

Tanto o limite de resistência à tração quanto a dureza são indicadores da resistência de um metal à deformação plástica. Consequentemente, eles são aproximadamente proporcionais, como mostrado na Figura 6.19, para o limite de resistência à tração em função da dureza HB para o ferro fundido, o aço e o latão. A mesma relação de proporcionalidade indicada na Figura 6.19 não ocorre para todos os metais. Como regra geral para a maioria dos aços, a dureza HB e o limite de resistência à tração estão relacionados de acordo com

Para as ligas de aço, a conversão da dureza Brinell em limite de resistência à tração

$$LRT \text{ (MPa)} = 3,45 \times HB \quad (6.20a)$$

$$LRT \text{ (psi)} = 500 \times HB \quad (6.20b)$$

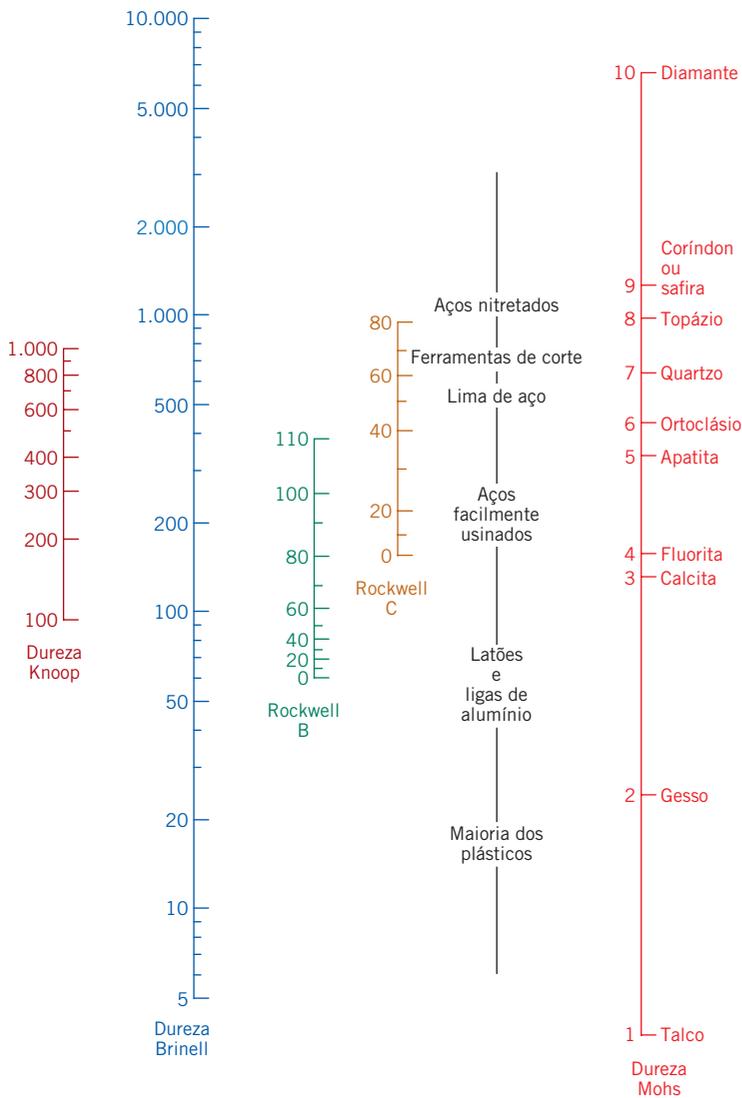


Figura 6.18 Comparação entre várias escalas de dureza. (Adaptada de G. F. Kinney, *Engineering Properties and Applications of Plastics*, p. 202. Copyright © 1957, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Verificação de Conceitos 6.4 Entre os metais listados na Tabela 6.3, qual tem a maior dureza? Por quê?

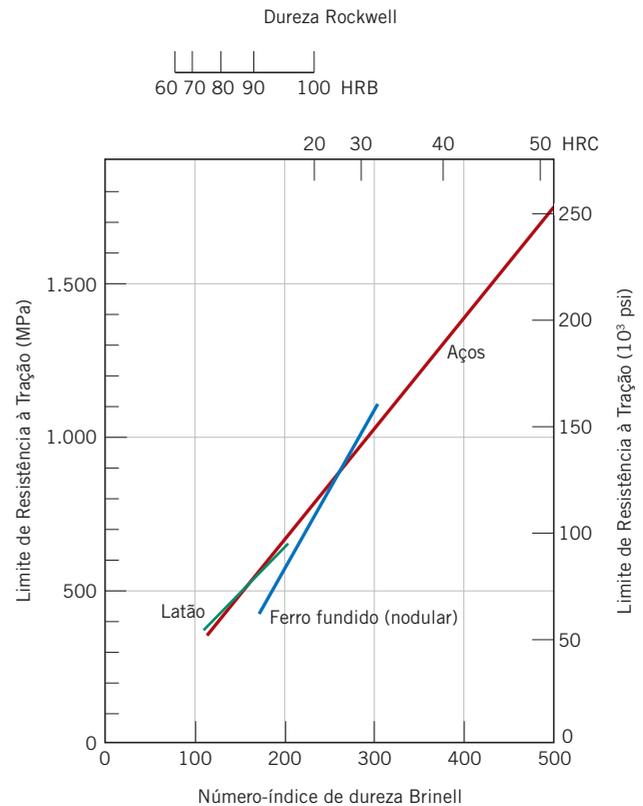
[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Tabela 6.7
Resumo das Propriedades Mecânicas dos Metais

Propriedade	Símbolo	Medida de
Módulo de Elasticidade	E	Rigidez — resistência à deformação elástica
Resistência ao escoamento	σ_t	Resistência à deformação plástica
Limite de resistência à tração	LRT	Capacidade máxima de suportar carga
Ductilidade	%AL, %RA	Grau de deformação plástica na fratura
Módulo de resiliência	U_r	Absorção de energia — deformação elástica
Tenacidade (estática)	—	Absorção de energia — deformação plástica
Dureza	por exemplo, HB, HRC	Resistência a uma deformação localizada na superfície

Figura 6.19 Relações entre a dureza e o limite de resistência à tração para aço, latão e ferro fundido.

[Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9ª edição. B. Bardes (Editor), 1978; e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição. H. Baker (Editor-gerente), 1979. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



Isso conclui nossa discussão das propriedades de tração dos metais. Para fins de resumo, a Tabela 6.7 lista essas propriedades, os seus símbolos e as suas características (qualitativamente).

Variabilidade nas Propriedades e Fatores de Projeto e Segurança

6.11 VARIABILIDADE NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

Neste ponto, vale a pena discutir uma questão que algumas vezes se mostra problemática para muitos estudantes de engenharia — qual seja, a questão de que as propriedades medidas para os materiais não são grandezas exatas. Isto é, mesmo se dispusermos do mais preciso dispositivo de medição e de um procedimento de ensaio altamente controlado, sempre existirá alguma dispersão ou variabilidade nos dados coletados a partir de diferentes amostras do mesmo material. Por exemplo, considere uma quantidade de amostras de tração idênticas, preparadas a partir de uma única barra de alguma liga metálica, que, a seguir, são testadas em um mesmo equipamento para determinar seu comportamento tensão-deformação. O mais provável é que vamos observar que cada gráfico tensão-deformação resultante é ligeiramente diferente dos demais. Isso pode levar a uma variedade de valores para o módulo de elasticidade, a resistência ao escoamento e o limite de resistência à tração. Diversos fatores levam a incertezas nos dados medidos. Esses fatores incluem o método de ensaio, as variações nos procedimentos de fabricação dos corpos de provas, as influências do operador e a calibração do equipamento. Além disso, podem existir falhas na homogeneidade dentro do mesmo lote do material e/ou ligeiras diferenças na sua composição, ou outras diferenças de um lote para outro. Obviamente, devem ser tomadas medidas apropriadas para minimizar a possibilidade de erros de medição, assim como para diminuir aqueles fatores que levam a variabilidades nos dados.

Também deve ser mencionado que existe dispersão na medição de outras propriedades dos materiais, tais como massa específica, condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica.

É importante que o engenheiro de projetos se conscientize de que a dispersão e a variabilidade nas propriedades dos materiais são inevitáveis e devem ser tratadas de maneira apropriada. Ocasionalmente, os dados devem ser submetidos a tratamentos estatísticos, e probabilidades devem

ser determinadas. Por exemplo, em vez de fazer a pergunta “Qual é a resistência à fratura dessa liga?”, o engenheiro deve se acostumar a fazer a seguinte pergunta: “Qual é a probabilidade de essa liga falhar sob essas circunstâncias específicas?”

Com frequência, convém especificar um valor típico e um grau de dispersão (ou espalhamento) para determinada propriedade medida; em geral, isso é feito tirando-se a média e o desvio-padrão, respectivamente.

Cálculo dos Valores da Média e do Desvio-padrão

Um *valor médio* é obtido dividindo-se a soma de todos os valores medidos pelo número de medições realizadas. Em termos matemáticos, a média de determinado parâmetro x é dada por

Cálculo do
valor médio

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6.21)$$

em que n é o número de observações ou medições e x_i é o valor de uma dada medição.

Além disso, o desvio-padrão s é determinado aplicando-se a seguinte expressão:

Cálculo do
desvio-padrão

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (6.22)$$

em que x_i , e n têm as definições dadas anteriormente. Um valor elevado para o desvio-padrão corresponde a um elevado grau de espalhamento.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.6

Cálculos da Média e do Desvio-Padrão

Os seguintes limites de resistência à tração foram medidos para quatro corpos de prova da mesma liga de aço:

Número da Amostra	Limite de Resistência à Tração (Mpa)
1	520
2	512
3	515
4	522

(a) Calcule o limite de resistência à tração médio.

(b) Determine o desvio-padrão.

Solução

(a) O limite de resistência à tração médio (\overline{LRT}) é calculado considerando-se a Equação 6.21 com $n = 4$:

$$\begin{aligned} \overline{LRT} &= \frac{\sum_{i=1}^4 (LRT)_i}{4} \\ &= \frac{520 + 512 + 515 + 522}{4} \\ &= 517 \text{ MPa} \end{aligned}$$

(b) Para o desvio-padrão, usando a Equação 6.22, obtemos

$$\begin{aligned}
 s &= \left[\frac{\sum_{i=1}^4 \{(LRT)_i - \overline{LRT}\}^2}{4 - 1} \right]^{1/2} \\
 &= \left[\frac{(520 - 517)^2 + (512 - 517)^2 + (515 - 517)^2 + (522 - 517)^2}{4 - 1} \right]^{1/2} \\
 &= 4,6 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$

A Figura 6.20 apresenta o limite de resistência à tração por corpo de prova para este Problema-Exemplo, e também como os dados podem ser representados em formato gráfico. O ponto para o limite de resistência à tração (Figura 6.20b) corresponde ao valor médio (\overline{LRT}), enquanto a dispersão está representada por barras de erro (linhas horizontais curtas) localizadas acima e abaixo do símbolo para o ponto médio e conectadas a esse símbolo por linhas verticais. A barra de erro superior está posicionada em um valor que equivale ao valor médio mais o desvio-padrão ($\overline{LRT} + s$), enquanto a barra de erro inferior corresponde à média menos o desvio-padrão ($\overline{LRT} - s$).

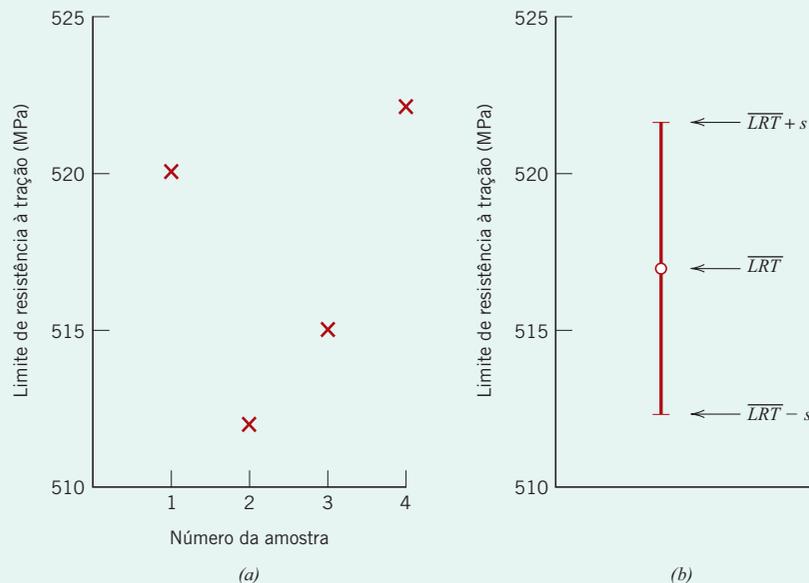


Figura 6.20 (a) Dados para os limites de resistência à tração associados ao Problema-Exemplo 6.6. (b) Maneira como esses dados poderiam ser representados graficamente. O ponto corresponde ao valor médio do limite de resistência à tração (\overline{LRT}); as barras de erro que indicam o grau de dispersão correspondem ao valor médio mais e menos o desvio-padrão ($\overline{LRT} \pm s$).

6.12 FATORES DE PROJETO E SEGURANÇA

Haverá sempre incertezas na caracterização da magnitude das cargas aplicadas e dos níveis de tensão associados a elas durante as condições de serviço; de maneira geral, os cálculos das cargas são apenas aproximados. Além disso, como observado na Seção 6.11, virtualmente todos os materiais em engenharia exibem uma variabilidade nas suas propriedades mecânicas medidas, possuem imperfeições que foram introduzidas durante sua fabricação e, em alguns casos, terão sido submetidos a danos durante o serviço. Conseqüentemente, devem ser empregados procedimentos de projeto para a proteção contra falhas não previstas. Durante o século XX, o protocolo consistia em reduzir a tensão aplicada por um *fator de segurança de projeto*. Embora esse ainda seja um procedimento aceitável para algumas aplicações estruturais, ele não proporciona segurança adequada para aplicações

críticas, tais como as encontradas nos componentes estruturais de aeronaves e pontes. O procedimento atual para essas aplicações estruturais críticas consiste em utilizar materiais com tenacidades adequadas e também oferecer redundância no projeto estrutural (isto é, estruturas duplicadas ou em excesso), desde que haja inspeções regulares para detectar a presença de defeitos e, quando necessário, remover ou reparar com segurança os componentes danificados. (Esses tópicos serão discutidos no Capítulo 8, *Falha* — especificamente na Seção 8.5.)

tensão de projeto

Para situações estáticas menos críticas e quando são usados materiais dúcteis, uma **tensão de projeto**, σ_p , é definida como o nível de tensão calculado σ_c (com base na carga máxima estimada) multiplicado por um *fator de projeto*, N' ; isto é,

$$\sigma_p = N' \sigma_c \quad (6.23)$$

em que N' é um número maior que a unidade. Dessa forma, o material a ser empregado para a aplicação específica é selecionado de modo tal que ele possua uma resistência ao escoamento pelo menos tão elevada quanto esse valor de σ_p .

tensão admissível

Alternativamente, uma **tensão admissível** ou *tensão de trabalho*, σ_t , é usada em lugar da tensão de projeto. Essa tensão admissível está baseada na resistência ao escoamento do material, e é definida como a resistência ao escoamento dividido por um *fator de segurança*, N , ou

Cálculo da
tensão admissível
(ou de trabalho)

$$\sigma_t = \frac{\sigma_l}{N} \quad (6.24)$$

O emprego da tensão de projeto (Equação 6.23) é, em geral, preferível, uma vez que está baseado em uma estimativa da tensão máxima aplicada, em vez da resistência ao escoamento do material. Normalmente existe maior incerteza na estimativa desse nível de tensão que na especificação da resistência ao escoamento. Entretanto, na discussão deste livro estamos preocupados com os fatores que influenciam a resistência ao escoamento das ligas metálicas, e não com a determinação das tensões aplicadas; portanto, a discussão subsequente tratará de tensões de trabalho e fatores de segurança.

É necessária a seleção de um valor de N apropriado. Se o valor de N for muito grande, o resultado será um superdimensionamento do componente; isto é, ou muito material será utilizado, ou será empregada uma liga com resistência maior que a necessária. Os valores de N variam normalmente entre 1,2 e 4,0. A seleção do valor de N dependerá de vários fatores, incluindo os aspectos econômicos, a experiência prévia, a precisão pela qual as forças mecânicas e as propriedades dos materiais podem ser determinadas e, o que é mais importante, as consequências da falha em termos de perdas de vidas e/ou danos materiais. Uma vez que grandes valores de N levam a maior custo e maior peso dos materiais, os projetistas estruturais tendem a usar materiais mais tenazes junto com projetos redundantes (e que possam ser inspecionados), sempre que isso for economicamente viável.

EXEMPLO DE PROJETO 6.1

Especificação do Diâmetro de Barras de Sustentação

Um dispositivo para ensaios de tração deve ser construído com capacidade para suportar uma carga máxima de 220.000 N (50.000 lb_f). O projeto pede duas barras de sustentação cilíndricas, cada uma das quais devendo suportar metade da carga máxima. Além disso, devem ser usadas barras redondas de aço-carbono (1045), lixadas e polidas; a resistência ao escoamento e o limite de resistência à tração mínimos para essa liga são de 310 MPa (45.000 psi) e 565 MPa (82.000 psi), respectivamente. Especifique um diâmetro apropriado para essas barras de sustentação.

Solução

A primeira etapa no desenvolvimento desse projeto consiste em decidir sobre um fator de segurança, N , que permitirá, então, a determinação de uma tensão de trabalho, de acordo com a Equação 6.24. Além disso, para assegurar que o dispositivo terá uma operação segura, também queremos minimizar qualquer deflexão elástica das barras redondas durante o ensaio; portanto, um fator de segurança relativamente conservativo deve ser empregado; por exemplo, $N = 5$. Assim, a tensão de trabalho σ_t é simplesmente

$$\begin{aligned}\sigma_t &= \frac{\sigma_l}{N} \\ &= \frac{310 \text{ MPa}}{5} = 62 \text{ MPa (9000 psi)}\end{aligned}$$

A partir da definição de tensão, Equação 6.1,

$$A_0 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi = \frac{F}{\sigma_t}$$

em que d é o diâmetro da barra e F a força aplicada; além disso, cada uma das duas barras deve suportar metade da força total, ou 110.000 N (25.000 psi). Resolvendo para d , temos

$$\begin{aligned}d &= 2\sqrt{\frac{F}{\pi\sigma_t}} \\ &= \sqrt{\frac{110.000 \text{ N}}{\pi(62 \times 10^6 \text{ N/m}^2)}} \\ &= 4,75 \times 10^{-2} \text{ m} = 47,5 \text{ mm (1,87 in)}\end{aligned}$$

Portanto, o diâmetro de cada uma das barras deve ser de 47,5 mm, ou 1,87 in.

EXEMPLO DE PROJETO 6.2

Especificação de Materiais para um Tubo Cilíndrico Pressurizado

- (a) Considere um tubo cilíndrico com paredes finas que possui um raio de 50 mm e uma espessura de parede de 2 mm; esse tubo é usado para transportar um gás sob pressão. Se as pressões interna e externa do tubo são de 20 e 0,5 atm (2,027 e 0,057 MPa), respectivamente, quais, entre os metais e ligas listados na Tabela 6.8, são possíveis candidatos? Considere um fator de segurança de 4,0.

Para um cilindro com paredes finas, a tensão circunferencial (ou de “anel”) (σ) depende da diferença de pressão (Δp), do raio do cilindro (r_i) e da espessura da parede do tubo (t), da seguinte maneira:

$$\sigma = \frac{r_i \Delta p}{t} \quad (6.25)$$

Esses parâmetros estão indicados no desenho esquemático de um cilindro apresentado na Figura 6.21.

- (b) Determine quais das ligas que satisfazem ao critério na parte (a) podem ser usadas para produzir um tubo com o mais baixo custo.

Tabela 6.8 Resistência ao Escoamento, Massas Específicas e Custos por Unidade de Massa para as Ligas Metálicas Objeto do Exemplo de Projeto 6.2

Liga	Resistência ao Escoamento, σ_t (MPa)	Massa Específica ρ (g/cm ³)	Custo por Unidade de Massa, c (US\$/kg)
Aço	325	7,8	1,75
Alumínio	125	2,7	5,00
Cobre	225	8,9	7,50
Latão	275	8,5	10,00
Magnésio	175	1,8	12,00
Titânio	700	4,5	85,00

Solução

- (a) Para que esse tubo transporte o gás de maneira satisfatória e segura, queremos minimizar a possibilidade de uma deformação plástica. Para realizar isso, substituímos a tensão circunferencial na Equação 6.25 pela resistência ao escoamento do material do tubo dividido pelo fator de segurança, N , ou seja,

$$\frac{\sigma_l}{N} = \frac{r_i \Delta p}{t}$$

E, resolvendo essa expressão para σ_l , temos

$$\sigma_l = \frac{Nr_i \Delta p}{t} \quad (6.26)$$

Agora incorporamos nessa equação os valores de N , r_i , Δp e t dados no enunciado do problema, e resolvemos para σ_l . As ligas na Tabela 6.8 que possuem resistências ao escoamento maiores que esse valor são possíveis candidatas para o tubo. Portanto,

$$\sigma_l = \frac{(4,0)(50 \times 10^{-3} \text{ m})(2,027 \text{ MPa} - 0,057 \text{ MPa})}{(2 \times 10^{-3} \text{ m})} = 197 \text{ MPa}$$

Quatro das seis ligas na Tabela 6.8 possuem limites de escoamento maiores do que 197 MPa e satisfazem ao critério de projeto para esse tubo, quais sejam: aço, cobre, latão e titânio.

- (b) Para determinar o custo do tubo para cada liga, primeiro é necessário calcular o volume do tubo V , que é igual ao produto entre a área de seção transversal A e o comprimento L , isto é,

$$\begin{aligned} V &= AL \\ &= \pi(r_e^2 - r_i^2)L \end{aligned} \quad (6.27)$$

Aqui, r_e e r_i são, respectivamente, os raios interno e externo do tubo. A partir da Figura 6.21, pode-se observar que $r_e = r_i + t$, ou que

$$\begin{aligned} V &= \pi(r_e^2 - r_i^2)L = \pi[(r_i + t)^2 - r_i^2]L \\ &= \pi(r_i^2 + 2r_it + t^2 - r_i^2)L \\ &= \pi(2r_it + t^2)L \end{aligned} \quad (6.28)$$

Uma vez que o comprimento do tubo L não foi especificado, para fins de conveniência, assumimos um valor de 1,0 m. Incorporando os valores de r_i e t , fornecidos no enunciado do problema, temos o seguinte valor para V :

$$\begin{aligned} V &= \pi[(2)(50 \times 10^{-3} \text{ m})(2 \times 10^{-3} \text{ m}) + (2 \times 10^{-3} \text{ m})^2](1 \text{ m}) \\ &= 6,28 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 628 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Em seguida, é necessário determinar a massa de cada liga (em quilogramas), multiplicando esse valor de V pela massa específica da liga, ρ (Tabela 6.8), e então dividindo por 1000, que é um fator de conversão de unidades, já que 1000 mm = 1 m. Finalmente, o custo de cada liga (em US\$) é calculado a partir do produto dessa massa e o custo por unidade de massa (\bar{c}) (Tabela 6.8). Esse procedimento é expresso em forma de equação, da seguinte maneira:

$$\text{Custo} = \left(\frac{V\rho}{1000} \right) (\bar{c}) \quad (6.29)$$

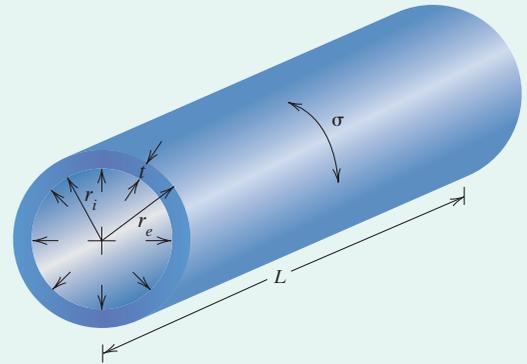


Figura 6.21 Representação esquemática de um tubo cilíndrico, o objeto do Exemplo de Projeto 6.2.

Por exemplo, para o aço,

$$\text{Custo (aço)} = \left[\frac{(628 \text{ cm}^3)(7,8 \text{ g/cm}^3)}{(1000 \text{ g/kg})} \right] (1,75 \text{ US\$/kg}) = \$8,60$$

Os valores do custo para o aço e as três outras ligas, determinados da mesma maneira, estão tabulados abaixo.

<i>Liga</i>	<i>Custo (US\$)</i>
Aço	8,60
Cobre	41,90
Latão	53,40
Titânio	240,20

Portanto, o aço é, de longe, a liga de menor custo para uso como tubo pressurizado.

RESUMO

Introdução

- Três fatores que devem ser considerados na concepção de ensaios de laboratório para avaliar as características mecânicas de materiais para uso em serviço são a natureza da carga aplicada (isto é, tração, compressão, cisalhamento), a duração da aplicação da carga e as condições do ambiente.

Conceitos de Tensão e Deformação

- Para a aplicação de uma carga em tração e compressão:
 - A tensão de engenharia σ é definida como a carga instantânea dividida pela área original da seção transversal da amostra (Equação 6.1).
 - A deformação de engenharia ϵ é expressa como a mudança no comprimento (na direção da aplicação da carga) dividida pelo comprimento original (Equação 6.2).

Comportamento Tensão-Deformação

- Um material submetido à tensão primeiro sofre uma deformação elástica, ou não permanente.
- Quando a maioria dos materiais é deformada elasticamente, a tensão e a deformação são proporcionais — isto é, um gráfico da tensão em função da deformação é linear.
- Para a aplicação de cargas de tração e de compressão, a inclinação da região elástica linear da curva tensão-deformação é o módulo de elasticidade (E), segundo a Lei de Hooke (Equação 6.5).
- Para um material que exhibe comportamento elástico não linear, são considerados os módulos tangente e secante.
- Ao nível atômico, a deformação elástica de um material corresponde ao estiramento das ligações interatômicas e aos pequenos deslocamentos atômicos correspondentes.
- Para as deformações elásticas cisalhantes, a tensão cisalhante (τ) e a deformação cisalhante (γ) são proporcionais entre si (Equação 6.7). A constante de proporcionalidade é o módulo de cisalhamento (G).
- A deformação elástica dependente do tempo é denominada *anelástica*.

Propriedades Elásticas dos Materiais

- Outro parâmetro elástico, o coeficiente de Poisson (ν), representa a razão negativa entre as deformações transversal e longitudinal (ϵ_x e ϵ_z , respectivamente) — Equação 6.8. Os valores típicos de ν , para os metais, situam-se na faixa entre 0,25 e 0,35.
- Para um material isotrópico, os módulos de cisalhamento e elástico, e o coeficiente de Poisson estão relacionados, de acordo com a Equação 6.9.

Propriedades em Tração

- O fenômeno do escoamento ocorre no início da deformação plástica ou permanente.
- A resistência ao escoamento é indicativo da tensão na qual a deformação plástica tem início. Para a maioria dos materiais, a resistência ao escoamento é determinada a partir de um gráfico tensão-deformação utilizando a técnica da pré-deformação de 0,002.
- O limite de resistência à tração corresponde ao nível de tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia; ele representa a tensão de tração máxima que pode ser suportada por um corpo de prova.

- Para a maioria dos materiais metálicos, nos pontos de máximo das suas curvas tensão-deformação, uma pequena constrição ou “pescoço” começa a se formar em algum ponto no corpo de prova que está se deformando. Toda deformação subsequente acontece pelo estreitamento dessa região sob estrição, na qual a fratura finalmente ocorrerá.
- *Ductilidade* é uma medida do grau de deformação plástica que um material terá no momento em que ocorrer a fratura.
- Quantitativamente, a ductilidade é medida em termos do alongamento percentual e da redução na área.
 - O alongamento percentual (%AL) é uma medida da deformação plástica na fratura (Equação 6.11).

A redução percentual na área (%RA) pode ser calculada de acordo com a Equação 6.12.

- A resistência ao escoamento, o limite de resistência à tração e a ductilidade são sensíveis a qualquer deformação anterior, à presença de impurezas e/ou a qualquer tratamento térmico. O módulo de elasticidade é relativamente insensível a essas condições.
- Com o aumento da temperatura, os valores para o módulo de elasticidade, assim como para o limite de resistência à tração e a resistência ao escoamento, diminuem, enquanto a ductilidade aumenta.
- O *módulo de resiliência* é a energia de deformação por unidade de volume de material necessária para tensionar um material até o ponto de escoamento — ou a área sob a porção elástica da curva tensão-deformação de engenharia. Para um metal que exhibe comportamento elástico linear, seu valor pode ser determinado usando a Equação 6.14.
- Uma medida da tenacidade é a energia absorvida durante a fratura de um material, conforme medida pela área sob a totalidade da curva tensão-deformação de engenharia. Os metais dúcteis são normalmente mais tenazes que os metais frágeis.

Tensão e Deformação Verdadeira

- A *tensão verdadeira* (σ_v) é definida como a carga instantânea aplicada dividida pela área instantânea da seção transversal (Equação 6.15).
- A *deformação verdadeira* (ϵ_v) é igual ao logaritmo natural da razão entre os comprimentos instantâneo e original do corpo de prova, de acordo com a Equação 6.16.
- Para alguns metais, do início da deformação plástica até o surgimento da estrição, a tensão verdadeira e a deformação verdadeira estão relacionadas pela Equação 6.19.

Recuperação Elástica após Deformação Plástica

- Para uma amostra que tenha sido deformada plasticamente, se a carga for liberada, ocorrerá recuperação da deformação elástica. Esse fenômeno está ilustrado no gráfico tensão-deformação da Figura 6.17.

Dureza

- A dureza é uma medida da resistência de um material a deformações plásticas localizadas.
- As duas técnicas de ensaio de dureza mais comuns são a Rockwell e a Brinell.
 - Existem várias escalas para a dureza Rockwell; para a dureza Brinell existe uma única escala.
 - A dureza Brinell é determinada a partir do tamanho da indentação; a dureza Rockwell está baseada na diferença entre a profundidade da indentação imposta por uma carga menor e uma carga principal.
- Os nomes das duas técnicas de ensaio de microdureza por indentação são Knoop e Vickers. Pequenos indentadores e cargas relativamente pequenas são empregados nessas duas técnicas. Elas são usadas para medir as durezas de materiais frágeis (tais como as cerâmicas) e também de regiões muito pequenas de amostras.
- Para alguns metais, um gráfico da dureza em função do limite de resistência à tração é linear — isto é, esses dois parâmetros são proporcionais entre si.

Variabilidade nas Propriedades dos Materiais

- Cinco fatores que podem levar à dispersão nas propriedades medidas para os materiais são os seguintes: método de ensaio, variações no procedimento de fabricação dos corpos de prova, influências do operador, calibração do dispositivo de ensaio e não homogeneidades e/ou variações na composição de uma amostra para outra.
- Uma propriedade típica de um material é especificada, com frequência, em termos de um valor médio (\bar{x}), enquanto a magnitude da dispersão pode ser expressa como um desvio-padrão (s). As Equações 6.21 e 6.22, respectivamente, são empregadas para calcular os valores desses parâmetros.

Fatores de Projeto e Segurança

- Como resultado das incertezas tanto nas propriedades mecânicas medidas quanto nas tensões que são aplicadas em serviço, as tensões de projeto ou tensões admissíveis são normalmente utilizadas para fins de projeto. Para os materiais dúcteis, a tensão admissível (ou de trabalho), σ_t , é dependente da resistência ao escoamento e de um fator de segurança, como descrito na Equação 6.24.

Resumo das Equações

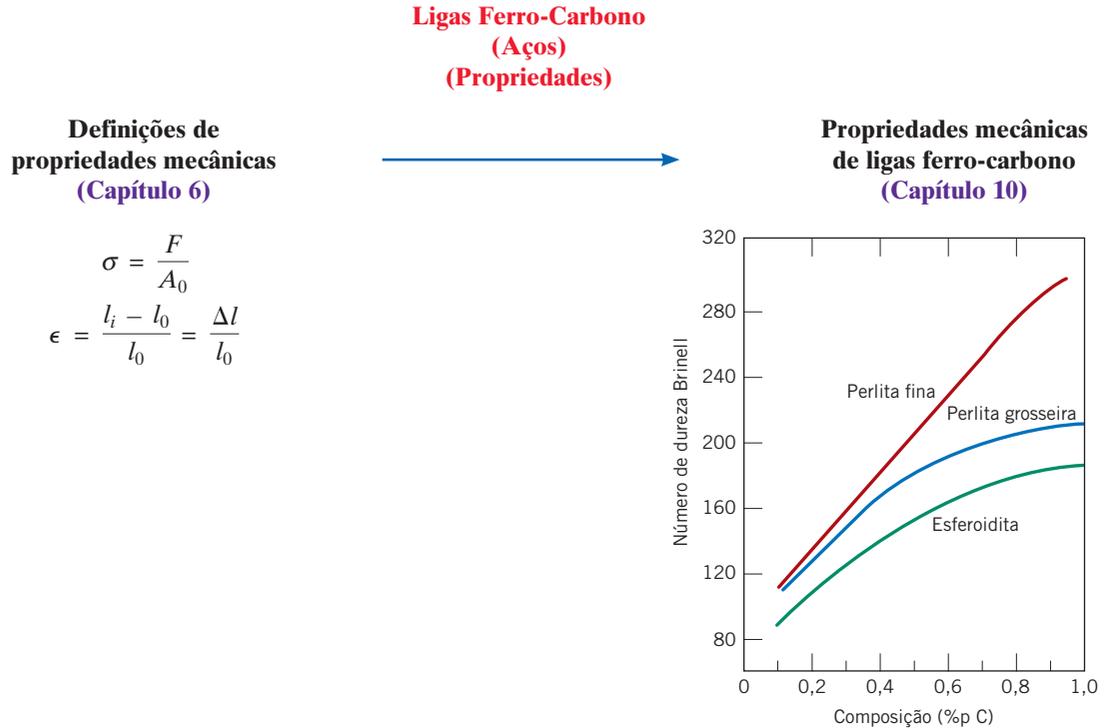
Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
6.1	$\sigma = \frac{F}{A_0}$	Tensão de engenharia	156
6.2	$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$	Deformação de engenharia	158
6.5	$\sigma = E\epsilon$	Módulo de elasticidade (Lei de Hooke)	159
6.8	$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z}$	Coefficiente de Poisson	163
6.11	$\%AL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0}\right) \times 100$	Ductilidade, alongamento percentual	168
6.12	$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) \times 100$	Ductilidade, redução percentual na área	169
6.15	$\sigma_V = \frac{F}{A_i}$	Tensão verdadeira	171
6.16	$\epsilon_V = \ln \frac{l_i}{l_0}$	Deformação verdadeira	172
6.19	$\sigma_V = K\epsilon_V^n$	Tensão verdadeira e deformação verdadeira (região plástica até o ponto de estricção)	172
6.20a	$LRT \text{ (MPa)} = 3,4 \times HB$	Limite de resistência à tração a partir da dureza Brinell	178
6.20b	$LRT \text{ (psi)} = 500 \times HB$		
6.24	$\sigma_t = \frac{\sigma_l}{N}$	Tensão admissível (de trabalho)	183

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A_0	Área da seção transversal da amostra antes da aplicação da carga
A_f	Área da seção transversal da amostra no ponto da fratura
A_i	Área instantânea da seção transversal da amostra durante a aplicação da carga
E	Módulo de elasticidade (tração e compressão)
F	Força aplicada
HB	Dureza Brinell
K	Constante do material
l_0	Comprimento da amostra antes da aplicação da carga
l_f	Comprimento da amostra na fratura
l_i	Comprimento instantâneo da amostra durante a aplicação da carga
N	Fator de segurança
n	Coefficiente de encruamento
LRT	Limite de resistência à tração
ϵ_x, ϵ_y	Valores da deformação perpendicular no sentido de aplicação da carga (isto é, na direção transversal)
ϵ_z	Valor da deformação na direção de aplicação da carga (isto é, na direção longitudinal)
σ_l	Resistência ao escoamento

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste capítulo, definimos e explicamos os tipos de deformação que as ligas metálicas apresentam (elástica e plástica), assim como as propriedades associadas (módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, dureza etc.). Com o objetivo de melhorar as características mecânicas de ligas metálicas [por exemplo, aço (Capítulo 10)], é necessário, primeiro, compreender o que essas propriedades representam. O seguinte mapa de conceitos ilustra essa relação para esses materiais.



Termos e Conceitos Importantes

anelasticidade
cisalhamento
coeficiente de Poisson
deformação de engenharia
deformação elástica
deformação plástica
deformação verdadeira
ductilidade

dureza
escoamento
limite de proporcionalidade
limite de resistência à tração
módulo de elasticidade
recuperação elástica
resiliência
resistência ao escoamento

tenacidade
tensão admissível
tensão de engenharia
tensão de projeto
tensão verdadeira

REFERÊNCIAS

- ASM Handbook, Vol. 8, *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- Bowman, K., *Mechanical Behavior of Materials*, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.
- Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Stress-Strain Curves*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- Chandler, H. (Editor), *Hardness Testing*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- Courtney, T. H., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, Waveland Press, Long Grove, IL, 2005.
- Davis, J. R. (Editor), *Tensile Testing*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986.
- Dowling, N. E., *Mechanical Behavior of Materials*, 3rd edition, Prentice Hall (Pearson Education), Upper Saddle River, NJ, 2007.
- Hosford, W. F., *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, New York, 2005.
- Meyers, M. A., and K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, New York, 2009.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Conceitos de Tensão e Deformação

- 6.1 Usando os princípios da mecânica dos materiais (isto é, as equações de equilíbrio mecânico aplicáveis a um diagrama de corpo livre), desenvolva as Equações 6.4a e 6.4b.
- 6.2 (a) As Equações 6.4a e 6.4b são expressões para as tensões normal (σ') e de cisalhamento (τ'), respectivamente, em função da tensão de tração aplicada (σ) e do ângulo de inclinação do plano no qual essas tensões são medidas (θ na Figura 6.4). Faça um gráfico em que sejam apresentados os parâmetros de orientação dessas expressões (isto é, $\cos^2 \theta$ e $\sin \theta \cos \theta$) em função de θ .
- (b) A partir desse gráfico, para qual ângulo de inclinação a tensão normal é máxima?
- (c) Ainda, em qual ângulo de inclinação a tensão cisalhante é máxima?

Comportamento Tensão-Deformação

- 6.3 Um corpo de prova de cobre com seção transversal retangular de 15,2 mm \times 19,1 mm (0,60 in \times 0,75 in) é puxado em tração com uma força de 44.500 N (10.000 lb_f), produzindo apenas deformação elástica. Calcule a deformação resultante.
- 6.4 Um corpo de prova cilíndrico de uma liga de níquel, que possui um módulo de elasticidade de 207 GPa (30×10^6 psi) e um diâmetro original de 10,2 mm (0,40 in), somente apresentará deformação elástica quando uma carga de tração de 8900 N (2000 lb_f) for aplicada. Calcule o comprimento máximo do corpo de prova antes da deformação se o alongamento máximo admissível é de 0,25 mm (0,010 in).
- 6.5 Uma barra de alumínio com 125 mm (5,0 in) de comprimento e que possui uma seção transversal quadrada com 16,5 mm (0,65 in) de aresta é puxada em tração com uma carga de 66.700 N (15.000 lb_f) e apresenta um alongamento de 0,43 mm ($1,7 \times 10^{-2}$ in). Considerando que a deformação seja inteiramente elástica, calcule o módulo de elasticidade do alumínio.
- 6.6 Considere um arame cilíndrico de níquel com 2,0 mm (0,08 in) de diâmetro e 3×10^4 mm (1200 in) de comprimento.

Calcule seu alongamento quando uma carga de 300 N (67 lb_f) é aplicada. Assuma que a deformação seja totalmente elástica.

- 6.7 Para uma liga de latão com módulo de elasticidade de 103 GPa ($15,0 \times 10^6$ psi), a tensão na qual a deformação plástica tem seu início é de 345 MPa (50.000 psi).
- (a) Qual é a carga máxima que pode ser aplicada a um corpo de prova com área de seção transversal de 130 mm² (0,2 in²) sem que ocorra deformação plástica?
- (b) Se o comprimento original do corpo de prova é de 76 mm (3,0 in), qual é o comprimento máximo ao qual ele pode ser esticado sem ocorrer deformação plástica?
- 6.8 Uma barra cilíndrica feita de aço ($E = 207$ GPa, 30×10^6 psi), que possui uma resistência ao escoamento de 310 MPa (45.000 psi), deve ser submetida a uma carga de 11.100 N (2500 lb_f). Se o comprimento da barra é de 500 mm (20,0 in), qual deve ser seu diâmetro para permitir um alongamento de 0,38 mm (0,015 in)?
- 6.9 Calcule os módulos de elasticidade para as seguintes ligas metálicas, cujos comportamentos tensão-deformação podem ser observados no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *Virtual Materials Science and Engineering – VMSE* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), aplicativo disponível na internet: (a) titânio, (b) aço revenido, (c) alumínio e (d) aço-carbono. Como esses valores se comparam àqueles apresentados na Tabela 6.1 para os mesmos metais?
- 6.10 Considere um corpo de prova cilíndrico feito de um aço liga (Figura 6.22) com 8,5 mm (0,33 in) de diâmetro e 80 mm (3,15 in) de comprimento, solicitado em tração. Determine seu alongamento quando uma carga de 65.250 N (14.500 lb_f) é aplicada.
- 6.11 A Figura 6.23 apresenta, para um ferro fundido, cinzento, a curva tensão-deformação de engenharia em tração na região elástica. Determine (a) o módulo tangente tomado a 25 MPa (3625 psi) e (b) o módulo secante tomado a 35 MPa (5000 psi).

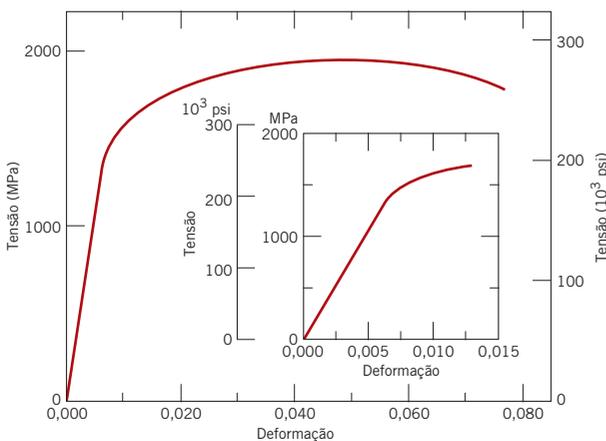


Figura 6.22 Comportamento tensão-deformação em tração para um aço-liga.

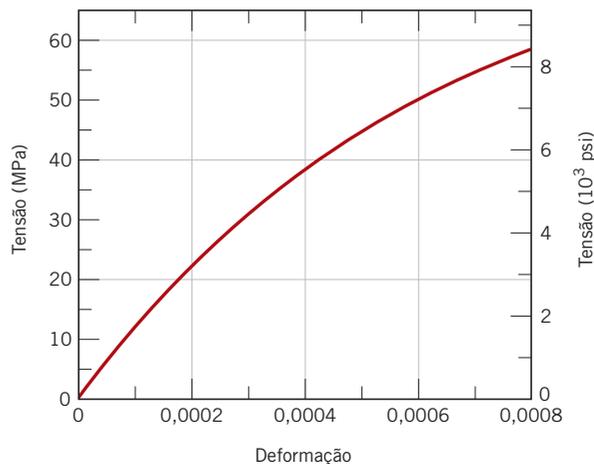


Figura 6.23 Comportamento tensão-deformação em tração para um ferro fundido cinzento.

6.12 Como observado na Seção 3.15, as propriedades físicas dos monocristais de algumas substâncias são *anisotrópicas*; ou seja, elas são dependentes da direção cristalográfica. Uma dessas propriedades é o módulo de elasticidade. Para os monocristais cúbicos, o módulo de elasticidade em uma direção genérica $[uvw]$, E_{uvw} , é descrito pela relação

$$\frac{1}{E_{uvw}} = \frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} - 3 \left(\frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} - \frac{1}{E_{\langle 111 \rangle}} \right) (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2) \quad (6.30)$$

em que $E_{\langle 100 \rangle}$ e $E_{\langle 111 \rangle}$ são os módulos de elasticidade nas direções $[100]$ e $[111]$, respectivamente; α , β e γ são os cossenos dos ângulos entre $[uvw]$ e as respectivas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Verifique se os valores de $E_{\langle 110 \rangle}$ para o alumínio, o cobre e o ferro na Tabela 3.4 estão corretos.

6.13 Na Seção 2.6, foi observado que a energia de ligação resultante, E_L , entre dois íons isolados, um positivo e o outro negativo, é uma função da distância interiônica, r , de acordo com

$$E_L = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (6.31)$$

em que A , B e n são constantes para o par de íons específico. A Equação 6.31 também é válida para a energia de ligação entre íons adjacentes nos materiais sólidos. O módulo de elasticidade E é proporcional à inclinação da curva força interiônica-separação na distância interiônica de equilíbrio; isto é,

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0}$$

Desenvolva uma expressão para a dependência do módulo de elasticidade em relação a esses parâmetros A , B e n (para o sistema com dois íons) respeitando o seguinte procedimento:

1. Estabeleça uma relação para a força F em função de r , tendo em mente que

$$F = \frac{dE_L}{dr}$$

2. Em seguida, tire a derivada dF/dr .

3. Desenvolva uma expressão para r_0 , a distância de equilíbrio. Uma vez que r_0 corresponde ao valor de r no ponto mínimo da curva de E_L em função de r (Figura 2.10b), tire a derivada dE_L/dr , iguale a derivada a zero e resolva para r , que corresponderá a r_0 .

4. Finalmente, substitua essa expressão para r_0 na relação que foi obtida ao tirar dF/dr .

6.14 Usando a solução obtida no Problema 6.13, classifique em ordem decrescente as magnitudes dos módulos de elasticidade para os seguintes materiais hipotéticos X, Y e Z. Os parâmetros A , B e n (Equação 6.31) apropriados para esses três materiais estão mostrados na tabela a seguir; eles fornecem E_L em unidades de elétron-volt e r em nanômetros:

Material	A	B	n
X	1,5	$7,0 \times 10^{-6}$	8
Y	2,0	$1,0 \times 10^{-5}$	9
Z	3,5	$4,0 \times 10^{-6}$	7

Propriedades Elásticas dos Materiais

6.15 Um corpo de prova cilíndrico de aço tendo um diâmetro de 15,2 mm (0,60 in) e um comprimento de 250 mm (10,0 in) é deformado elasticamente em tração com uma força de 48.900 N (11.000 lb_f). Considerando os dados da Tabela 6.1, determine o seguinte:

(a) Quanto esse corpo de prova irá se alongar na direção da tensão aplicada.

(b) A variação no diâmetro do corpo de prova. O diâmetro irá aumentar ou diminuir?

6.16 Uma barra cilíndrica em alumínio com 19 mm (0,75 in) de diâmetro deve ser deformada elasticamente pela aplicação de uma força ao longo do seu eixo. Aplicando os dados na Tabela 6.1, determine a força que produzirá uma redução elástica de $2,5 \times 10^{-3}$ mm ($1,0 \times 10^{-4}$ in) no diâmetro.

6.17 Um corpo de prova cilíndrico de uma dada liga metálica, com 10 mm (0,4 in) de diâmetro, é tensionado elasticamente em tração. Uma força de 15.000 N (3370 lb_f) produz uma redução no diâmetro do corpo de prova de 7×10^{-3} mm ($2,8 \times 10^{-4}$ in). Calcule o coeficiente de Poisson para esse material se o seu módulo de elasticidade é 100 GPa ($14,5 \times 10^6$ psi).

6.18 Um corpo de prova cilíndrico de uma liga metálica hipotética é tensionado em compressão. Se seus diâmetros original e final são 30,00 e 30,04 mm, respectivamente, e o seu comprimento final é 105,20 mm, calcule seu comprimento original se a deformação é totalmente elástica. Os módulos de elasticidade e de cisalhamento para essa liga são 65,5 e 25,4 GPa, respectivamente.

6.19 Considere um corpo de prova cilíndrico de alguma liga metálica hipotética que possui um diâmetro de 10,0 mm (0,39 in). Uma força de tração de 1500 N (340 lb_f) produz uma redução elástica, no diâmetro, de $6,7 \times 10^{-4}$ mm ($2,64 \times 10^{-5}$ in). Calcule o módulo de elasticidade para essa liga, dado que o coeficiente de Poisson é 0,35.

6.20 Sabe-se que uma liga de latão possui uma resistência ao escoamento de 240 MPa (35.000 psi), um limite de resistência à tração de 310 MPa (45.000 psi) e um módulo de elasticidade de 110 GPa ($16,0 \times 10^6$ psi). Um corpo de prova cilíndrico dessa liga, com 15,2 mm (0,60 in) de diâmetro e 380 mm (15,0 in) de comprimento, é tensionado em tração e se alonga 1,9 mm (0,075 in). Com base na informação dada, é possível calcular a magnitude da carga necessária para produzir essa alteração no comprimento? Caso isso seja possível, calcule a carga. Caso não seja possível, explique a razão.

6.21 Um corpo de prova metálico de formato cilíndrico e com 15,0 mm (0,59 in) de diâmetro e 150 mm (5,9 in) de comprimento deve ser submetido a uma tensão de tração de 50 MPa (7250 psi). Nesse nível de tensão, a deformação resultante será totalmente elástica.

(a) Se o alongamento deve ser inferior a 0,072 mm ($2,83 \times 10^{-3}$ in), quais dos metais na Tabela 6.1 são candidatos adequados? Por quê?

(b) Se, além disso, a máxima redução permissível no diâmetro for de $2,3 \times 10^{-3}$ mm ($9,1 \times 10^{-5}$ in) quando a tensão de tração de 50 MPa for aplicada, quais dos metais que satisfazem ao critério da parte (a) são candidatos adequados? Por quê?

6.22 Um corpo de prova metálico de formato cilíndrico com 10,7000 mm de diâmetro e 95,000 mm de comprimento deve ser submetido a uma força de tração de 6300 N. Nesse nível de força, a deformação resultante será totalmente elástica.

(a) Se o comprimento final deve ser inferior a 95,040 mm, quais dos metais na Tabela 6.1 são candidatos adequados? Por quê?

(b) Se, além disso, o diâmetro não deve ser maior que 10,698 mm enquanto a força de tração de 6300 N estiver sendo aplicada, quais dos metais que satisfazem ao critério da parte (a) são candidatos adequados? Por quê?

6.23 Considere a liga de latão para a qual o comportamento tensão-deformação está mostrado na Figura 6.12. Um corpo de prova cilíndrico desse material, com 10,0 mm (0,39 in) de diâmetro e 101,6 mm (4,0 in) de comprimento, é tracionado por uma força de 10.000 N (2250 lb_f). Se é sabido que essa liga possui um coeficiente de Poisson de 0,35, calcule: (a) o alongamento do corpo de prova e (b) a redução no diâmetro do corpo de prova.

6.24 Uma barra cilíndrica com 120 mm de comprimento e diâmetro de 15,0 mm deve ser deformada utilizando-se uma carga de tração de 35.000 N. Ela não deve sofrer deformação plástica, e a redução no seu diâmetro não deve ser superior a $1,2 \times 10^{-2}$ mm. Entre os materiais listados a seguir, quais são possíveis candidatos? Justifique sua(s) escolha(s).

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Coeficiente de Poisson
Liga de alumínio	70	250	0,33
Liga de titânio	105	850	0,36
Liga de aço	205	550	0,27
Liga de magnésio	45	170	0,35

6.25 Uma barra cilíndrica com 500 mm (20,0 in) de comprimento e diâmetro de 12,7 mm (0,50 in) deve ser submetida a uma carga de tração. Se a barra não deve sofrer deformação plástica ou um alongamento de mais de 1,3 mm (0,05 in) quando a carga aplicada for de 29.000 N (6500 lb_f), quais dos quatro metais ou ligas listados na tabela a seguir são possíveis candidatos? Justifique sua(s) escolha(s).

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)
Liga de alumínio	70	255	420
Liga de latão	100	345	420
Cobre	110	210	275
Liga de aço	207	450	550

Propriedades em Tração

6.26 A Figura 6.22 mostra o comportamento tensão-deformação de engenharia em tração para um aço.

(a) Qual é o módulo de elasticidade?

(b) Qual é o limite de proporcionalidade?

(c) Qual é a resistência ao escoamento para uma pré-deformação de 0,002?

(d) Qual é o limite de resistência à tração?

6.27 Um corpo de prova cilíndrico de uma liga de latão, com um comprimento de 100 mm (4 in), deve-se alongar apenas 5 mm (0,2 in) quando uma carga de tração de 100.000 N (22.500 lb_f) for aplicada. Sob essas circunstâncias, qual deve ser o raio do corpo de prova? Considere que essa liga de latão exibe o comportamento tensão-deformação mostrado na Figura 6.12.

6.28 Uma carga de 140.000 N (31.500 lb_f) é aplicada em um corpo de prova cilíndrico, de aço (que exibe o comportamento tensão-deformação mostrado na Figura 6.22), que possui uma seção transversal com um diâmetro de 10 mm (0,40 in).

(a) O corpo de prova apresentará deformação elástica e/ou plástica? Por quê?

(b) Se o comprimento original do corpo de prova for de 500 mm (20 in), quanto ele aumentará em comprimento quando essa carga for aplicada?

6.29 Uma barra de aço que exibe o comportamento tensão-deformação mostrado na Figura 6.22 é submetida a uma carga de tração; o corpo de prova possui 375 mm (14,8 in) de comprimento e uma seção transversal quadrada com 5,5 mm (0,22 in) de lado.

(a) Calcule a magnitude da carga necessária para produzir um alongamento de 2,25 mm (0,088 in).

(b) Qual será a deformação após a carga ter sido liberada?

6.30 Um corpo de prova cilíndrico de aço inoxidável com diâmetro de 12,8 mm (0,505 in) e comprimento útil de 50,800 mm (2,000 in) é tracionado. Use as características carga-alongamento mostradas na tabela a seguir para completar os itens (a) a (f).

Carga		Comprimento	
N	lb _f	mm	in
0	0	50,800	2,000
12.700	2.850	50,825	2,001
25.400	5.710	50,851	2,002
38.100	8.560	50,876	2,003
50.800	11.400	50,902	2,004
76.200	17.100	50,952	2,006
89.100	20.000	51,003	2,008
92.700	20.800	51,054	2,010
102.500	23.000	51,181	2,015
107.800	24.200	51,308	2,020
119.400	26.800	51,562	2,030
128.300	28.800	51,816	2,040
149.700	33.650	52,832	2,080
159.000	35.750	53,848	2,120
160.400	36.000	54,356	2,140

Continua

Carga		Comprimento	
<i>N</i>	<i>lb_f</i>	<i>mm</i>	<i>in</i>
159.500	35.850	54,864	2,160
151.500	34.050	55,880	2,200
124.700	28.000	56,642	2,230
Fratura			

- (a) Represente graficamente os dados da tensão de engenharia em função da deformação de engenharia.
- (b) Calcule o módulo de elasticidade.
- (c) Determine a resistência ao escoamento para uma pré-deformação de 0,002.
- (d) Determine o limite de resistência à tração para essa liga.
- (e) Qual é a ductilidade aproximada, em termos do alongamento percentual?
- (f) Calcule o módulo de resiliência.

6.31 Um corpo de prova de magnésio, tendo uma seção transversal retangular com dimensões de 3,2 mm × 19,1 mm ($\frac{1}{8}$ in × $\frac{3}{4}$ in), é deformado em tração. Usando os dados carga-alongamento mostrados na tabela a seguir, complete os itens (a) a (f).

Carga		Comprimento	
<i>lb_f</i>	<i>N</i>	<i>in</i>	<i>mm</i>
0	0	2,500	63,50
310	1380	2,501	63,53
625	2780	2,502	63,56
1265	5630	2,505	63,62
1670	7430	2,508	63,70
1830	8140	2,510	63,75
2220	9870	2,525	64,14
2890	12.850	2,575	65,41
3170	14.100	2,625	66,68
3225	14.340	2,675	67,95
3110	13.830	2,725	69,22
2810	12.500	2,775	70,49
Fratura			

- (a) Represente graficamente os dados da tensão de engenharia em função da deformação de engenharia.
- (b) Calcule o módulo de elasticidade.
- (c) Determine a resistência ao escoamento para uma pré-deformação de 0,002.
- (d) Determine o limite de resistência à tração para essa liga.
- (e) Calcule o módulo de resiliência.
- (f) Qual é a ductilidade em termos do alongamento percentual?

6.32 Um corpo de prova metálico, de formato cilíndrico, e com 15,00 mm de diâmetro e 120 mm de comprimento, deve ser submetido a uma força de tração de 15.000 N.

(a) Se o metal não deve sofrer qualquer deformação plástica, qual ou quais, entre o alumínio, cobre, latão, níquel, aço e titânio (Tabela 6.2), é(são) candidato(s) adequado(s)? Por quê?

(b) Se, além disso, o corpo de prova não deve alongar mais que 0,070 mm, qual ou quais, entre os metais que satisfazem ao critério para a parte (a), é(são) candidato(s) adequado(s)? Por quê? Baseie a sua escolha nos dados encontrados na Tabela 6.1.

6.33 Para a liga de titânio cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *Virtual Materials Science and Engineering – VMSE* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), aplicativo disponível na internet, determine o seguinte:

- (a) a resistência ao escoamento aproximada (para uma pré-deformação de 0,002)
- (b) o limite de resistência à tração
- (c) a ductilidade aproximada, em termos do alongamento percentual

Como esses valores se comparam àqueles das duas ligas Ti-6Al-4V apresentados na Tabela B.4 do Apêndice B?

6.34 Para a liga de aço revenido cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *Virtual Materials Science and Engineering – VMSE* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), aplicativo disponível na internet, determine o seguinte:

- (a) a resistência ao escoamento aproximada (para uma pré-deformação de 0,002)
- (b) o limite de resistência à tração
- (c) a ductilidade aproximada, em termos do alongamento percentual

Como esses valores se comparam àqueles dos aços 4140 e 4340 temperados em óleo e revenidos apresentados na Tabela B.4 do Apêndice B?

6.35 Para a liga de alumínio cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *Virtual Materials Science and Engineering – VMSE* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), aplicativo disponível na internet, determine o seguinte:

- (a) a resistência ao escoamento aproximada (para uma pré-deformação de 0,002)
- (b) o limite de resistência à tração
- (c) a ductilidade aproximada, em termos do alongamento percentual

Como esses valores se comparam àqueles da liga de alumínio 2024 (revenida T351) apresentados na Tabela B.4 do Apêndice B?

6.36 Para a liga de aço ao carbono (comum) cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *Virtual Materials Science and Engineering – VMSE* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), aplicativo disponível na internet, determine o seguinte:

- (a) a resistência ao escoamento aproximada
- (b) o limite de resistência à tração
- (c) a ductilidade aproximada, em termos do alongamento percentual.

- 6.37** Um corpo de prova metálico com formato cilíndrico, com um diâmetro original de 12,8 mm (0,505 in) e um comprimento útil de 50,80 mm (2,000 in), é tracionado até sua fratura. O diâmetro no ponto de fratura é 8,13 mm (0,320 in) e o comprimento útil na fratura é de 74,17 mm (2,920 in). Calcule a ductilidade em termos da redução percentual na área e do alongamento percentual.
- 6.38** Calcule os módulos de resiliência para os materiais que possuem os comportamentos tensão-deformação mostrados nas Figuras 6.12 e 6.22.
- 6.39** Determine o módulo de resiliência para cada uma das seguintes ligas:

Material	Resistência ao Escoamento	
	MPa	psi
Liga de aço	830	120.000
Liga de latão	380	55.000
Liga de alumínio	275	40.000
Liga de titânio	690	100.000

Use os valores para o módulo de elasticidade da Tabela 6.1.

- 6.40** Uma liga de aço a ser usada como mola deve possuir um módulo de resiliência de pelo menos 2,07 MPa (300 psi). Qual deve ser a sua resistência ao escoamento mínima?
- 6.41** Usando os dados encontrados no Apêndice B, estime o módulo de resiliência (em MPa) do aço inoxidável 17-7PH laminado a frio.

Tensão e Deformação Verdadeira

- 6.42** Mostre que as Equações 6.18a e 6.18b são válidas quando não existe qualquer variação de volume durante a deformação.
- 6.43** Demonstre que a Equação 6.16, a expressão que define a deformação verdadeira, também pode ser representada por

$$\epsilon_V = \ln \left(\frac{A_0}{A_f} \right)$$

quando o volume do corpo de prova permanece constante durante a deformação. Qual dessas duas expressões é mais válida durante a estricção? Por quê?

- 6.44** Considerando os dados no Problema 6.30 e as Equações 6.15, 6.16 e 6.18a, crie um gráfico tensão verdadeira-deformação verdadeira para o aço inoxidável. A Equação 6.18a se torna inválida após o ponto onde tem início o pescoço; portanto, na tabela a seguir, são dados os diâmetros medidos para os três últimos pontos, que devem ser usados nos cálculos da tensão verdadeira.

Carga		Comprimento		Diâmetro	
N	lb _f	mm	in	mm	in
159.500	35.850	54,864	2,160	12,22	0,481
151.500	34.050	55,880	2,200	11,80	0,464
124.700	28.000	56,642	2,230	10,65	0,419

- 6.45** Um ensaio de tração é realizado em um corpo de prova metálico, e determina-se que uma deformação plástica verdadeira de 0,16 é produzida quando uma tensão verdadeira de 500 MPa (72.500 psi) é aplicada; para o mesmo metal, o valor de K na Equação 6.19 é de 825 MPa (120.000 psi). Calcule a deformação verdadeira que resulta da aplicação de uma tensão verdadeira de 600 MPa (87.000 psi).
- 6.46** Para uma dada liga metálica, uma tensão verdadeira de 345 MPa (50.000 psi) produz uma deformação plástica verdadeira de 0,02. Se o comprimento original de um corpo de prova desse material é 500 mm (20 in), quanto ele se alongará quando for aplicada uma tensão verdadeira de 415 MPa (60.000 psi)? Considere um valor de 0,22 para o coeficiente de encruamento n .
- 6.47** Para uma liga de latão, as seguintes tensões verdadeiras produzem as deformações plásticas verdadeiras correspondentes:

Tensão Verdadeira (psi)	Deformação Verdadeira
60.000	0,15
70.000	0,25

Qual é a tensão verdadeira necessária para produzir uma deformação plástica verdadeira de 0,21?

- 6.48** Para uma liga de latão, as seguintes tensões de engenharia produzem as deformações plásticas de engenharia correspondentes, antes da estricção:

Tensão de Engenharia (MPa)	Deformação de Engenharia
315	0,105
340	0,220

Com base nessa informação, calcule a tensão de engenharia necessária para produzir uma deformação de engenharia de 0,28.

- 6.49** Determine a tenacidade (ou a energia para causar a fratura) para um metal que apresenta tanto deformação elástica quanto deformação plástica. Considere a Equação 6.5 para a deformação elástica, que o módulo de elasticidade é de 103 GPa (15×10^6 psi) e que a deformação elástica termina em uma deformação de 0,007. Para a deformação plástica, considere que a relação entre a tensão e a deformação é descrita pela Equação 6.19, em que os valores para K e n são de 1520 MPa (221.000 psi) e 0,15, respectivamente. Adicionalmente, a deformação plástica ocorre entre valores de deformação de 0,007 e 0,60, em cujo ponto ocorre a fratura.
- 6.50** Para um ensaio de tração, pode-se demonstrar que a estricção começa quando

$$\frac{d\sigma_V}{d\epsilon_V} = \sigma_V \quad (6.32)$$

Considerando a Equação 6.19, determine uma expressão para o valor da deformação verdadeira para esse ponto de início da estricção.

6.51 Tirando o logaritmo de ambos os lados da Equação 6.19, temos

$$\log \sigma_V = \log K + n \log \epsilon_V \quad (6.33)$$

Dessa forma, um gráfico de $\log \sigma_V$ em função do $\log \epsilon_V$ na região plástica, até a estricção, deve produzir uma linha reta com inclinação n e ponto de interseção (em $\log \sigma_V = 0$) $\log K$.

Usando os dados apropriados tabulados no Problema 6.30, trace um gráfico de $\log \sigma_V$ em função de $\log \epsilon_V$ e determine os valores de n e K . Será necessário converter as tensões e deformações de engenharia em tensões e deformações verdadeiras utilizando as Equações 6.18a e 6.18b.

Recuperação Elástica após Deformação Plástica

6.52 Um corpo de prova cilíndrico feito de latão, com 10,0 mm (0,39 in) de diâmetro e 120,0 mm (4,72 in) de comprimento, é tracionado com uma força de 11.750 N (2640 lb_f); a seguir, a força é liberada.

(a) Calcule o comprimento final do corpo de prova nesse instante. O comportamento tensão-deformação em tração para essa liga está mostrado na Figura 6.12.

(b) Calcule o comprimento final do corpo de prova quando a carga é aumentada para 23.500 N (5280 lb_f) e então liberada.

6.53 Um corpo de prova de aço, tendo uma seção transversal retangular com dimensões de 19 mm × 3,2 mm ($\frac{3}{4}$ in × $\frac{1}{8}$ in), tem o comportamento tensão-deformação mostrado na Figura 6.22. Esse corpo de prova é submetido a uma força de tração de 110.000 N (25.000 lb_f).

(a) Determine os valores para as deformações elástica e plástica.

(b) Se o seu comprimento original for 610 mm (24,0 in), qual será seu comprimento final após a carga no item (a) ter sido aplicada e então liberada?

Dureza

6.54 (a) Um indentador para dureza Brinell com 10 mm de diâmetro produziu uma indentação com diâmetro de 2,50 mm em um aço quando foi aplicada uma carga de 1000 kg. Calcule a dureza HB desse material.

(b) Qual será o diâmetro de uma indentação para produzir uma dureza de 300 HB quando for aplicada uma carga de 500 kg?

6.55 (a) Calcule a dureza Knoop quando uma carga de 500 g produz uma indentação com comprimento diagonal de 100 μm.

(b) A dureza HK medida de um dado material é 200. Calcule a carga aplicada se a indentação tem um comprimento diagonal de 0,25 mm.

6.56 (a) Qual é o comprimento diagonal da indentação quando uma carga de 0,60 kg produz uma dureza Vickers HV de 400?

(b) Calcule a dureza Vickers quando uma carga de 700 g produz um comprimento diagonal de indentação de 0,050 mm.

6.57 Estime as durezas Brinell e Rockwell para os seguintes materiais:

(a) O latão naval para o qual o comportamento tensão-deformação está mostrado na Figura 6.12.

(b) O aço para o qual o comportamento tensão-deformação está mostrado na Figura 6.22.

6.58 Considerando os dados representados na Figura 6.19, especifique equações, semelhantes às Equações 6.20a e 6.20b para os aços, que relacionem o limite de resistência à tração e a dureza Brinell para o latão e o ferro fundido nodular.

Variabilidade nas Propriedades dos Materiais

6.59 Cite cinco fatores que levam a dispersões nas medidas das propriedades dos materiais.

6.60 A tabela a seguir dá alguns valores de dureza Rockwell G que foram medidos a partir de um único corpo de prova de aço. Calcule os valores para a dureza média e para o desvio-padrão.

47,3	48,7	47,1
52,1	50,0	50,4
45,6	46,2	45,9
49,9	48,3	46,4
47,6	51,1	48,5
50,4	46,7	49,7

6.61 A tabela a seguir dá alguns valores de resistência ao escoamento (em MPa) que foram medidos a partir de uma mesma liga de alumínio. Calcule os valores para a resistência ao escoamento média e para o desvio-padrão.

274,3	277,1	263,8
267,5	258,6	271,2
255,4	266,9	257,6
270,8	260,1	264,3
261,7	279,4	260,5

Fatores de Projeto e Segurança

6.62 Em quais três critérios são baseados os fatores de segurança?

6.63 Determine as tensões de trabalho para as duas ligas cujos comportamentos tensão-deformação estão mostrados nas Figuras 6.12 e 6.22.

Problema com Planilha Eletrônica

6.1PE Para um corpo de prova metálico com formato cilíndrico tracionado até a fratura, dado um conjunto de dados de carga e seus comprimentos correspondentes, assim como o comprimento e o diâmetro antes da deformação, gere uma planilha que permitirá ao usuário representar graficamente **(a)** a tensão de engenharia em função da deformação de engenharia e **(b)** a tensão verdadeira em função da deformação verdadeira até o ponto de estricção.

PROBLEMAS DE PROJETO

6.P1 Uma grande torre deve ser suportada por uma série de cabos de aço. Estima-se que a carga sobre cada cabo será de 13.300 N (3000 lb_f). Determine o diâmetro mínimo necessário para o cabo, considerando um fator de segurança de 2,0 e uma resistência ao escoamento de 860 MPa (125.000 psi) para o aço.

6.P2 (a) Considere um tubo cilíndrico com paredes finas que possui um raio de 65 mm e que deve ser usado para transportar um gás sob pressão. Se as pressões interna e externa do tubo são de 100 e 2,0 atm (10,13 e 0,2026 MPa), respectivamente, calcule a espessura mínima exigida para cada uma das ligas metálicas a seguir. Considere um fator de segurança de 3,5.

(b) Um tubo construído a partir de qual das ligas irá possuir o menor custo?

Liga	Resistência ao Escoamento, σ_f (MPa)	Massa Específica, ρ (g/cm ³)	Custo por Unidade de Massa, c (US\$/kg)
Aço (comum)	375	7,8	1,65
Aço (liga)	1.000	7,8	4,00
Ferro fundido	225	7,1	2,50
Alumínio	275	2,7	7,50
Magnésio	175	1,80	15,00

6.P3 (a) Hidrogênio gasoso sob uma pressão constante de 0,658 MPa (5atm) deve escoar pelo lado interno de um tubo cilíndrico de níquel com paredes finas, o qual possui um raio de 0,125 m. A temperatura no tubo deve ser de 350°C, e a pressão do hidrogênio no lado de fora do tubo será mantida em 0,0127 MPa (0,125 atm). Calcule a espessura mínima da parede do tubo se o fluxo difusivo não puder ser superior a $1,25 \times 10^{-7}$ mol/m²·s. A concentração de hidrogênio no níquel, C_H (em mols de hidrogênio por metro cúbico de Ni), é uma função da pressão do hidrogênio, p_{H_2} (em MPa), e da temperatura absoluta T , segundo a relação

$$C_H = 30,8 \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{12.300 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (6.34)$$

Além disso, o coeficiente de difusão para a difusão do H no Ni depende da temperatura, de acordo com

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4,76 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{39.560 \text{ J/mol}}{RT}\right) \quad (6.35)$$

(b) Para tubos cilíndricos de paredes finas que estão pressurizados, a tensão circunferencial é uma função da diferença de pressão através da parede (Δp), do raio do cilindro (r) e da espessura do tubo (Δx), de acordo com a Equação 6.25, isto é,

$$\sigma = \frac{r \Delta p}{\Delta x} \quad (6.25a)$$

Calcule a tensão circunferencial à qual as paredes desse cilindro pressurizado estão expostas.

(Nota: O símbolo t é usado para a espessura da parede do cilindro na Equação 6.25 encontrada no Exemplo de Projeto 6.2; nessa versão da Equação 6.25 (isto é, Equação 6.25a), representamos a espessura da parede por Δx .)

(c) A resistência ao escoamento do Ni à temperatura ambiente é 100 MPa (15.000 psi) e, além disso, σ_f diminui cerca de 5 MPa para cada 50°C de elevação na temperatura. Você espera que a espessura de parede calculada no item **(b)** seja adequada para esse cilindro de Ni a 350°C? Por que sim, ou por que não?

(d) Se essa espessura for considerada adequada, calcule a espessura mínima que poderia ser usada sem nenhuma deformação das paredes do tubo. Em quanto o fluxo difusivo iria aumentar com essa redução na espessura da parede? Por outro lado, se a espessura determinada no item **(c)** não for adequada, especifique uma espessura mínima que deveria ser usada. Nesse caso, qual seria a redução resultante no fluxo difusivo?

6.P4 Considere a difusão do hidrogênio em regime estacionário através das paredes de um tubo cilíndrico de níquel, conforme descrito no Problema 6.P3. Um projeto especifica um fluxo difusivo de $2,5 \times 10^{-8}$ mol/m²·s, um tubo de raio 0,100 m e pressões interna e externa de 1,015 MPa (10 atm) e 0,01015 MPa (0,1 atm), respectivamente; a temperatura máxima admissível é de 300°C. Especifique uma temperatura e uma espessura de parede apropriadas para dar esse fluxo difusivo e, ainda assim, assegurar que as paredes do tubo não terão qualquer deformação permanente.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

6.1FE Um bastão de aço é tensionado em tração com uma tensão que é menor do que a sua resistência ao escoamento. O módulo de elasticidade pode ser calculado como:

- (A) Tensão axial dividida pela deformação axial
- (B) Tensão axial dividida pela variação no comprimento
- (C) Tensão axial vezes deformação axial
- (D) Carga axial dividida pela variação no comprimento

6.2FE Um corpo de prova cilíndrico feito de latão e que possui um diâmetro de 20 mm, um módulo de tração de 110 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,35 é tracionado por uma força de 40.000 N. Se a deformação é totalmente elástica, qual é a deformação experimentada pelo corpo de prova?

- (A) 0,00116
- (B) 0,00029
- (C) 0,00463
- (D) 0,01350

6.3FE Na figura a seguir é mostrada a curva tensão-deformação em tração para um aço-carbono comum.

- (a) Qual é o limite de resistência à tração dessa liga?
 (A) 650 MPa (C) 570 MPa
 (B) 300 MPa (D) 3.000 MPa
- (b) Qual é o seu módulo de elasticidade?
 (A) 320 GPa (C) 500 GPa
 (B) 400 GPa (D) 215 GPa
- (c) Qual é a resistência ao escoamento?
 (A) 550 MPa (C) 600 MPa
 (B) 420 MPa (D) 1000 MPa

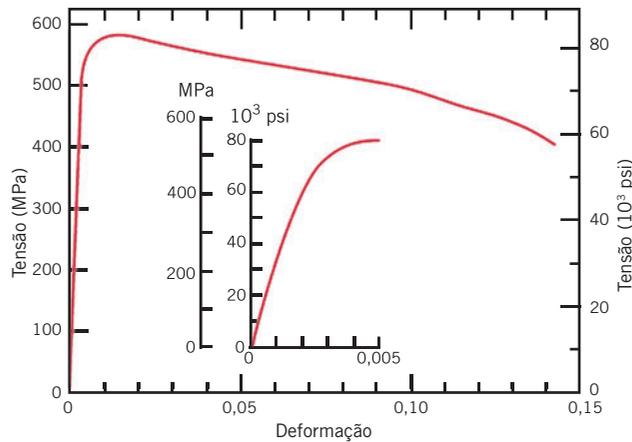
6.4FE Um corpo de prova, de aço, possui uma seção transversal retangular com 20 mm de largura e 40 mm de espessura, um módulo de cisalhamento de 207 GPa, e um coeficiente de Poisson de 0,30. Se esse corpo de prova for tensionado em tração com uma força de

60.000 N, qual será a variação na largura se a deformação for totalmente elástica?

- (A) Aumento na largura de $3,62 \times 10^{-6}$ m
 (B) Diminuição na largura de $7,24 \times 10^{-6}$ m
 (C) Aumento na largura de $7,24 \times 10^{-6}$ m
 (D) Diminuição na largura de $2,18 \times 10^{-6}$ m

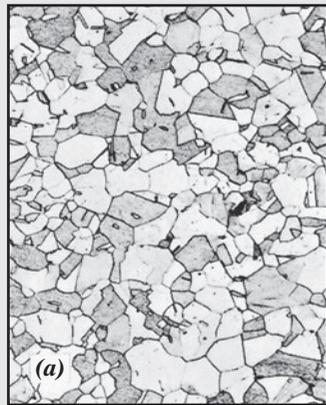
6.5FE Um corpo de prova cilíndrico de latão não deformado que possui um raio de 300 mm é deformado elasticamente até uma deformação por tração de 0,001. Se o coeficiente de Poisson para esse latão é de 0,35, qual é a variação no diâmetro do corpo de prova?

- (A) Aumento em 0,028 mm
 (B) Diminuição em $1,05 \times 10^{-4}$ m
 (C) Diminuição em $3,00 \times 10^{-4}$ m
 (D) Aumento em $1,05 \times 10^{-4}$ m



Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

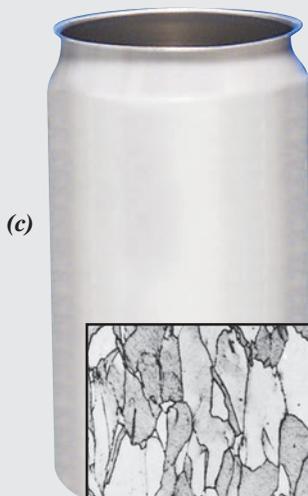
Capítulo 7 Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência



A fotografia mostrada na figura (b) é de uma lata de bebida, de alumínio, parcialmente conformada. A micrografia associada na figura (a) representa a aparência da estrutura dos grãos de alumínio — isto é, os grãos são equiaxiais (tendo aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções).

Uma lata de bebida totalmente conformada está mostrada na figura (c). A fabricação dessa lata é feita por meio de uma série de operações de estiramento profundo. Durante essas operações, as paredes da lata são deformadas plasticamente (isto é, são estiradas).

Os grãos de alumínio nessas paredes mudam de forma — isto é, eles se alongam na direção do estiramento. A estrutura resultante dos grãos é semelhante à mostrada na micrografia anexa, figura (d). A ampliação das figuras (a) e (d) é de $150\times$.



(As micrografias nas figuras (a) e (d) são de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 140. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York. Figuras (b) e (c) © William D. Callister, Jr.)

POR QUE ESTUDAR *Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência?*

Com um conhecimento da natureza das discordâncias e do papel que elas desempenham no processo de deformação plástica, somos capazes de compreender os mecanismos que estão por trás das técnicas usadas para aumentar a resistência e

endurecer os metais e suas ligas. Dessa forma, torna-se possível projetar e adaptar as propriedades mecânicas dos materiais — por exemplo, a resistência ou a tenacidade de um composto de matriz metálica.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever o movimento das discordâncias aresta e espiral a partir de uma perspectiva atômica.
2. Descrever como ocorre uma deformação plástica pelo movimento de discordâncias aresta e espiral em resposta a tensões de cisalhamento aplicadas.
3. Definir sistema de escorregamento e citar um exemplo.
4. Descrever como a estrutura dos grãos de um metal policristalino é alterada quando ele é deformado plasticamente.
5. Explicar como os contornos de grão impedem o movimento das discordâncias e por que um metal que possui grãos pequenos é mais resistente do que um com grãos grandes.
6. Descrever e explicar o aumento da resistência por solução sólida para átomos de impureza substitucional em termos das interações das deformações da rede com as discordâncias.
7. Descrever e explicar o fenômeno do encruamento (ou trabalho a frio) em termos das interações entre as discordâncias e os campos de deformação.
8. Descrever a recristalização em termos tanto da alteração da microestrutura quanto das características mecânicas do material.
9. Descrever o fenômeno do crescimento de grãos a partir das perspectivas macroscópica e atômica.

7.1 INTRODUÇÃO

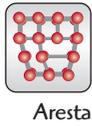
No Capítulo 6, foi mostrado que os materiais podem sofrer dois tipos de deformação: elástica e plástica. A deformação plástica é permanente, e a resistência e a dureza são medidas da resistência de um material a essa deformação. Em uma escala microscópica, a deformação plástica corresponde ao movimento resultante de um grande número de átomos em resposta à aplicação de uma tensão. Durante esse processo, ligações interatômicas devem ser rompidas e então novamente formadas. Nos sólidos cristalinos, a deformação plástica envolve, na maioria das vezes, o movimento de discordâncias, que são defeitos cristalinos lineares, introduzidos na Seção 4.5. Este capítulo discute as características das discordâncias e o seu envolvimento na deformação plástica. A maclação, outro processo pelo qual alguns metais se deformam plasticamente, também é tratada. Além disso, e provavelmente mais importante, várias técnicas são apresentadas para aumentar a resistência de metais monofásicos, cujos mecanismos são descritos em termos de discordâncias. Finalmente, as últimas seções deste capítulo estão relacionadas com a recuperação e a recristalização — processos que ocorrem em metais deformados plasticamente, em geral sob temperaturas elevadas — e, além disso, ao crescimento de grão.

Discordâncias e Deformação Plástica

Os primeiros estudos dos materiais levaram ao cálculo das resistências teóricas de cristais perfeitos, que eram muitas vezes maiores que aquelas efetivamente medidas. Durante a década de 1930, postulou-se que essa discrepância nas resistências mecânicas poderia ser explicada por um tipo de defeito cristalino linear, que desde então ficou conhecido como *discordância*. Entretanto, apenas na década de 1950 foi estabelecida a existência de tais defeitos, por meio da observação direta por um microscópio eletrônico. A partir daí, foi desenvolvida uma teoria de discordâncias que explica muitos dos fenômenos físicos e mecânicos que ocorrem nos metais [assim como nas cerâmicas cristalinas (Seção 12.10)].

7.2 CONCEITOS BÁSICOS

Os dois tipos fundamentais de discordâncias são a discordância aresta e a discordância espiral. Em uma discordância aresta existe uma distorção localizada da rede ao longo da extremidade de um semi-plano extra de átomos, que também define a linha da discordância (Figura 4.4). Uma discordância espiral pode ser considerada como resultante de uma distorção por cisalhamento; sua linha da discordância passa pelo centro de uma rampa em espiral de planos atômicos (Figura 4.5). Muitas discordâncias em materiais cristalinos possuem tanto componentes em aresta quanto componentes em espiral; essas são as discordâncias mistas (Figura 4.6).



Aresta

A deformação plástica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias. Uma discordância aresta se move em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento em uma direção perpendicular à sua linha; a mecânica do movimento de uma discordância está representada na Figura 7.1. Considere que o plano *A* seja o semiplano de átomos extra inicial. Quando a tensão de cisalhamento é aplicada como indicado (Figura 7.1a), o plano *A* é forçado para a direita; isso, por sua vez, empurra as metades superiores dos planos *B*, *C*, *D*, e assim por diante, nessa mesma direção. Se a tensão de cisalhamento aplicada possui magnitude suficiente, as ligações interatômicas do plano *B* são rompidas ao longo do plano de cisalhamento, e a metade superior do plano *B* se torna o semiplano extra, conforme o plano *A* se liga à metade inferior do plano *B* (Figura 7.1b). Esse processo se repete subsequentemente para os outros planos, de tal modo que o semiplano extra, por meio de passos discretos, se move da esquerda para a direita por meio de sucessivas e repetidas quebras de ligações e deslocamentos de distâncias interatômicas de semiplanos superiores. Antes e depois do movimento de uma discordância por meio de uma região específica do cristal, o arranjo atômico é ordenado e perfeito; é tão somente durante a passagem do semiplano extra que a estrutura da rede é rompida. No final do processo, esse semiplano extra pode emergir da superfície à direita do cristal, formando uma aresta com a largura de uma distância atômica; isso está mostrado na Figura 7.1c.

escorregamento

O processo pelo qual uma deformação plástica é produzida pelo movimento de uma discordância é denominado **escorregamento**; o plano cristalográfico ao longo do qual a linha da discordância passa é o *plano de escorregamento*, como indicado na Figura 7.1. A deformação plástica macroscópica corresponde simplesmente a uma deformação permanente resultante do movimento das discordâncias, ou escorregamento, em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento, como representado na Figura 7.2a.

O movimento das discordâncias é análogo ao modo de locomoção empregado por uma lagarta (Figura 7.3). A lagarta forma uma corcova próxima à sua extremidade posterior, puxando para frente seu último par de pernas o equivalente a uma unidade de comprimento da perna. A corcova é impedida para frente pelo movimento repetido de elevação e de mudança dos pares de pernas. Quando a corcova atinge a extremidade anterior, toda a lagarta terá se movido para frente o equivalente a uma distância de separação entre os pares de pernas. A corcova da lagarta e seu movimento correspondem ao semiplano de átomos extra no modelo da deformação plástica por discordâncias.

O movimento de uma discordância espiral em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento está mostrado na Figura 7.2b; a direção do movimento é perpendicular à direção da tensão. Para a discordância aresta, o movimento é paralelo à tensão de cisalhamento. Entretanto, a deformação plástica resultante para os movimentos de ambos os tipos de discordâncias é a mesma (veja a Figura 7.2). A direção do movimento da linha da discordância mista não é nem perpendicular nem paralela à tensão aplicada, mas está entre essas duas situações.

Todos os metais e ligas contêm algumas discordâncias que foram introduzidas durante a solidificação, durante a deformação plástica, e como consequência das tensões térmicas que resultam de um resfriamento rápido. O número de discordâncias, ou **densidade de discordâncias**, em um material é



Espirai, Mista

densidade de discordâncias

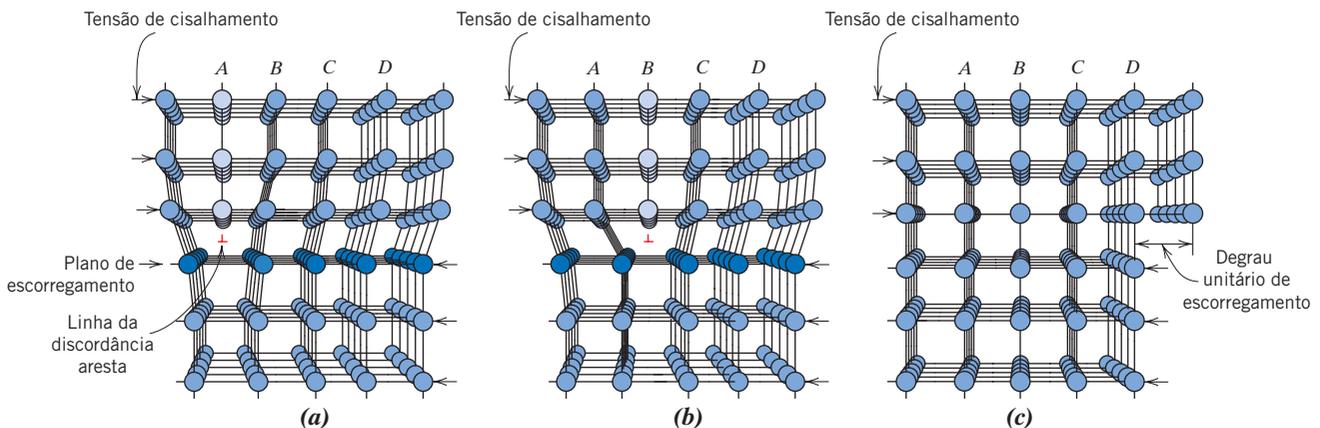


Figura 7.1 Rearranjos atômicos que acompanham o movimento de uma discordância aresta conforme ela se move em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento. (a) O semiplano de átomos extra é identificado como *A*. (b) A discordância se move uma distância atômica para a direita conforme *A* se liga à porção inferior do plano *B*; nesse processo, a porção superior de *B* se torna o semiplano extra. (c) Um degrau se forma na superfície do cristal conforme o semiplano extra atinge a superfície.

(Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)

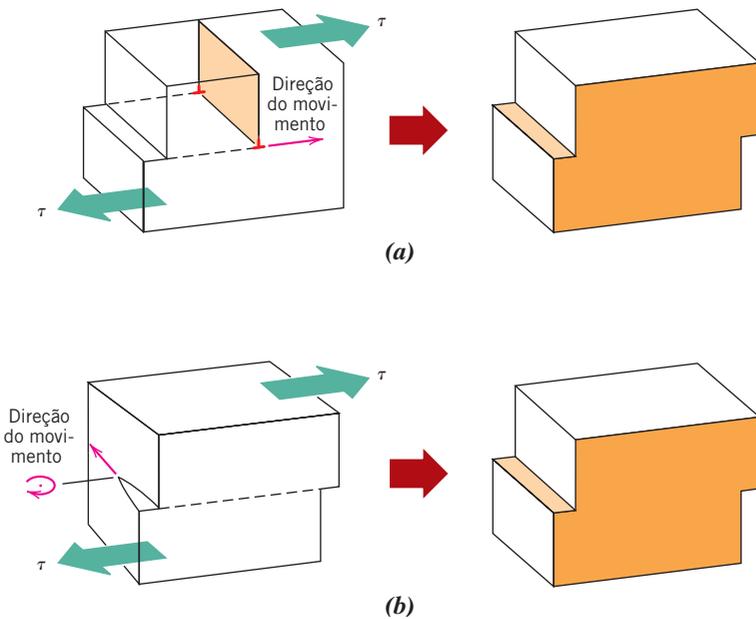


Figura 7.2 A formação de um degrau na superfície de um cristal pelo movimento (a) de uma discordância aresta e (b) de uma discordância espiral. Observe que, para a discordância aresta, a linha da discordância se move na direção da tensão de cisalhamento aplicada τ ; para a discordância espiral, o movimento da linha da discordância é perpendicular à direção da tensão.

(Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 70. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, Nova York.)

expresso como o comprimento total de discordâncias por unidade de volume, ou, de maneira equivalente, como o número de discordâncias que intercepta uma área unitária de uma seção aleatória. As unidades da densidade de discordâncias são milímetros de discordância por milímetro cúbico ou, simplesmente, por milímetro quadrado. Densidades de discordâncias tão baixas quanto 10^3 mm^{-2} são encontradas normalmente em cristais metálicos cuidadosamente solidificados. Para metais altamente deformados, a densidade pode ser tão elevada quanto 10^9 a 10^{10} mm^{-2} . O tratamento térmico da amostra de um metal deformado pode reduzir a densidade para em torno de 10^5 a 10^6 mm^{-2} . Em contraste, a densidade de discordâncias típica dos materiais cerâmicos fica entre 10^2 e 10^4 mm^{-2} ; para os monocristais de silício empregados em circuitos integrados, normalmente os valores se encontram entre 0,1 e 1 mm^{-2} .

7.3 CARACTERÍSTICAS DAS DISCORDÂNCIAS

Várias características das discordâncias são importantes em relação às propriedades mecânicas dos metais. Entre essas estão incluídos os campos de deformação que existem ao redor das discordâncias, que são importantes na determinação da mobilidade das discordâncias, assim como em relação às suas habilidades em se multiplicar.

Quando os metais são deformados plasticamente, uma fração da energia de deformação (aproximadamente 5%) é retida internamente; o restante é dissipado sob a forma de calor. A maior parcela dessa energia é armazenada como energia de deformação, que está associada às discordâncias. Considere a discordância aresta representada na Figura 7.4. Como já mencionado, existe alguma distorção da rede atômica ao redor da linha da discordância em razão da presença do semiplano de átomos extra. Como consequência, existem regiões em que **deformações da rede**, compressivas, de tração e de cisalhamento são impostas sobre os átomos vizinhos. Por exemplo, os átomos imediatamente acima

deformações da rede

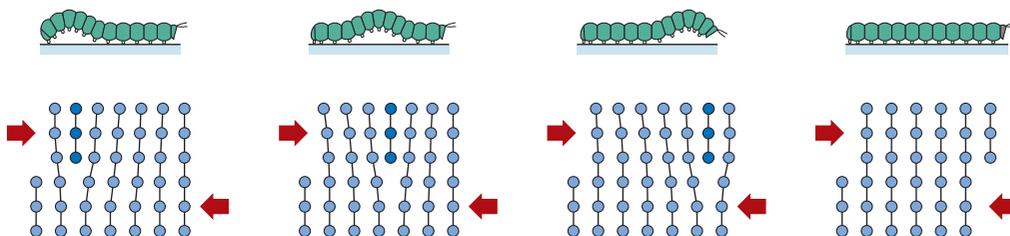
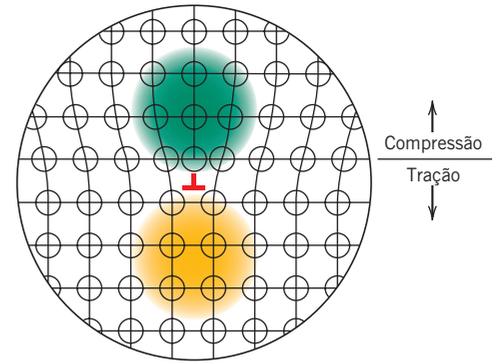


Figura 7.3 Representação da analogia entre os movimentos de uma lagarta e de uma discordância.

Figura 7.4 Regiões de compressão (parte superior) e de tração (parte inferior) localizadas ao redor de uma discordância aresta. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 85. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)



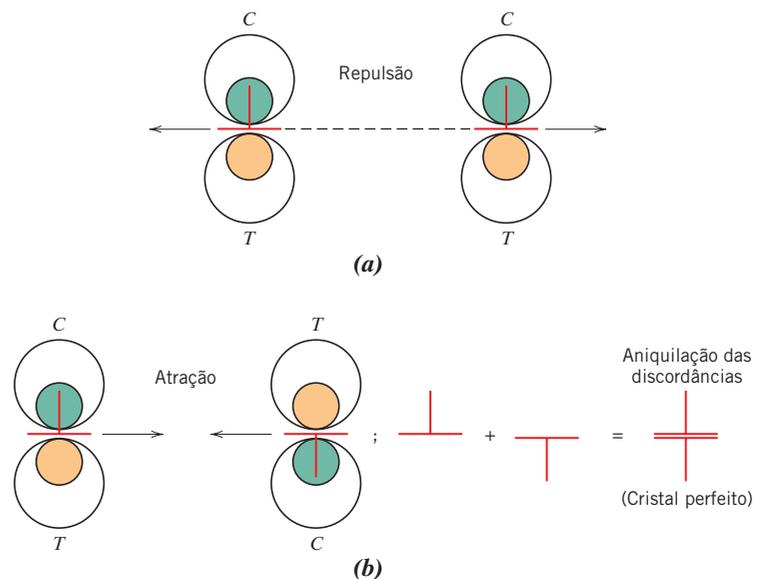
da linha da discordância e adjacentes a ela estão comprimidos uns contra os outros. Como resultado, esses átomos podem ser considerados como se estivessem sofrendo uma deformação de compressão em relação aos átomos posicionados no cristal perfeito e localizados distantes da discordância; isso está ilustrado na Figura 7.4. Diretamente abaixo do semiplano, o efeito é justamente o oposto; os átomos da rede suportam a imposição de uma deformação de tração, como está mostrado. Também existem deformações de cisalhamento na vizinhança da discordância aresta. Para uma discordância espiral, as deformações da rede são apenas puramente de cisalhamento. Essas distorções da rede podem ser consideradas como se fossem campos de deformação irradiando a partir da linha da discordância. As deformações se estendem para os átomos vizinhos, e suas magnitudes diminuem com a distância radial a partir da discordância.

Os campos de deformação ao redor das discordâncias próximas umas das outras podem interagir entre si, de modo tal que forças são impostas sobre cada discordância em razão das interações combinadas de todas as discordâncias vizinhas. Por exemplo, considere duas discordâncias aresta que possuem o mesmo sinal e um plano de escorregamento idêntico, como está representado na Figura 7.5a. Os campos de deformação de compressão e de tração para ambas as discordâncias se encontram no mesmo lado do plano de escorregamento; a interação do campo de deformação é tal que existe uma força de repulsão mútua entre essas duas discordâncias isoladas, a qual tende a afastá-las. Por outro lado, duas discordâncias de sinais opostos e que possuem o mesmo plano de escorregamento serão atraídas uma em direção à outra, como indicado na Figura 7.5b; quando elas se encontrarem, ocorrerá uma aniquilação de discordâncias. Isto é, os dois semiplanos extras de átomos irão se alinhar e se tornar um plano completo. As interações de discordâncias são possíveis entre discordâncias aresta, espiral, e/ou mista, e em diversas orientações. Esses campos de deformação e as forças associadas são importantes nos mecanismos de aumento de resistência dos metais.

Por que os Defeitos
Aumentam a
Resistência dos Metais?

Figura 7.5 (a) Duas discordâncias aresta com o mesmo sinal e localizadas sobre o mesmo plano de escorregamento exercem uma força de repulsão entre si; *C* e *T* representam as regiões de compressão e de tração, respectivamente. (b) Discordâncias aresta com sinais opostos e localizadas sobre o mesmo plano de escorregamento exercem uma força de atração entre si. Quando se encontram, as discordâncias se aniquilam mutuamente, formando uma região perfeita de cristal.

(Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 75. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, Nova York.)



Durante a deformação plástica, o número de discordâncias aumenta drasticamente. Sabemos que a densidade de discordâncias em um metal que foi altamente deformado pode ser tão elevada quanto 10^{10} mm^{-2} . Uma fonte importante dessas novas discordâncias são as discordâncias existentes, que se multiplicam; além disso, os contornos de grão, assim como defeitos internos e irregularidades superficiais, tais como riscos e entalhes, que atuam como concentrações de tensões, podem servir como sítios para a formação de discordâncias durante a deformação.

7.4 SISTEMAS DE ESCORREGAMENTO

sistema de escorregamento

As discordâncias não se movem com o mesmo grau de facilidade em todos os planos cristalográficos de átomos e em todas as direções cristalográficas. Comumente, existe um plano preferencial e, nesse plano, existem direções específicas ao longo das quais ocorre o movimento das discordâncias. Esse plano é chamado de *plano de escorregamento*; de maneira análoga, a direção do movimento é chamada de *direção de escorregamento*. Essa combinação de plano de escorregamento e direção de escorregamento é denominada **sistema de escorregamento**. O sistema de escorregamento depende da estrutura cristalina do metal, e é tal que a distorção atômica que acompanha o movimento de uma discordância é mínima. Para uma estrutura cristalina específica, o plano de escorregamento é aquele que possui o empacotamento atômico mais denso — isto é, aquele que possui a maior densidade planar. A direção de escorregamento corresponde à direção, nesse plano, que é mais densamente compactada com átomos — isto é, aquela que possui a maior densidade linear. As densidades atômicas planar e linear foram discutidas na Seção 3.11.

Considere, por exemplo, a estrutura cristalina CFC, para a qual uma célula unitária está mostrada na Figura 7.6a. Existe um conjunto de planos, a família $\{111\}$, no qual todos os planos são densamente compactados. Um plano do tipo (111) está indicado na célula unitária; na Figura 7.6b, esse plano está posicionado no plano da página, onde os átomos estão, agora, representados como vizinhos mais próximos que se tocam.

O escorregamento ocorre ao longo de direções do tipo $\langle 110 \rangle$ nos planos $\{111\}$, como indicado pelas setas na Figura 7.6. Portanto, o sistema $\{111\}\langle 110 \rangle$ representa a combinação de plano de escorregamento e direção de escorregamento, ou o sistema de escorregamento para a estrutura CFC. A Figura 7.6b demonstra que um dado plano de escorregamento pode conter mais do que uma única direção de escorregamento. Assim, podem existir vários sistemas de escorregamento para uma estrutura cristalina particular; o número de sistemas de escorregamento independentes representa as diferentes combinações possíveis de planos e direções de escorregamento. Por exemplo, para a estrutura cúbica de faces centradas, existem 12 sistemas de escorregamento: quatro planos $\{111\}$ diferentes e, dentro de cada plano, três direções $\langle 110 \rangle$ independentes.

Os sistemas de escorregamento possíveis para as estruturas cristalinas CCC e HC estão listados na Tabela 7.1. Para cada uma dessas estruturas, o escorregamento é possível em mais de uma família de planos (por exemplo, $\{110\}$, $\{211\}$ e $\{321\}$ para a estrutura CCC). Para os metais que possuem essas duas estruturas cristalinas, alguns sistemas de escorregamento são, com frequência, operacionais apenas em temperaturas elevadas.

Os metais com estruturas cristalinas CFC e CCC possuem um número relativamente grande de sistemas de escorregamento (pelo menos 12). Esses metais são bastante dúcteis, pois, em geral, é possível ocorrer deformação plástica extensa ao longo dos vários sistemas. De maneira contrária, os metais HC, que possuem poucos sistemas de escorregamento ativos, são normalmente bastante frágeis.

O conceito do vetor de Burgers, **b**, foi introduzido na Seção 4.5 e representado para as discordâncias aresta, espiral e mista nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Em relação ao processo de escorregamento, a direção do vetor de Burgers corresponde à direção de escorregamento das dis-

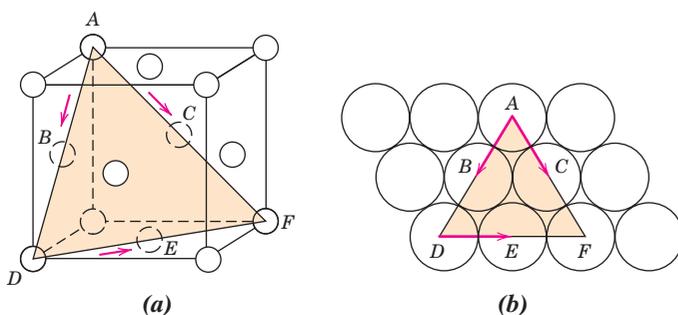


Figura 7.6 (a) Um sistema de escorregamento $\{111\}\langle 110 \rangle$ mostrado em uma célula unitária CFC. (b) O plano (111) mostrado em (a) e três direções de escorregamento $\langle 110 \rangle$ (indicadas pelas setas) contidas naquele plano formam possíveis sistemas de escorregamento.

Tabela 7.1

Sistemas de Escorregamento para Metais Cúbicos de Faces Centradas, Cúbicos de Corpo Centrado, e Hexagonais Compactos

Metais	Plano de Escorregamento	Direção de Escorregamento	Número de Sistemas de Escorregamento
Cúbico de Faces Centradas			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle 110 \rangle$	12
Cúbico de Corpo Centrado			
α -Fe, W, Mo	{110}	$\langle 111 \rangle$	12
α -Fe, W	{211}	$\langle 111 \rangle$	12
α -Fe, K	{321}	$\langle 111 \rangle$	24
Hexagonal Compacto			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg, Zr	{10 $\bar{1}$ 0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg	{10 $\bar{1}$ 1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

cordâncias, enquanto sua magnitude é igual à distância de escorregamento unitária (ou à separação interatômica nessa direção). Obviamente, tanto a direção quanto a magnitude de **b** irão depender da estrutura cristalina, e é conveniente especificar um vetor de Burgers em termos do comprimento da aresta da célula unitária (*a*) e dos índices das direções cristalográficas. Os vetores de Burgers para as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta são dados conforme a seguir:

$$\mathbf{b}(\text{CFC}) = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle \quad (7.1a)$$

$$\mathbf{b}(\text{CCC}) = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle \quad (7.1b)$$

$$\mathbf{b}(\text{HC}) = \frac{a}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle \quad (7.1c)$$



Verificação de Conceitos 7.1 Qual dos seguintes sistemas é o sistema de escorregamento para a estrutura cristalina cúbica simples? Por quê?

- {100} $\langle 110 \rangle$
- {110} $\langle 110 \rangle$
- {100} $\langle 010 \rangle$
- {110} $\langle 111 \rangle$

(Nota: Uma célula unitária para a estrutura cristalina cúbica simples está mostrada na Figura 3.3.)

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

7.5 ESCORREGAMENTO EM MONOCRISTAIS

Uma explicação adicional para o escorregamento pode ser simplificada tratando desse processo em monocristais e, então, fazendo a extrapolação apropriada para os materiais policristalinos. Como mencionado anteriormente, as discordâncias aresta, espiral e mista se movem em resposta à aplicação de tensões de cisalhamento ao longo de um plano de escorregamento e em uma direção de escorregamento. Foi abordado na Seção 6.2 que, apesar de uma tensão aplicada poder ser puramente de tração (ou de compressão), existem componentes de cisalhamento em todas as direções, à exceção das que são paralelas e perpendiculares à direção da tensão (Equação 6.4b). Esses componentes são denominados **tensões de cisalhamento resolvidas** (ou tensões de cisalhamento rebatidas), e suas magnitudes não dependem apenas da tensão aplicada, mas também da orientação tanto do plano de escorregamento quanto da direção dentro desse plano. Se ϕ representa o ângulo entre a normal ao plano de escorregamento e a direção da tensão, e se λ representa o ângulo entre as direções de escorregamento

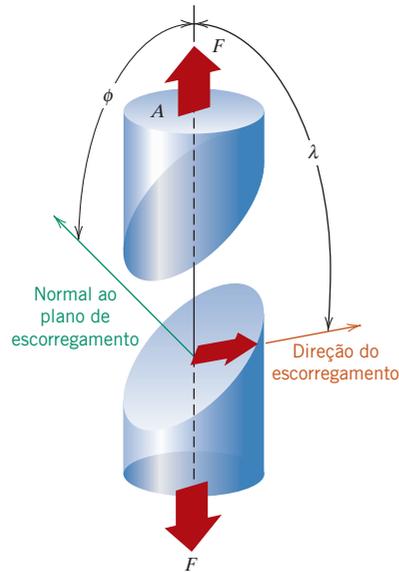


Figura 7.7 Relações geométricas entre o eixo de tração, o plano de escorregamento e a direção de escorregamento usadas para calcular a tensão de cisalhamento resolvida para um monocristal.

Tensão de cisalhamento resolvida — dependência em relação à tensão que está sendo aplicada e à orientação da tensão em relação à normal ao plano de escorregamento e à direção do escorregamento

e da tensão, como indicado na Figura 7.7, então pode ser mostrado que a tensão de cisalhamento resolvida τ_R é dada por

$$\tau_R = \sigma \cos \phi \cos \lambda \quad (7.2)$$

em que σ é a tensão aplicada. Em geral, $\phi + \lambda \neq 90^\circ$, uma vez que não é necessário que o eixo de tração, a normal ao plano de escorregamento e a direção de escorregamento estejam todos no mesmo plano.

Um monocristal metálico possui diversos sistemas de escorregamento diferentes, que são capazes de se tornar operacionais. Normalmente, a tensão de cisalhamento resolvida difere para cada um deles, pois a orientação de cada um em relação ao eixo da tensão (ângulos ϕ e λ) também é diferente. Entretanto, um sistema de escorregamento se encontra, em geral, orientado mais favoravelmente — isto é, possui a maior tensão de cisalhamento resolvida, $\tau_R(\text{máx})$:

$$\tau_R(\text{máx}) = \sigma(\cos \phi \cos \lambda)_{\text{máx}} \quad (7.3)$$

Em resposta à aplicação de uma tensão de tração ou de compressão, o escorregamento em um monocristal começa no sistema de escorregamento que está orientado da maneira mais favorável quando a tensão de cisalhamento resolvida atinge um dado valor crítico, denominado **tensão de cisalhamento resolvida crítica**, τ_{tcrc} ; ela representa a tensão de cisalhamento mínima necessária para iniciar o escorregamento, e é uma propriedade do material que determina quando ocorre o escoamento. O monocristal se deforma plasticamente ou escoar quando $\tau_R(\text{máx.}) = \tau_{\text{tcrc}}$, e a magnitude da tensão aplicada necessária para iniciar ao escoamento (isto é, o limite de escoamento σ) é

$$\sigma_l = \frac{\tau_{\text{tcrc}}}{(\cos \phi \cos \lambda)_{\text{máx}}} \quad (7.4)$$

A tensão mínima necessária para causar escoamento ocorre quando um monocristal está orientado de modo tal que $\phi = \lambda = 45^\circ$; sob essas condições,

$$\sigma_l = 2\tau_{\text{tcrc}} \quad (7.5)$$

Para uma amostra de monocristal tensionada em tração, a deformação será como na Figura 7.8, com o escorregamento ocorrendo ao longo de diversos planos e direções equivalentes, orientados da maneira mais favorável, em várias posições ao longo do comprimento da amostra. Essa deformação por escorregamento se forma como pequenos degraus na superfície do monocristal, os quais são paralelos entre si e circundam a circunferência da amostra, como na Figura 7.8. Cada degrau resulta do movimento de um grande número de discordâncias ao longo do mesmo plano de escorregamento. Sobre a superfície de uma amostra de um monocristal polido, esses degraus aparecem como linhas, chamadas de *linhas de escorregamento*. Um monocristal de zinco deformado plasticamente até um grau em que essas marcas de escorregamento são observáveis está mostrado na Figura 7.9.

tensão de cisalhamento resolvida crítica

Limite de escoamento de um monocristal — dependência em relação à tensão de cisalhamento resolvida crítica e à orientação do sistema de escorregamento mais favoravelmente orientado

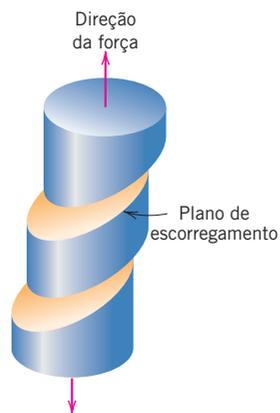


Figura 7.8
Escorregamento
macroscópico em um
monocristal.

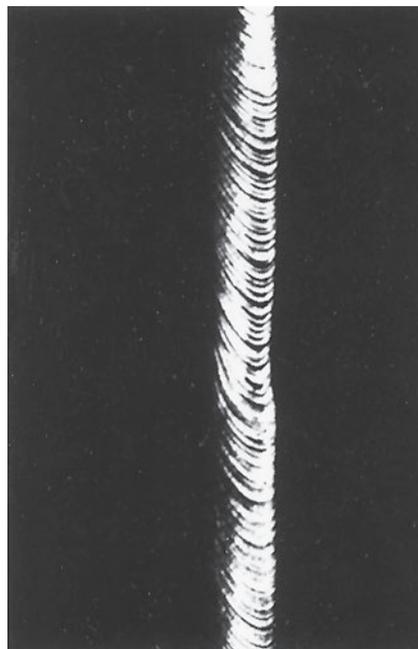


Figura 7.9 Escorregamento em um
monocristal de zinco.
(De C. F. Elam, *The Distortion of Metal Crystals*,
Oxford University Press, London, 1935.)

Com o alongamento prolongado de um monocristal, tanto o número de linhas de escorregamento quanto o degrau de escorregamento aumentarão. Nos metais CFC e CCC, o escorregamento eventualmente começa ao longo de um segundo sistema de escorregamento, aquele que possui a segunda orientação mais favorável em relação ao eixo de tração. Além disso, nos cristais HC, que possuem poucos sistemas de escorregamento, se para o sistema de escorregamento mais favorável o eixo de tensão for perpendicular à direção de escorregamento ($\lambda = 90^\circ$) ou paralelo ao plano de escorregamento ($\phi = 90^\circ$), a tensão de cisalhamento resolvida crítica será igual a zero. No caso dessas orientações extremas, normalmente o cristal irá fraturar, em vez de se deformar plasticamente.



Verificação de Conceitos 7.2 Explique a diferença entre a tensão de cisalhamento resolvida e a tensão de cisalhamento resolvida crítica.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 7.1

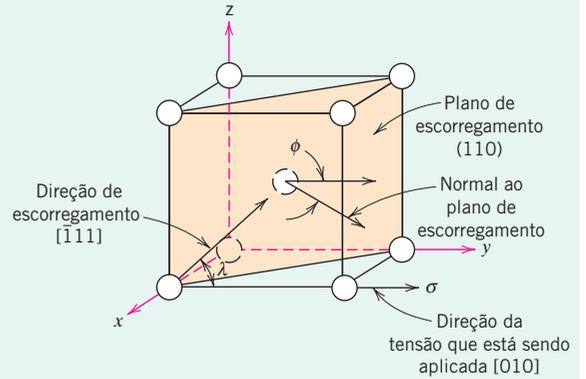
Cálculos da Tensão de Cisalhamento Resolvida e da Tensão para o Início do Escoamento

Considere um monocristal de ferro, com estrutura CCC, orientado de modo que uma tensão de tração é aplicada ao longo de uma direção [010].

- Calcule a tensão de cisalhamento resolvida ao longo de um plano (110) e em uma direção $[\bar{1}11]$ quando uma tensão de tração de 52 MPa (7500 psi) é aplicada.
- Se o escorregamento ocorre em um plano (110) e em uma direção $[\bar{1}11]$, e a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 30 MPa (4350 psi), calcule a magnitude da tensão de tração aplicada necessária para iniciar o escoamento.

Solução

(a) Uma célula unitária CCC, juntamente com a direção e o plano de escorregamento, assim como a direção da tensão aplicada, estão mostradas no diagrama a seguir. Para resolver esse problema, devemos aplicar a Equação 7.2. Entretanto, em primeiro lugar é necessário determinar os valores para ϕ e λ para os quais, a partir do diagrama, ϕ é o ângulo entre a normal ao plano de escorregamento (110) (isto é, a direção $[110]$) e a direção $[010]$, e λ é o ângulo entre as direções $[\bar{1}11]$ e $[010]$. Em geral, para as células unitárias cúbicas, um ângulo θ entre as direções 1 e 2, representadas por $[\mu_1\nu_1w_1]$ e $[\mu_2\nu_2w_2]$, respectivamente, é igual a



$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}} \right] \quad (7.6)$$

Para a determinação do valor de ϕ , vamos considerar $[\mu_1\nu_1w_1] = [110]$ e $[\mu_2\nu_2w_2] = [010]$, tal que

$$\begin{aligned} \phi &= \cos^{-1} \left\{ \frac{(1)(0) + (1)(1) + (0)(0)}{\sqrt{[(1)^2 + (1)^2 + (0)^2][(0)^2 + (1)^2 + (0)^2]}} \right\} \\ &= \cos^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 45^\circ \end{aligned}$$

Entretanto, para λ tomamos $[\mu_1\nu_1w_1] = [\bar{1}11]$ e $[\mu_2\nu_2w_2] = [010]$, e

$$\begin{aligned} \lambda &= \cos^{-1} \left[\frac{(-1)(0) + (1)(1) + (1)(0)}{\sqrt{[(-1)^2 + (1)^2 + (1)^2][(0)^2 + (1)^2 + (0)^2]}} \right] \\ &= \cos^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54,7^\circ \end{aligned}$$

Dessa forma, de acordo com a Equação 7.2,

$$\begin{aligned} \tau_R &= \sigma \cos \phi \cos \lambda = (52 \text{ MPa})(\cos 45^\circ)(\cos 54,7^\circ) \\ &= (52 \text{ MPa}) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ &= 21,3 \text{ MPa (3060 psi)} \end{aligned}$$

(b) O limite de escoamento σ_l pode ser calculado a partir da Equação 7.4; ϕ e λ serão os mesmos utilizados no item (a), e

$$\sigma_l = \frac{30 \text{ MPa}}{(\cos 45^\circ)(\cos 54,7^\circ)} = 73,4 \text{ MPa (10.600 psi)}$$

7.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DOS MATERIAIS POLICRISTALINOS

A deformação e o escorregamento nos materiais policristalinos são razoavelmente mais complexos. Por causa das orientações cristalográficas aleatórias do grande número de grãos, a direção de escorregamento varia de um grão para outro. Em cada grão, o movimento das discordâncias ocorre ao longo do sistema de escorregamento que possui a orientação mais favorável, como definido anteriormente. Isso está exemplificado na micrografia de uma amostra de cobre policristalino que foi deformada plasticamente (Figura 7.10); antes da deformação, a superfície foi polida. As linhas de escorregamento¹ estão visíveis, e parece que dois sistemas de escorregamento operaram na maioria dos grãos, como fica evidenciado pelos dois conjuntos de linhas paralelas que se interceptam. Além disso, a variação na orientação de grão é indicada pela diferença no alinhamento das linhas de escorregamento para os vários grãos.

A deformação plástica generalizada de uma amostra policristalina corresponde à distorção comparável de grãos individuais em razão de um escorregamento. Durante a deformação, a integridade mecânica e a coesão são mantidas ao longo dos contornos de grão; isto é, os contornos de grão geralmente não se afastam nem se abrem. Em consequência, cada grão individual está restrito, em certo grau, à forma que pode assumir em razão de seus grãos vizinhos. A maneira pela qual os grãos se distorcem como resultado de uma deformação plástica generalizada está indicada na Figura 7.11. Antes da deformação os grãos são *equiaxiais*, ou seja, possuem aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções. Nesse tipo específico de deformação, os grãos se tornam alongados ao longo da direção na qual a amostra foi estendida.

Os metais policristalinos são mais resistentes que os seus equivalentes monocristalinos; isso significa que maiores tensões são necessárias para iniciar o escorregamento e o consequente escoamento. Isso ocorre, em grande parte, também como resultado das restrições geométricas impostas aos grãos durante a deformação. Embora um único grão possa estar favoravelmente orientado em relação à tensão aplicada para o escorregamento, ele não poderá se deformar até que os grãos adjacentes e menos favoravelmente orientados também sejam capazes de sofrer escorregamento; isso requer um nível de aplicação de tensão mais elevado.

7.7 DEFORMAÇÃO POR MACLAÇÃO

Além de ocorrer por escorregamento, a deformação plástica em alguns materiais metálicos pode ocorrer também pela formação de maclas de deformação, ou *maclação*. O conceito de uma macla foi

Figura 7.10 Linhas de escorregamento na superfície de uma amostra policristalina de cobre que foi polida e subsequentemente deformada. Ampliação de 173×.

[Micrografia cortesia de C. Brady, National Bureau of Standards (atualmente, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD).]



¹Essas linhas de escorregamento são as bordas salientes microscópicas produzidas pelas discordâncias (Figura 7.1c) que afloraram de um grão e que parecem linhas quando vistas com um microscópio. Elas são análogas aos degraus macroscópicos encontrados nas superfícies de monocristais deformados (veja as Figuras 7.8 e 7.9).

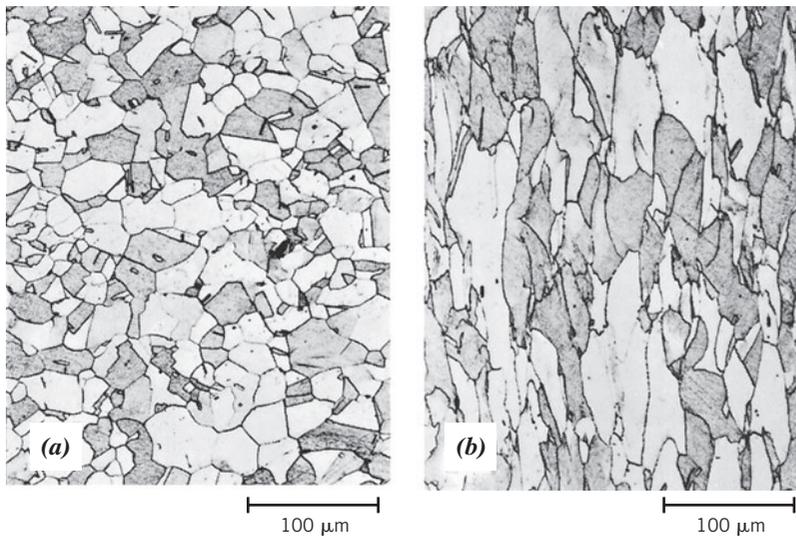


Figura 7.11 Alteração da estrutura de grãos de um metal policristalino como resultado de uma deformação plástica. (a) Antes da deformação os grãos são equiaxiais. (b) A deformação produziu grãos alongados. Ampliação de 170×.

(De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 140. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)

introduzido na Seção 4.6; isto é, uma força de cisalhamento pode produzir deslocamentos atômicos, que em um dos lados de um plano (o contorno da macla) os átomos estejam localizados em posições de imagem de espelho em relação aos átomos no outro lado do plano. A maneira pela qual isso é conseguido está demonstrada na Figura 7.12. Nela, os círculos abertos representam átomos que não se moveram, enquanto os círculos tracejados e os cheios representam as posições original e final, respectivamente, dos átomos na região da macla. Como pode ser observado nessa figura, a magnitude do deslocamento na região da macla (indicada pelas setas) é proporcional à distância ao plano da macla. Adicionalmente, a maclação ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica que depende da estrutura do cristal. Por exemplo, para metais CCC, o plano e a direção da macla são (112) e [111], respectivamente.

As deformações por escorregamento e maclação são comparadas na Figura 7.13 para um monocristal submetido a uma tensão de cisalhamento τ . Bordas de escorregamento cuja formação foi descrita na Seção 7.5 estão mostradas na Figura 7.13a. Na maclação, a deformação cisalhante é homogênea (Figura 7.13b). Esses dois processos diferem entre si em vários aspectos. Em primeiro lugar, no escorregamento, a orientação cristalográfica acima e abaixo do plano de escorregamento é a mesma tanto antes quanto depois da deformação; na maclação existirá uma reorientação por meio do plano da macla. Adicionalmente, o escorregamento ocorre em múltiplos distintos do espaçamento atômico, enquanto o deslocamento atômico na maclação é menor que a separação interatômica.

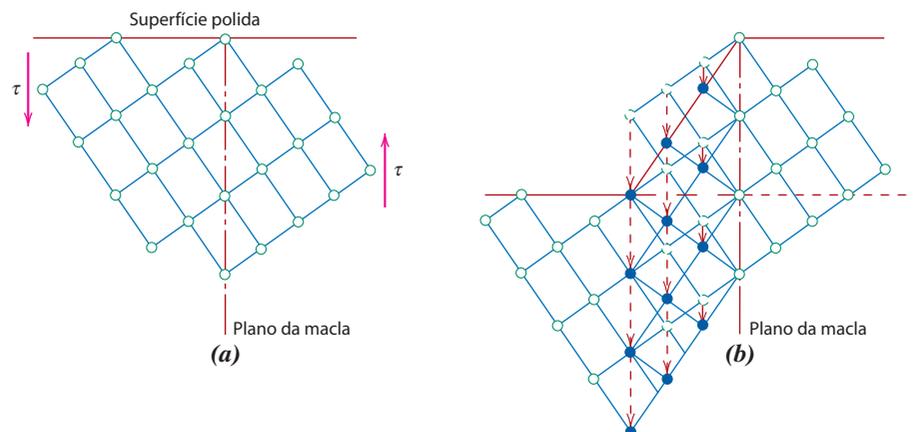
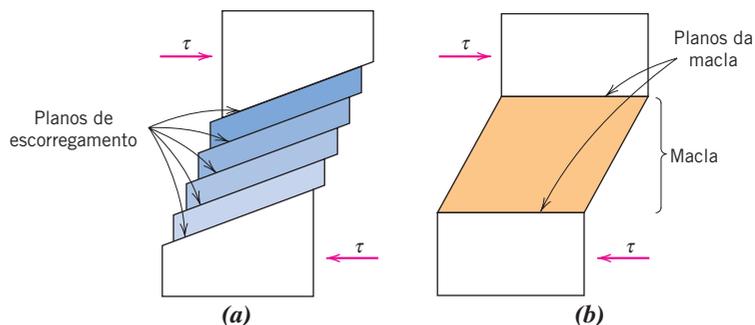


Figura 7.12 Diagrama esquemático mostrando a maclação resultante da aplicação de uma tensão de cisalhamento τ . Em (b), os círculos abertos representam átomos que não mudaram de posição; os círculos tracejados e os cheios representam as posições original e final dos átomos, respectivamente.

(De G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company, Nova York. Reproduzida com permissão de McGraw-Hill Book Company.)

Figura 7.13 Para um monocristal submetido a uma tensão de cisalhamento τ , (a) deformação por escorregamento; (b) deformação por maclação.



As maclas de deformação ocorrem em metais que possuem estruturas cristalinas CCC e HC, em baixas temperaturas, e sob taxas de carregamento elevadas (cargas de impacto), condições sob as quais o processo de escorregamento é restringido; isto é, existem poucos sistemas de escorregamento operacionais. A quantidade da deformação plástica global obtida por maclação é normalmente pequena em relação à que resulta do escorregamento. Entretanto, a real importância da maclação está nas reorientações cristalográficas que acompanham esse processo; a maclação pode colocar novos sistemas de escorregamento em orientações favoráveis em relação ao eixo da tensão, tal que o processo de escorregamento poderá então ocorrer.

Mecanismos de Aumento da Resistência em Metais

Os engenheiros metalúrgicos e de materiais são requisitados com frequência para projetar ligas que possuam altas resistências, mas também alguma ductilidade e tenacidade; normalmente, a ductilidade é sacrificada quando uma liga tem sua resistência aumentada. Várias técnicas de endurecimento estão à disposição do engenheiro, e com frequência a seleção de uma liga depende da capacidade que um material tem de ser adaptado às características mecânicas necessárias para uma dada aplicação.

A relação entre o movimento das discordâncias e o comportamento mecânico dos metais é importante para a compreensão dos mecanismos de aumento da resistência. Uma vez que a deformação plástica macroscópica corresponde ao movimento de grande número de discordâncias, *a habilidade de um metal se deformar plasticamente depende da habilidade de as discordâncias se moverem*. Uma vez que a dureza e a resistência (tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência à tração) estão relacionadas com a facilidade pela qual a deformação plástica pode ser induzida, por causa da redução na mobilidade das discordâncias, a resistência mecânica pode ser melhorada; isto é, forças mecânicas maiores serão necessárias para iniciar a deformação plástica. Em contraste, quanto menos restrito estiver o movimento das discordâncias, maior será a facilidade de um metal poder se deformar, e mais dúctil e menos resistente ele se tornará. Virtualmente, todas as técnicas de aumento de resistência dependem desse princípio simples: *A restrição ou o impedimento ao movimento das discordâncias confere maior dureza e resistência ao material*.

Como os Defeitos Afetam os Metais?

A presente discussão está restrita aos mecanismos de aumento da resistência para metais monofásicos pela redução no tamanho do grão, formação de ligas por solução sólida e por meio de encruamento. A deformação e o aumento da resistência para ligas multifásicas são mais complicados e envolvem conceitos que estão além do escopo desta discussão. O Capítulo 10 e a Seção 11.9 tratam de técnicas empregadas para aumentar a resistência de ligas multifásicas.

7.8 AUMENTO DA RESISTÊNCIA PELA REDUÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO

O tamanho dos grãos, ou o diâmetro médio do grão, em um metal policristalino influencia suas propriedades mecânicas. Os grãos adjacentes possuem, normalmente, orientações cristalográficas diferentes e, obviamente, um contorno de grão comum, como está indicado na Figura 7.14. Durante a deformação plástica, o escorregamento ou movimento das discordâncias deve ocorrer por meio desse contorno comum — digamos, do grão A para o grão B na Figura 7.14. O contorno de grão atua como uma barreira ao movimento das discordâncias por duas razões:

1. Uma vez que os dois grãos têm orientações diferentes, uma discordância que passe para o grão B terá que mudar a direção do seu movimento; isso se torna mais difícil conforme aumenta a diferença na orientação cristalográfica.

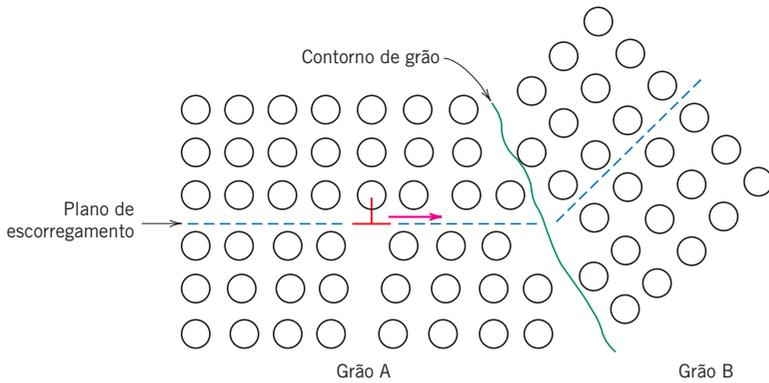


Figura 7.14 Movimento de uma discordância conforme ela encontra um contorno de grão, ilustrando como o contorno atua como barreira à continuidade do escorregamento. Os planos de escorregamento são descontínuos e mudam de direção por meio do contorno. (De L. H. Van Vlack, *A Textbook of Materials Technology*, Addison-Wesley Publishing Co., 1973. Reproduzida com permissão do Espólio de Lawrence H. Van Vlack.)

2. A falta de ordem atômica na região do contorno de grão resultará em uma descontinuidade dos planos de escorregamento de um grão para o outro.

Deve ser mencionado que, para os contornos de grão de alto ângulo, pode não ocorrer de as discordâncias atravessarem os contornos de grão durante a deformação; em vez disso, as discordâncias tendem a se “acumular” (ou empilhar) nos contornos de grão. Esses empilhamentos introduzem concentrações de tensão à frente dos seus planos de escorregamento, o que gera novas discordâncias nos grãos adjacentes.

Um material com granulação fina (um que possui grãos pequenos) tem dureza maior e é mais resistente que um material com granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui maior área total de contornos de grão para impedir o movimento das discordâncias. Para muitos materiais, o limite de escoamento σ_l varia com o tamanho do grão, de acordo com

$$\sigma_l = \sigma_0 + k_l d^{-1/2} \quad (7.7)$$

Nessa expressão, denominada *equação de Hall-Petch*, d é o diâmetro médio de grão e σ_0 e k_l são constantes para cada material específico. Deve-se observar que a Equação 7.7 não é válida para os materiais policristalinos com grãos muito grandes (isto é, grosseiros) ou com grãos extremamente finos. A Figura 7.15 demonstra a dependência do limite de escoamento em relação ao tamanho do grão para uma liga de latão. O tamanho de grão pode ser regulado pela taxa de solidificação a partir da fase líquida e, também, por meio de deformação plástica seguida por um tratamento térmico apropriado, como discutido na Seção 7.13.

Equação de Hall-Petch — dependência do limite de escoamento em relação ao tamanho do grão

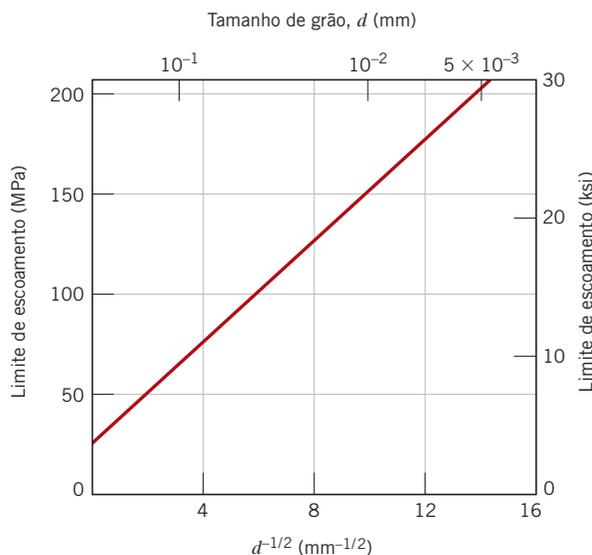


Figura 7.15 Influência do tamanho de grão sobre o limite de escoamento de um latão 70 Cu-30 Zn. Observe que o diâmetro de grão aumenta da direita para a esquerda, e esse aumento não é linear.

(Adaptado de H. Suzuki, “The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals”, Vol. II, *National Physical Laboratory, Symposium No. 15*, 1963, p. 524.)

Também deve ser mencionado que a redução no tamanho de grão não melhora apenas a resistência, mas também a tenacidade de muitas ligas.

Os contornos de grão de baixo ângulo (Seção 4.6) não são eficazes na interferência com o processo de escorregamento em razão do pequeno desalinhamento cristalográfico por meio do contorno. Por outro lado, os contornos de macla (Seção 4.6) irão efetivamente bloquear o escorregamento e aumentar a resistência do material. Os contornos entre duas fases diferentes também são impedimentos ao movimento das discordâncias; isso é importante no aumento de resistência de ligas mais complexas. Os tamanhos e as formas das fases constituintes afetam de maneira significativa as propriedades mecânicas das ligas multifásicas. Esses tópicos serão discutidos nas Seções 10.7, 10.8 e 16.1.

7.9 AUMENTO DA RESISTÊNCIA POR SOLUÇÃO SÓLIDA

**aumento da
resistência por
solução sólida**



Outra técnica para aumentar a resistência e endurecer metais consiste na formação de ligas com átomos de impurezas que formam uma solução sólida substitucional ou intersticial. Nesse sentido, isso é chamado **aumento da resistência por solução sólida**. Os metais com alta pureza têm, quase sempre, menor dureza e menor resistência do que as ligas compostas pelo mesmo metal base. O aumento da concentração de impurezas resulta em um conseqüente aumento no limite de resistência à tração e no limite de escoamento, como indicado nas Figuras 7.16a e 7.16b, respectivamente, para o níquel no cobre; a dependência da ductilidade em relação à concentração de níquel está apresentada na Figura 7.16c.

As ligas são mais resistentes que os metais puros, uma vez que os átomos de impurezas que estão participando na solução sólida normalmente impõem deformações de rede sobre os átomos hospedeiros vizinhos. Assim, resultam interações do campo de deformação da rede entre as discordâncias e esses átomos de impurezas, e, conseqüentemente, o movimento das discordâncias fica restrito. Por exemplo, um átomo de impureza menor que o átomo hospedeiro que ele está substituindo exerce

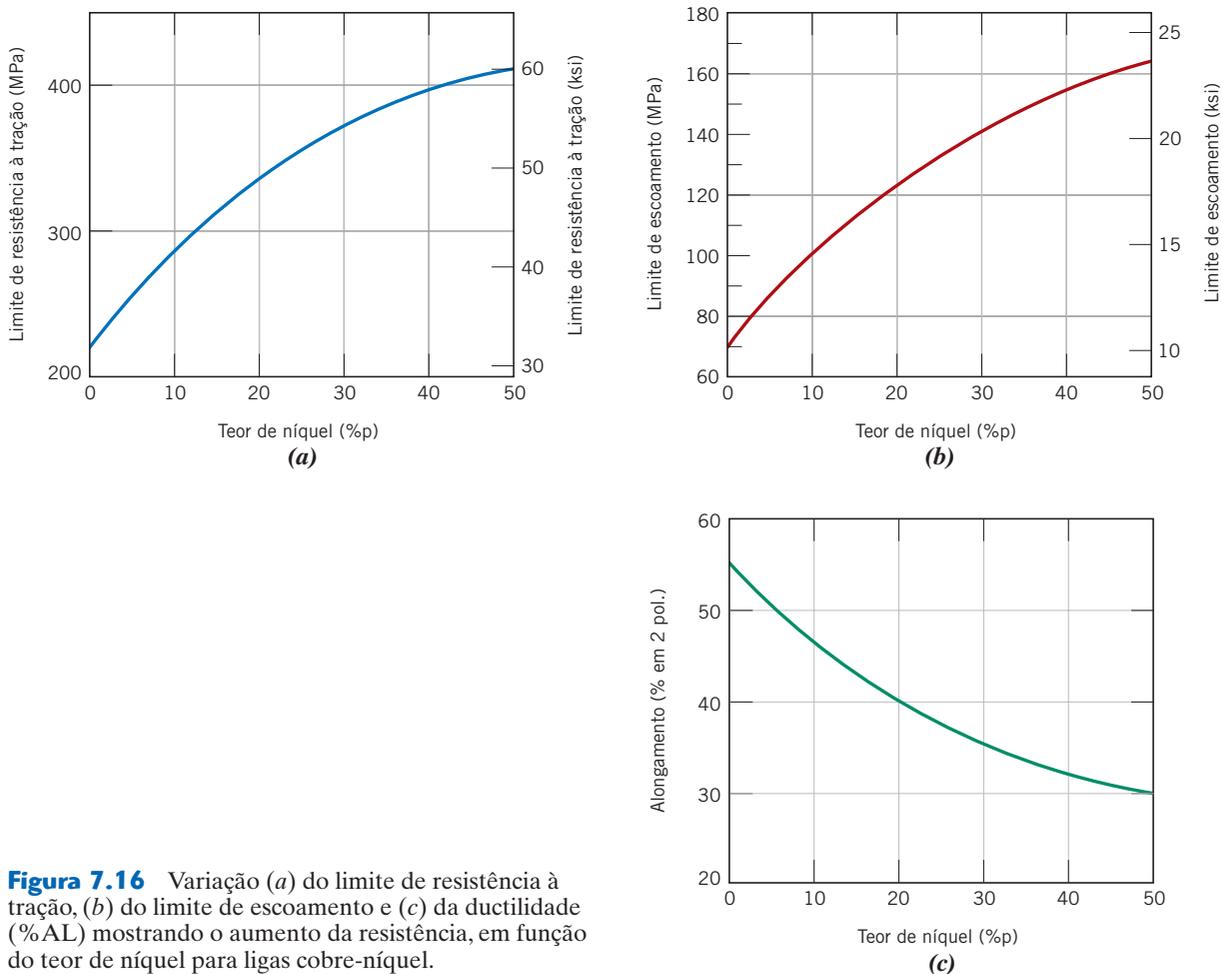


Figura 7.16 Variação (a) do limite de resistência à tração, (b) do limite de escoamento e (c) da ductilidade (%AL) mostrando o aumento da resistência, em função do teor de níquel para ligas cobre-níquel.

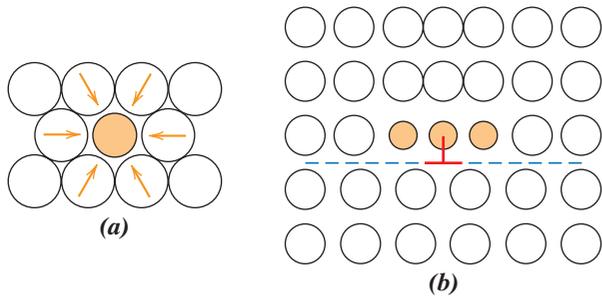


Figura 7.17 (a) Representação das deformações de tração da rede, que são impostas sobre os átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional menor. (b) Possíveis localizações dos átomos de impureza menores em relação a uma discordância aresta, de modo que existe um cancelamento parcial das deformações de rede devidas às impurezas e à discordância.

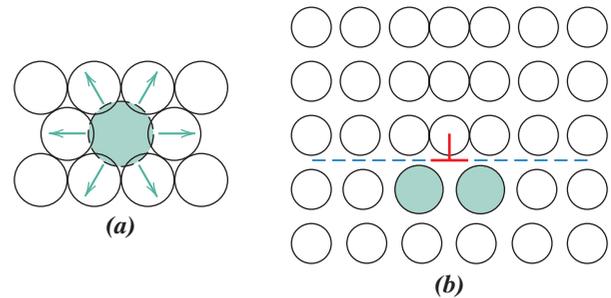


Figura 7.18 (a) Representação das deformações compressivas impostas sobre os átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional maior. (b) Possíveis localizações dos átomos de impureza maiores em relação a uma discordância aresta, de modo que existe um cancelamento parcial das deformações de rede devidas às impurezas e à discordância.

deformações de tração sobre a rede cristalina vizinha, como ilustrado na Figura 7.17a. De maneira oposta, um átomo substitucional maior impõe deformações compressivas sobre sua vizinhança (Figura 7.18a). Esses átomos de soluto tendem a se difundir e a se segregar ao redor das discordâncias, de maneira a reduzir a energia de deformação total — isto é, de modo a cancelar parte da deformação na rede que está vizinha a uma discordância. Para conseguir isso, um átomo de impureza menor se localiza onde sua deformação de tração anulará parcialmente a deformação compressiva causada pela discordância. Para a discordância aresta mostrada na Figura 7.17b, essa localização é adjacente à linha da discordância e acima do plano de escorregamento. Um átomo de impureza maior estaria localizado como mostrado na Figura 7.18b.

A resistência ao escorregamento é maior quando os átomos de impurezas estão presentes, pois a deformação global da rede deve aumentar se uma discordância for separada deles. Adicionalmente, as mesmas interações das deformações de rede (Figuras 7.17b e 7.18b) existirão entre os átomos de impureza e as discordâncias que estão em movimento durante a deformação plástica. Dessa forma, é necessária a aplicação de uma tensão maior para, primeiro, iniciar e, então, dar continuidade à deformação plástica em ligas com solução sólida, de maneira oposta ao que ocorre nos metais puros; isso fica evidenciado pelo aumento da resistência e da dureza.

7.10 ENCRUAMENTO

encruamento

O **encruamento** é o fenômeno pelo qual um metal dúctil se torna mais duro e mais resistente à medida que é deformado plasticamente. Algumas vezes, esse fenômeno também é chamado de *endurecimento por trabalho*, ou, pelo fato de a temperatura na qual a deformação ocorre ser “fria” em relação à temperatura absoluta de fusão do metal, de **trabalho a frio**. A maioria dos metais encrua à temperatura ambiente.

trabalho a frio

Algumas vezes é conveniente expressar o grau de deformação plástica como *porcentagem de trabalho a frio*, em lugar de deformação. A porcentagem de trabalho a frio (%TF) é definida como

Porcentagem de trabalho a frio — dependência em relação às áreas de seção transversal original e deformada

$$\%TF = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100 \quad (7.8)$$

em que A_0 é a área original da seção transversal que sofre deformação e A_d é a área de seção transversal após a deformação.

O que É Trabalho a Frio?

Como Eu Uso os Gráficos de Trabalho a Frio para Resolver Problemas?

As Figuras 7.19a e 7.19b demonstram como aumentam o limite de escoamento e o limite de resistência à tração do aço, do latão e do cobre com o aumento do trabalho a frio. O preço a ser pago por esse aumento na dureza e na resistência está na ductilidade do metal. Isso está mostrado na Figura 7.19c, na qual a ductilidade, em termos do alongamento percentual, apresenta redução com o aumento da porcentagem de trabalho a frio para essas mesmas três ligas. A influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação de um aço com baixo teor de carbono está mostrada na Figura 7.20, na qual as curvas tensão-deformação estão traçadas para 0%TF, 4%TF e 24%TF.

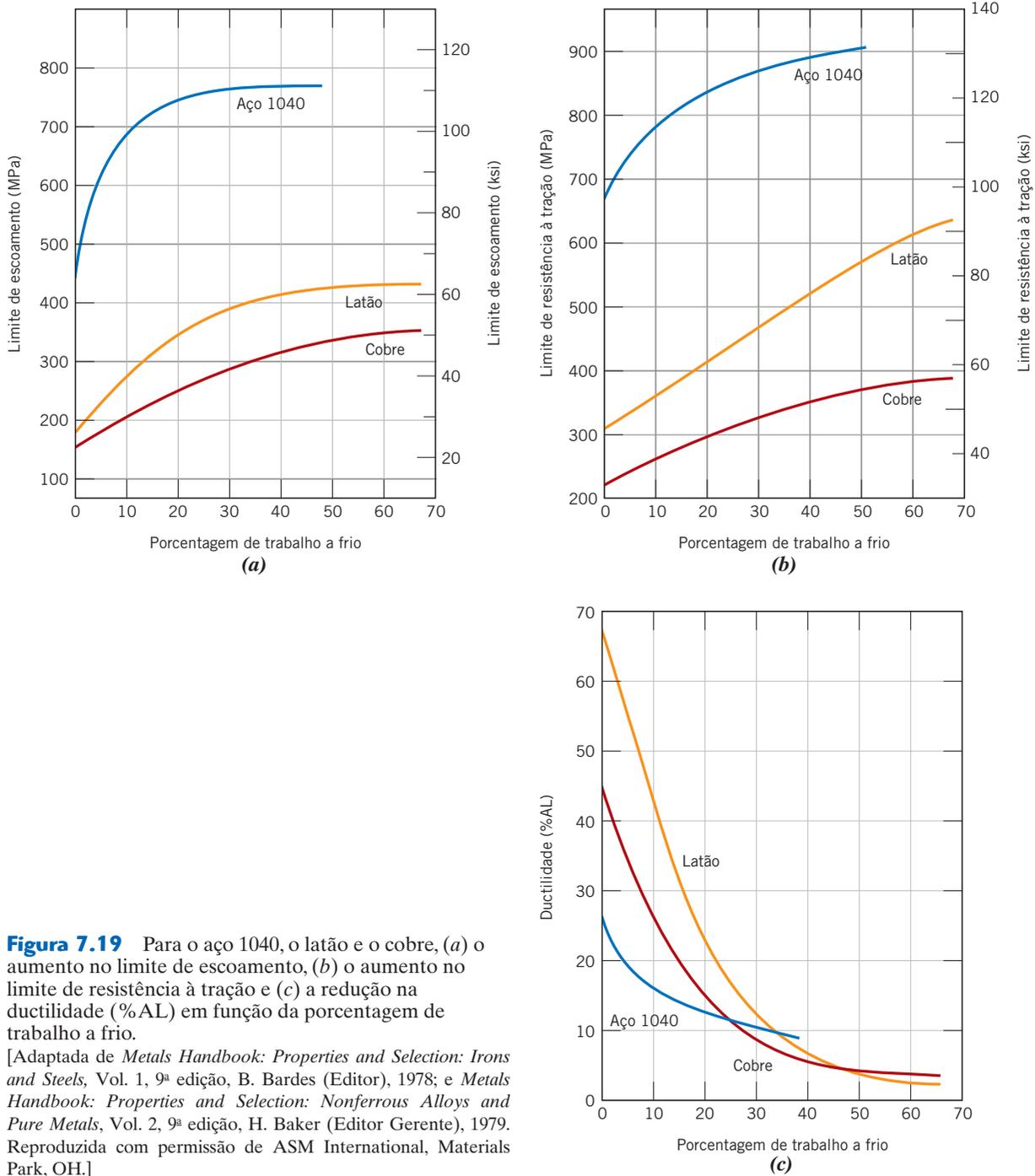


Figura 7.19 Para o aço 1040, o latão e o cobre, (a) o aumento no limite de escoamento, (b) o aumento no limite de resistência à tração e (c) a redução na ductilidade (%AL) em função da porcentagem de trabalho a frio.

[Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9ª edição, B. Bardes (Editor), 1978; e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, H. Baker (Editor Gerente), 1979. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

O encruamento está demonstrado em um diagrama tensão-deformação que foi apresentado anteriormente (Figura 6.17). Inicialmente, o metal com um limite de escoamento σ_0 é deformado plasticamente até o ponto *D*. A tensão é liberada e, então, reaplicada, resultando em um novo limite de escoamento, σ_i . O metal ficou, dessa forma, mais resistente durante o processo, uma vez que σ_i é maior que σ_0 .

O fenômeno do encruamento é explicado com base nas interações entre as discordâncias e os campos de deformação das discordâncias, de modo semelhante ao discutido na Seção 7.3. A densidade de discordâncias em um metal aumenta com a deformação ou o trabalho a frio, por causa da multiplicação das discordâncias ou da formação de novas discordâncias, como observado anteriormente. Consequentemente, a distância média de separação entre as discordâncias diminui — elas ficam posicionadas mais próximas umas das outras. Na média, as interações discordâncias-deformações devidas às discordâncias são repulsivas. O resultado global é tal que o movimento de uma discordância é dificultado pela presença das outras. Conforme a densidade das discordâncias aumenta, essa resistência ao

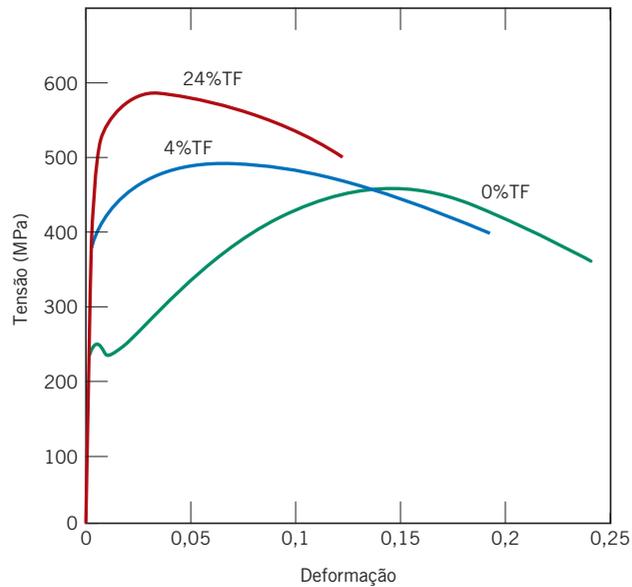


Figura 7.20 Influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação de um aço com baixo teor de carbono; estão mostradas as curvas para 0% TF, 4% TF e 24% TF.

movimento das discordâncias causado pelas demais se torna mais pronunciada. Assim, a tensão imposta, necessária para deformar um metal, aumenta com o aumento do trabalho a frio.

O encruamento é, frequentemente, utilizado comercialmente para melhorar as propriedades mecânicas dos metais durante procedimentos de fabricação. Os efeitos do encruamento podem ser removidos por um tratamento térmico de recozimento, como discutido na Seção 11.7.

Na expressão matemática que relaciona a tensão verdadeira com a deformação verdadeira, Equação 6.19, o parâmetro n é chamado de *coeficiente de encruamento*, que é uma medida da habilidade de um metal encruar; quanto maior a magnitude de n , maior será o encruamento para uma dada quantidade de deformação plástica.



Verificação de Conceitos 7.3 Quando se realizam medições da dureza, qual será o efeito de fazer uma indentação muito próxima a uma indentação preexistente? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Verificação de Conceitos 7.4 Você esperaria que um material cerâmico cristalino encruasse à temperatura ambiente? Por que sim, ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 7.2

Determinação do Limite de Resistência à Tração e da Ductilidade para o Cobre Trabalhado a Frio

Calcule o limite de resistência à tração e a ductilidade (%AL) de uma barra cilíndrica de cobre quando ela é submetida a trabalho a frio, tal que o diâmetro é reduzido de 15,2 mm para 12,2 mm (0,60 in para 0,48 in).

Solução

Em primeiro lugar, é necessário determinar a porcentagem de trabalho a frio resultante da deformação. Isso é possível usando a Equação 7.8:

$$\%TF = \frac{\left(\frac{15,2 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{12,2 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{15,2 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100 = 35,6\%$$

O limite de resistência à tração é lido diretamente na curva para o cobre (Figura 7.19b) como 340 MPa (50.000 psi). A partir da Figura 7.19c, a ductilidade a 35,6% TF é de aproximadamente 7% AL.

Em resumo, acabamos de discutir os três mecanismos que podem ser aplicados para aumentar a resistência e endurecer ligas metálicas monofásicas: o aumento da resistência pela redução no tamanho de grão, o aumento da resistência por solução sólida e o encruamento. Obviamente, eles podem ser usados em conjunto; por exemplo, uma liga que tenha tido sua resistência aumentada por solução sólida também pode ser encruada.

Também deve ser observado que os efeitos do aumento da resistência por causa da redução do tamanho de grão e do encruamento podem ser eliminados, ou pelo menos reduzidos, por um tratamento térmico em alta temperatura (Seções 7.12 e 7.13). Por outro lado, o aumento de resistência por solução sólida não é afetado por um tratamento térmico.

Como veremos nos Capítulos 10 e 11, outras técnicas, além daquelas que acabaram de ser discutidas, podem ser usadas para melhorar as propriedades mecânicas de algumas ligas metálicas. Essas ligas são multifásicas e as alterações nas suas propriedades resultam de transformações de fases, as quais são induzidas por tratamentos térmicos especificamente projetados.

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Como observado anteriormente neste capítulo, a deformação plástica de uma amostra metálica policristalina em temperaturas que são baixas em comparação à sua temperatura absoluta de fusão produz alterações microestruturais e de propriedades que incluem (1) alteração na forma do grão (Seção 7.6), (2) encruamento (Seção 7.10) e (3) aumento na densidade das discordâncias (Seção 7.3). Uma parcela da energia gasta na deformação é armazenada no metal como energia de deformação, associada a zonas de tração, compressão e cisalhamento ao redor das discordâncias recém-criadas (Seção 7.3). Além disso, outras propriedades, tais como a condutividade elétrica (Seção 18.8) e a resistência à corrosão, podem ser modificadas como consequência da deformação plástica.

O que É Recozimento e o que Ele Faz?

Essas propriedades e estruturas podem ser revertidas aos seus estados anteriores ao trabalho a frio mediante um tratamento térmico apropriado (algumas vezes denominado *tratamento de recozimento*). Essa restauração resulta de dois processos diferentes que ocorrem em temperaturas elevadas: *recuperação* e *recristalização*, que podem ser seguidos por *crescimento de grão*.

7.11 RECUPERAÇÃO

recuperação

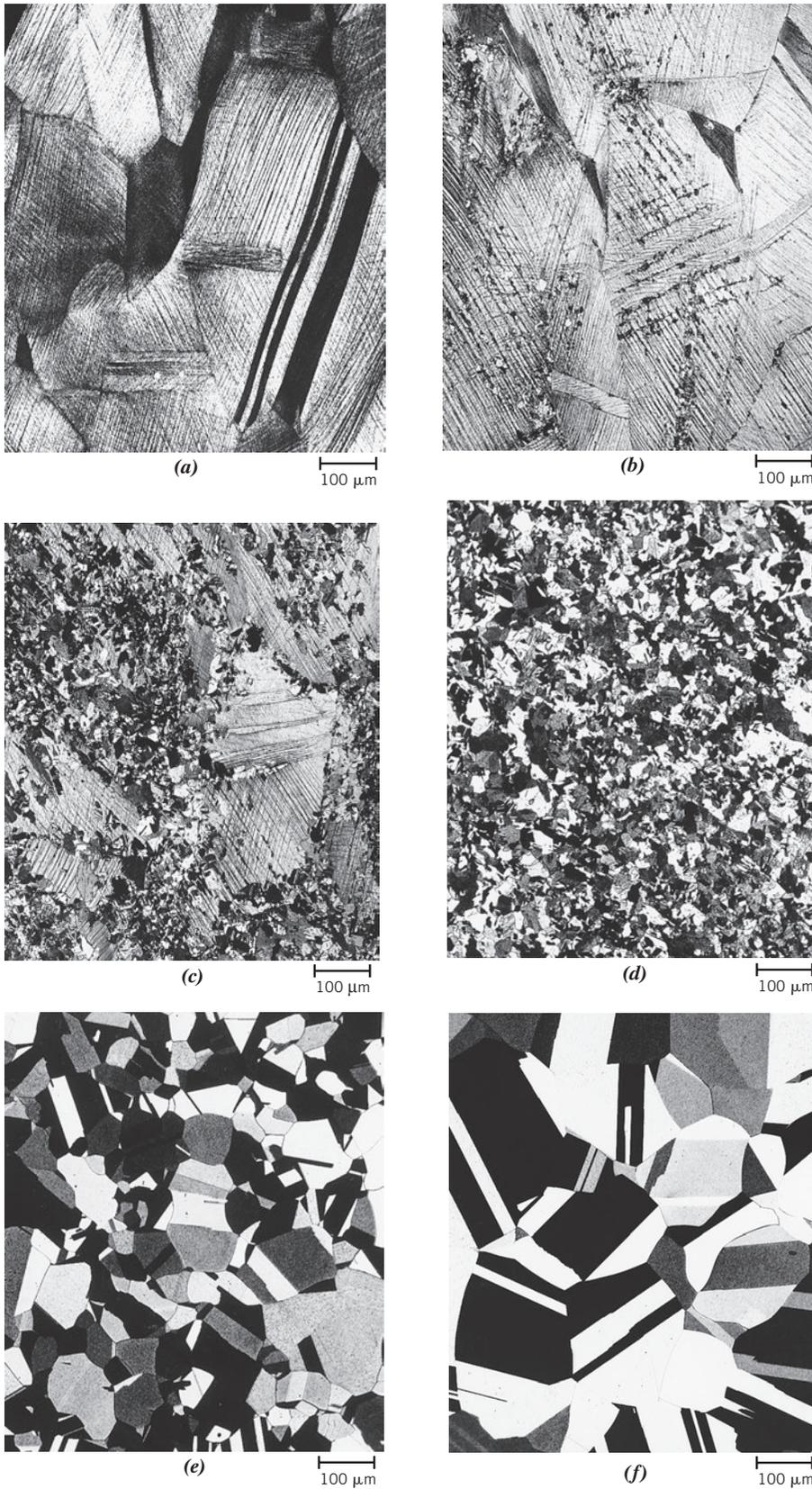
Durante a **recuperação**, uma parcela da energia de deformação interna armazenada é liberada em virtude do movimento das discordâncias (na ausência de aplicação de uma tensão externa), como resultado da maior difusão atômica em temperaturas elevadas. Existe certa redução no número de discordâncias, e são produzidas configurações de discordâncias (semelhantes àquela mostrada na Figura 4.9) que possuem baixas energias de deformação. Além disso, algumas propriedades físicas, tais como as condutividades elétrica e térmica, são recuperadas aos estados de antes do trabalho a frio.

7.12 RECRISTALIZAÇÃO

recristalização

Mesmo após a recuperação estar completa, os grãos ainda estão em um estado de energia de deformação relativamente elevado. A **recristalização** é a formação de um novo conjunto de grãos livres de deformação e equiaxiais (isto é, com dimensões aproximadamente iguais em todas as direções), com baixas densidades de discordâncias e que são característicos das condições anteriores ao trabalho a frio. A força motriz para produzir essa nova estrutura de grãos é a diferença de energia interna entre o material deformado e o material não deformado. Os novos grãos se formam como núcleos muito pequenos, e crescem até consumirem por completo seu material de origem, em processos que

Qual É a Diferença entre Recuperação e Recristalização?

**Figura 7.21**

Micrografias mostrando vários estágios da recrystalização e do crescimento de grãos do latão. (a) Estrutura de grão trabalhado a frio (33 % TF). (b) Estágio inicial da recrystalização, após aquecimento durante 3 s a 580°C (1075°F); os grãos muito pequenos são aqueles que recrystalizaram. (c) Substituição parcial dos grãos trabalhados a frio por grãos recrystalizados (4 s a 580°C). (d) Recrystalização completa (8 s a 580°C). (e) Crescimento dos grãos após 15 minutos a 580°C. (f) Crescimento dos grãos após 10 minutos a 700°C (1290°F). Todas as micrografias estão com ampliação de 70×.

(As micrografias são cortesia de J. E. Burke, General Electric Company.)

envolvem difusão de curto alcance. Vários estágios do processo de recristalização estão representados nas Figuras 7.21a a 7.21d; nessas micrografias, os pequenos grãos “manchados” são aqueles que foram recristalizados. Dessa forma, a recristalização de metais trabalhados a frio pode ser empregada para refinar a estrutura do grão.

Além disso, durante a recristalização, as propriedades mecânicas que foram alteradas como consequência do trabalho a frio são restauradas aos seus valores anteriores ao trabalho a frio; isto é, o metal se torna menos resistente e tem menor dureza, entretanto é mais dúctil. Alguns tratamentos térmicos são projetados para permitir que a recristalização ocorra com essas modificações nas características mecânicas (Seção 11.7).

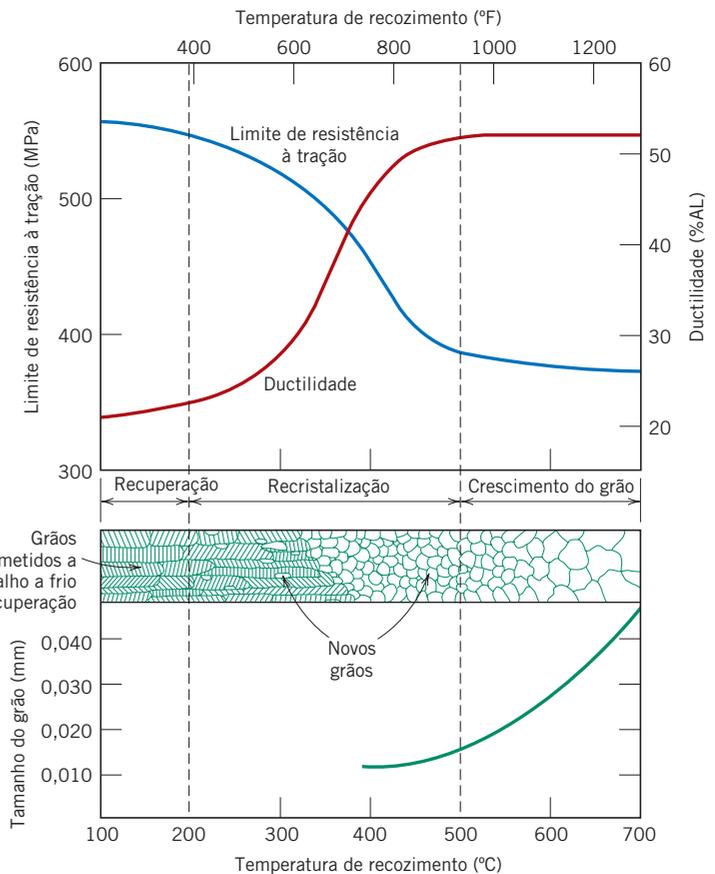
A recristalização é um processo cuja extensão depende tanto do tempo quanto da temperatura. O grau (ou fração) de recristalização aumenta com o tempo, como pode ser observado nas micrografias mostradas nas Figuras 7.21a a 7.21d. A dependência explícita da recristalização em relação ao tempo será discutida com mais detalhes no final da Seção 10.3.

A influência da temperatura está demonstrada na Figura 7.22, que, para um tempo constante de tratamento térmico de 1 hora, mostra um gráfico do limite de resistência à tração e da ductilidade (à temperatura ambiente) em função da temperatura para um latão. As estruturas dos grãos encontradas nos vários estágios do processo também estão apresentadas de forma esquemática.

O comportamento da recristalização de determinada liga metálica é algumas vezes especificado em termos de uma **temperatura de recristalização**, que é a temperatura na qual a recristalização termina em exatamente 1 hora. Dessa forma, a temperatura de recristalização para o latão mostrado na Figura 7.22 é de aproximadamente 450°C (850°F). Tipicamente, ela se encontra entre um terço e metade da temperatura absoluta de fusão de um metal ou liga, e depende de vários fatores, que incluem a quantidade de trabalho a frio a que o material foi submetido e a pureza da liga. O aumento da porcentagem de trabalho a frio aumenta a taxa de recristalização, resultando na redução da temperatura de recristalização, que tende a um valor constante ou limite sob deformações elevadas; esse efeito está mostrado na Figura 7.23. Além disso, é essa temperatura de recristalização mínima, ou limite, que é normalmente especificada na literatura. Existe um nível crítico de trabalho a frio abaixo do qual a recristalização não pode ser induzida, como está mostrado na figura; normalmente, esse nível crítico está entre 2% e 20% de trabalho a frio.

temperatura de recristalização

Figura 7.22 A influência da temperatura de recozimento (para um tempo de recozimento de 1 hora) sobre o limite de resistência à tração e a ductilidade de um latão. O tamanho de grão está indicado em função da temperatura de recozimento. As estruturas de grão durante os estágios de recuperação, recristalização e crescimento de grão estão mostradas esquematicamente. (Adaptada de G. Sachs e K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy, Applied Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, 1940. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



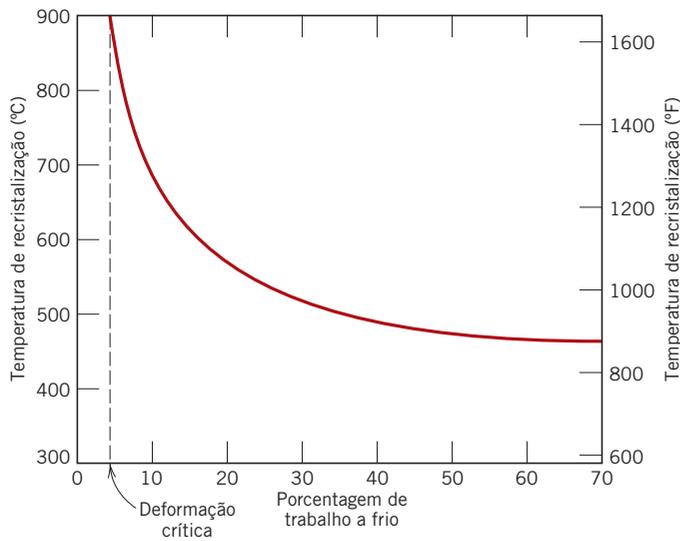


Figura 7.23 Variação da temperatura de recristalização em função da porcentagem de trabalho a frio para o ferro. Para deformações menores que a crítica (aproximadamente 5 %TF), a recristalização não ocorrerá.

A recristalização prossegue mais rapidamente nos metais puros do que nas ligas. Durante a recristalização, ocorre o movimento dos contornos de grão conforme novos núcleos de grãos se formam e então crescem. Acredita-se que os átomos de impurezas segregam-se preferencialmente para esses contornos de grão recristalizados e interagem com eles, de forma a diminuir suas mobilidades (isto é, dos contornos de grão); isso resulta em uma diminuição na taxa de recristalização e aumenta a temperatura de recristalização, algumas vezes de maneira bastante substancial. Para os metais puros, a temperatura de recristalização é normalmente de $0,4T_f$, em que T_f é a temperatura absoluta de fusão; para algumas ligas comerciais, ela pode ser tão elevada quanto $0,7T_f$. As temperaturas de recristalização e de fusão para diversos metais e ligas estão listadas na Tabela 7.2.

Deve-se observar que, uma vez que a taxa de recristalização depende de inúmeras variáveis, como foi discutido anteriormente, existe alguma arbitrariedade em relação às temperaturas de recristalização citadas na literatura. Além disso, algum grau de recristalização pode ocorrer para uma liga que seja termicamente tratada em temperaturas abaixo da sua temperatura de recristalização.

As operações de deformação plástica são realizadas frequentemente em temperaturas acima da temperatura de recristalização, em um processo denominado *trabalho a quente*, descrito na Seção 11.4. O material permanece relativamente macio e dúctil durante a deformação, pois não encrua; dessa forma, grandes deformações são possíveis.

Tabela 7.2

Temperaturas de Recristalização e de Fusão para Vários Metais e Ligas

Metal	Temperatura de Recristalização		Temperatura de Fusão	
	°C	°F	°C	°F
Chumbo	-4	25	327	620
Estanho	-4	25	232	450
Zinco	10	50	420	788
Alumínio (99,999 %p)	80	176	660	1220
Cobre (99,999 %p)	120	250	1085	1985
Latão (60 Cu-40 Zn)	475	887	900	1652
Níquel (99,99 %p)	370	700	1455	2651
Ferro	450	840	1538	2800
Tungstênio	1200	2200	3410	6170



Verificação de Conceitos 7.5 Explique sucintamente por que alguns metais (por exemplo, o chumbo e o estanho) não encruam quando são deformados à temperatura ambiente.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Verificação de Conceitos 7.6 Você espera ser possível que os materiais cerâmicos apresentem recristalização? Por que sim, ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

EXEMPLO DE PROJETO 7.1

Descrição do Procedimento para Redução do Diâmetro

Uma barra cilíndrica de latão ainda não trabalhada a frio e tendo um diâmetro inicial de 6,4 mm (0,25 in) deve ser trabalhada a frio por estiramento tal que a área da sua seção transversal seja reduzida. É necessário que o limite de escoamento após o trabalho a frio seja de pelo menos 345 MPa (50.000 psi), e que a ductilidade seja superior a 20 %AL; além disso, é necessário que o diâmetro final seja de 5,1 mm (0,20 in). Descreva uma maneira pela qual esse procedimento pode ser conduzido.

Solução

Em primeiro lugar, vamos considerar as consequências (em termos do limite de escoamento e da ductilidade) de um trabalho a frio em que o diâmetro da amostra de latão seja reduzido de 6,4 mm (designado por d_0) para 5,1 mm (d_i). O valor de %TF pode ser calculado, a partir da Equação 7.8, como

$$\begin{aligned} \%TF &= \frac{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi} \times 100 \\ &= \frac{\left(\frac{6,4 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5,1 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{6,4 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100 = 36,5 \%TF \end{aligned}$$

De acordo com as Figuras 7.19a e 7.19c, um limite de escoamento de 410 MPa (60.000 psi) e uma ductilidade de 8 %AL são obtidos a partir dessa deformação. Pelos critérios estipulados, o limite de escoamento é satisfatório; entretanto, a ductilidade é muito baixa.

Outra alternativa de processamento consiste em realizar uma redução parcial no diâmetro, seguida por um tratamento térmico de recristalização no qual os efeitos do trabalho a frio sejam anulados. Os níveis necessários para o limite de escoamento, a ductilidade e o diâmetro são atingidos por meio de uma segunda etapa de estiramento.

Novamente, a Figura 7.19a indica a necessidade de 20 %TF para se obter um limite de escoamento de 345 MPa. Por outro lado, a partir da Figura 7.19c, ductilidades superiores a 20 %AL são possíveis apenas para deformações de 23 %TF ou menos. Dessa forma, durante a operação final de estiramento, a deformação deverá ficar entre 20 %TF e 23 %TF. Vamos tomar o valor médio entre esses dois extremos, 21,5 %TF, e então calcular o diâmetro final para o primeiro estiramento, d'_0 , que será o diâmetro original para o segundo estiramento. Novamente, considerando a Equação 7.8,

$$21,5 \%TF = \frac{\left(\frac{d'_0}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5,1 \text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d'_0}{2}\right)^2 \pi} \times 100$$

Agora, resolvendo para a partir da expressão acima, temos

$$d'_0 = 5,8 \text{ mm (0,226 in)}$$

7.13 CRESCIMENTO DE GRÃO

crecimento de grão

Após a conclusão da recristalização, os grãos isentos de deformações continuarão a crescer se a amostra do metal for deixada sob uma temperatura elevada (Figuras 7.21d a 7.21f); esse fenômeno é chamado de **crecimento de grão**. O crescimento de grão não precisa ser precedido por recuperação e recristalização; ele pode ocorrer em todos os materiais policristalinos, tanto nos metais quanto nas cerâmicas.

Uma energia está associada aos contornos de grão, como foi explicado na Seção 4.6. Conforme os grãos aumentam de tamanho, a área total dos contornos diminui, produzindo uma consequente redução na energia total; essa é a força motriz para o crescimento de grão.

O crescimento de grão ocorre pela migração dos contornos de grão. Com efeito, nem todos os grãos podem aumentar de tamanho, porém grãos maiores crescem à custa de grãos menores, que diminuem. Dessa forma, o tamanho médio de grão aumenta com o tempo e, em qualquer instante específico, existirá uma faixa de tamanhos de grão. O movimento dos contornos consiste apenas na difusão, em curta distância, dos átomos de um lado para outro do contorno. As direções do movimento do contorno e do movimento dos átomos são opostas entre si, como ilustrado na Figura 7.24.

Para muitos materiais policristalinos, o diâmetro de grão d varia em função do tempo t , de acordo com a relação

$$d^n - d_0^n = Kt \quad (7.9)$$

Para o crescimento de grão, há dependência do tamanho do grão em relação ao tempo

na qual d_0 é o diâmetro inicial de grão em $t = 0$, e K e n são constantes independentes do tempo; o valor de n é geralmente igual a 2 ou maior que 2.

A dependência do tamanho de grão em relação ao tempo e à temperatura está demonstrada na Figura 7.25, que apresenta um gráfico do logaritmo do tamanho de grão em função do logaritmo do tempo para um latão em várias temperaturas. Nas temperaturas mais baixas, as curvas são lineares. Além disso, o crescimento de grão prossegue mais rapidamente conforme a temperatura aumenta; isto é, as curvas são deslocadas para cima, para maiores tamanhos de grão. Isso é explicado pelo aumento da taxa de difusão com o aumento da temperatura.

As propriedades mecânicas à temperatura ambiente de um metal com granulação fina são, em geral, superiores (isto é, apresentam maior resistência e maior tenacidade) às do metal com grãos grosseiros. Se a estrutura de grão de uma liga monofásica for mais grosseira do que o desejado, o refino de grão poderá ser obtido deformando plasticamente o material e, em seguida, submetendo-o a um tratamento térmico de recristalização, como descrito anteriormente.

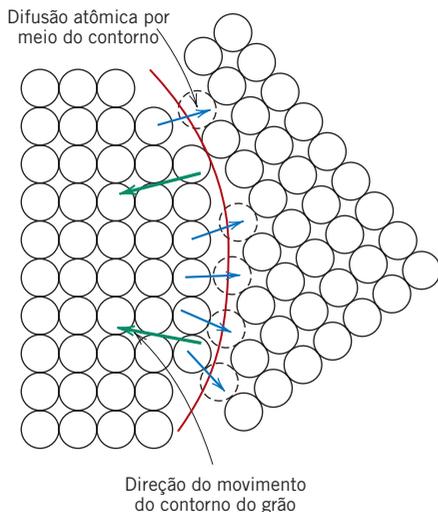


Figura 7.24 Representação esquemática do crescimento de grão por difusão atômica. (Adaptado de L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 6ª edição. © 1989 por Addison-Wesley Publishing Company, Inc.)

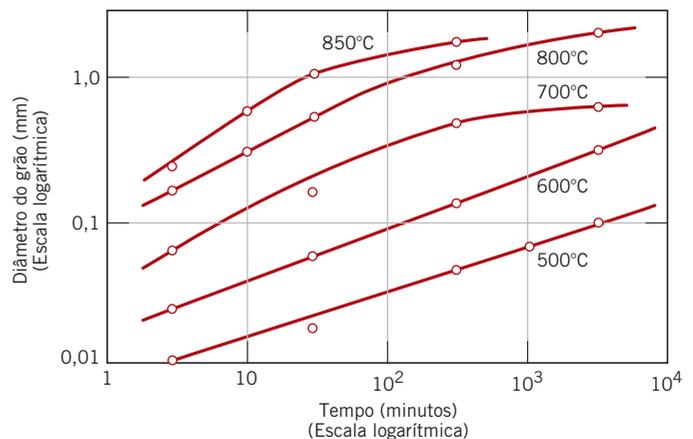


Figura 7.25 Logaritmo do diâmetro de grão em função do logaritmo do tempo para o crescimento de grão no latão em várias temperaturas. (De J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals". Reimpressa com permissão de *Metallurgical Transactions*, Vol. 180, 1949, uma publicação da The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pensilvânia.)

PROBLEMA-EXEMPLO 7.3

Cálculo do Tamanho do Grão após o Tratamento Térmico

Quando um metal hipotético, que tem diâmetro de grão de $8,2 \times 10^{-3}$ mm, é aquecido a 500°C durante 12,5 minutos, o diâmetro do grão aumenta para $2,7 \times 10^{-2}$ mm. Calcule o diâmetro do grão quando uma amostra do material original é aquecida a 500°C durante 100 minutos. Considere que o expoente do diâmetro do grão n tenha um valor de 2.

Solução

Para este problema, a Equação 7.9 se torna

$$d^2 - d_0^2 = Kt \quad (7.10)$$

Primeiro é necessário resolver para o valor de K . Isso é possível incorporando o primeiro conjunto de dados no enunciado do problema, isto é,

$$d_0 = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

$$d = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mm}$$

$$t = 12,5 \text{ minutos}$$

na seguinte forma rearranjada da Equação 7.10:

$$K = \frac{d^2 - d_0^2}{t}$$

Isso leva a

$$\begin{aligned} K &= \frac{(2,7 \times 10^{-2} \text{ mm})^2 - (8,2 \times 10^{-3} \text{ mm})^2}{12,5 \text{ min}} \\ &= 5,29 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{min} \end{aligned}$$

Para determinar o diâmetro do grão após um tratamento térmico a 500°C com duração de 100 minutos, devemos manipular a Equação 7.10 de modo tal que d se torne a variável dependente, isto é,

$$d = \sqrt{d_0^2 + Kt}$$

E, com a substituição nessa expressão de $t = 100$ minutos, assim como dos valores de d_0 e K , temos

$$\begin{aligned} d &= \sqrt{(8,2 \times 10^{-3} \text{ mm})^2 + (5,29 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{min})(100 \text{ min})} \\ &= 0,0732 \text{ mm} \end{aligned}$$

RESUMO

Conceitos Básicos

- Em se tratando de microscópico, a deformação plástica corresponde ao movimento de discordâncias em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento externa. Uma discordância aresta se move pela sucessiva e repetida quebra de ligações atômicas e o deslocamento por distâncias interatômicas de semiplanos de átomos.
- Para as discordâncias aresta, o movimento da linha da discordância e a direção da tensão de cisalhamento aplicada são paralelos; para as discordâncias espirais, essas direções são perpendiculares.
- A *densidade de discordâncias* é o comprimento total de discordâncias por unidade de volume do material. Sua unidade é o inverso do milímetro quadrado.
- Em uma discordância aresta, existem deformações de tração, compressão e de cisalhamento na vizinhança da linha da discordância. Apenas deformações por cisalhamento são encontradas na rede junto às discordâncias puramente espirais.

Sistemas de Escorregamento

- O movimento de discordâncias em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento externa é denominado *escorregamento*.
- O escorregamento ocorre em planos cristalográficos específicos e, nesses planos, somente em certas direções. Um sistema de escorregamento representa uma combinação de plano de escorregamento-direção de escorregamento.
- Os sistemas de escorregamento ativos dependem da estrutura cristalina do material. O *plano de escorregamento* é aquele que possui a compactação atômica mais densa, e a *direção de escorregamento* é a direção nesse plano que é mais compacta em átomos.

- O sistema de escorregamento para a estrutura cristalina CFC é $\{111\}\langle 110 \rangle$; para a CCC, vários sistemas são possíveis: $\{110\}\langle 111 \rangle$, $\{211\}\langle 111 \rangle$ e $\{321\}\langle 111 \rangle$.
- Escorregamento em Monocristais**
- A *tensão de cisalhamento resolvida* é a tensão de cisalhamento resultante da aplicação de uma tensão de tração que está resolvida sobre um plano que não é nem paralelo nem perpendicular à direção da tensão aplicada. Seu valor depende da tensão aplicada e das orientações do plano e da direção segundo a Equação 7.2.
 - A *tensão de cisalhamento resolvida crítica* é a tensão de cisalhamento resolvida mínima necessária para iniciar o movimento das discordâncias (ou escorregamento), e depende do limite de escoamento e da orientação dos componentes do escorregamento segundo a Equação 7.4.
 - Para um monocristal tracionado, pequenos degraus se formam sobre a superfície, os quais são paralelos e circundam a amostra.
- Deformação Plástica dos Materiais Policristalinos**
- Para os metais policristalinos, o escorregamento ocorre dentro de cada grão ao longo daqueles sistemas de escorregamento que estiverem mais favoravelmente orientados em relação à tensão aplicada. Adicionalmente, durante a deformação, os grãos mudam de forma e se alongam naquelas direções nas quais ocorre deformação plástica.
- Deformação por Maclação**
- Sob algumas circunstâncias, nos metais CCC e HC pode ocorrer uma deformação plástica limitada por maclação de deformação. A aplicação de uma força cisalhante produz pequenos deslocamentos atômicos, tais que em um dos lados de um plano (isto é, um contorno de macla) os átomos estão localizados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado.
- Mecanismos de Aumento da Resistência em Metais**
- A facilidade pela qual um metal é capaz de deformar plasticamente é função da mobilidade das discordâncias — isto é, a restrição do movimento das discordâncias leva a um aumento da dureza e da resistência.
- Aumento da Resistência pela Redução do Tamanho do Grão**
- Os *contornos de grão* são barreiras ao movimento das discordâncias por duas razões:
Ao cruzar um contorno de grão, a direção do movimento de uma discordância deve mudar. Existe uma descontinuidade dos planos de escorregamento na vizinhança de um contorno de grão.
 - Um metal que possui grãos pequenos é mais resistente que um com grãos maiores, pois o primeiro possui maior área de contornos de grão e, dessa forma, mais barreiras ao movimento das discordâncias.
 - Para a maioria dos metais, o limite de escoamento depende do diâmetro médio dos grãos segundo a equação de Hall-Petch, Equação 7.7.
- Aumento da Resistência por Solução Sólida**
- A resistência e a dureza de um metal aumentam com o aumento da concentração de átomos de impureza que formam uma solução sólida (tanto substitucional quanto intersticial).
 - O aumento da resistência por solução sólida resulta de interações da deformação da rede entre os átomos de impurezas e as discordâncias; essas interações produzem diminuição na mobilidade das discordâncias.
- Encruamento**
- O *encruamento* é simplesmente o aumento da resistência (e a diminuição da ductilidade) de um metal conforme ele é deformado plasticamente.
 - O grau de deformação plástica pode ser expresso como a porcentagem de trabalho a frio, que depende das áreas de seção transversal original e deformada, como descrito pela Equação 7.8.
 - O limite de escoamento, o limite de resistência à tração e a dureza de um metal aumentam com o aumento da porcentagem de trabalho a frio (Figuras 7.19a e 7.19b); a ductilidade diminui (Figura 7.19c).
 - Durante a deformação plástica, a densidade de discordâncias aumenta, a distância média entre discordâncias adjacentes diminui, e — uma vez que as interações entre as discordâncias e os campos de deformação das discordâncias são, em média, repulsivas — a mobilidade das discordâncias fica mais restrita; dessa forma, o metal fica com maior dureza e mais resistente.
- Recuperação**
- Durante a recuperação:
Existe algum alívio da energia de deformação interna pelo movimento das discordâncias. A densidade de discordâncias diminui, e as discordâncias assumem configurações de baixa energia.
Algumas propriedades dos materiais reverterem aos valores existentes antes do trabalho a frio.
- Recristalização**
- Durante a recristalização:
Forma-se um novo conjunto de grãos equiaxiais e isentos de deformação, com densidades de discordâncias relativamente baixas.
O metal fica com menor dureza, menos resistente e mais dúctil.

- A força motriz para a recristalização é a diferença na energia interna entre o material deformado e o material recristalizado.
- Para um metal trabalhado a frio que sofre recristalização, conforme a temperatura aumenta (para um tempo de tratamento térmico constante), o limite de resistências à tração diminui e a ductilidade aumenta (segundo a Figura 7.22).
- A temperatura de recristalização de uma liga metálica é aquela temperatura na qual a recristalização é total em uma hora.
- Dois fatores que influenciam a temperatura de recristalização são a porcentagem de trabalho a frio e o teor de impurezas.

A temperatura de recristalização diminui com o aumento da porcentagem de trabalho a frio. Ela aumenta com o aumento das concentrações de impurezas.

- A deformação plástica de um metal acima da sua temperatura de recristalização é um *trabalho a quente*; a deformação abaixo da temperatura de recristalização é denominada *trabalho a frio*.

Crescimento de Grão

- O *crescimento de grão* é o aumento no tamanho médio dos grãos de materiais policristalinos, que ocorre pelo movimento dos contornos de grão.
- A força motriz para o crescimento de grão é a redução na energia total dos contornos de grão.
- A dependência do tamanho de grão em relação ao tempo é representada pela Equação 7.9.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
7.2	$\tau_R = \sigma \cos \phi \cos \lambda$	Tensão de cisalhamento resolvida	205
7.4	$\tau_{\text{terc}} = \sigma_l (\cos \phi \cos \lambda)_{\text{máx}}$	Tensão de cisalhamento resolvida crítica	205
7.7	$\sigma_l = \sigma_0 + k_l d^{-1/2}$	Limite de escoamento (em função do tamanho médio de grão) — Equação de Hall-Petch	211
7.8	$\% \text{TF} = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100$	Porcentagem de trabalho a frio	213
7.9	$d^n - d_0^n = Kt$	Tamanho médio de grão (durante o crescimento de grão)	221

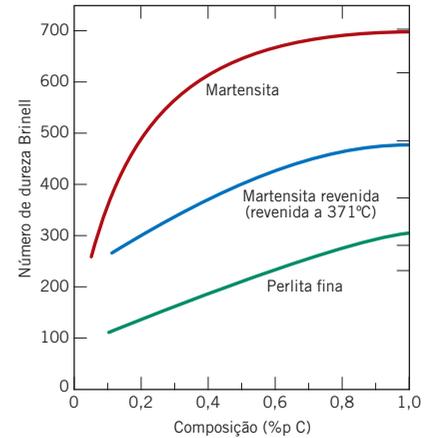
Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A_0	Área da seção transversal da amostra antes da deformação
A_d	Área da seção transversal da amostra após a deformação
d	Tamanho médio de grão; tamanho médio de grão durante o crescimento de grão
d_0	Tamanho médio de grão antes do crescimento de grão
K, k_l	Constantes dos materiais
t	Tempo ao longo do qual ocorreu o crescimento de grão
n	Expoente do tamanho de grão — para alguns materiais, possui um valor de aproximadamente 2
λ	Ângulo entre o eixo de tração e a direção de escorregamento para um monocristal tensionado em tração (Figura 7.7)
ϕ	Ângulo entre o eixo de tração e a normal ao plano de escorregamento para um monocristal tensionado em tração (Figura 7.7)
σ_0	Constante do material
σ_l	Limite de escoamento

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Uma compreensão dos mecanismos de aumento da resistência para os metais exige necessariamente algum conhecimento relacionado com (1) a correlação entre o movimento de discordâncias e deformação plástica, (2) as características desses defeitos (isto é, campos de deformação na vizinhança e interações dos campos de deformação) e (3) os aspectos cristalográficos (isto é, o conceito de sistemas de escorregamento). A elevada dureza (e falta de ductilidade) de uma fase encontrada no aço (martensita,

Seção 10.7) é explicada por um efeito de aumento da resistência por solução sólida e, além disso, à presença de poucos sistemas de escorregamento. O seguinte mapa de conceitos representa essas relações.



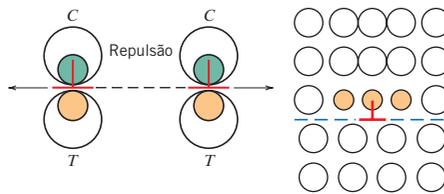
Ligas Ferro-Carbono (Aços) (Propriedades)

Características das discordâncias (Capítulo 7)

Mecanismos de aumento da resistência nos metais (Capítulo 7)

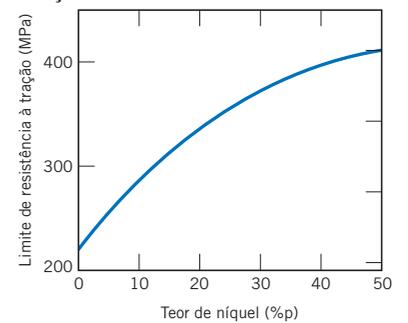
Propriedades mecânicas de ligas ferro-carbeto de ferro (Capítulo 10)

Propriedades mecânicas da martensita (Capítulo 10)



Sistema de escorregamento {111} $\langle 110 \rangle$

Aumento da resistência por solução sólida

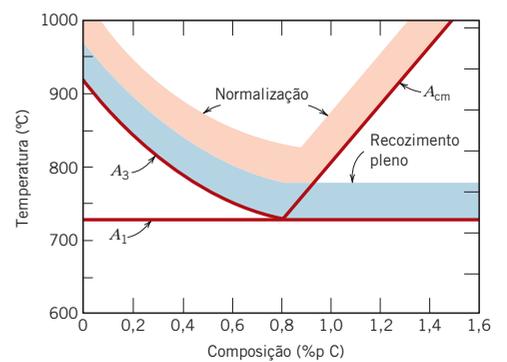
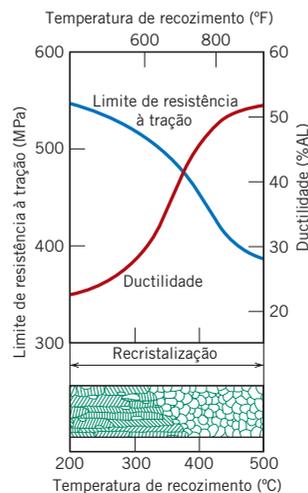


Outros tratamentos térmicos são projetados para recrystalizar ligas metálicas que foram encruadas — para torná-las mais dúcteis e com menor dureza e para desenvolver estruturas de grão mais desejáveis. Dois desses tratamentos estão descritos na Seção 11.7 — o recozimento intermediário e, para os aços, a normalização. As relações anteriores estão indicadas no mapa de conceitos a seguir.

Ligas Ferro-Carbono (Aços) (Processamento)

Recristalização (Capítulo 7)

Normalização (Capítulo 11)



Termos e Conceitos Importantes

aumento da resistência por solução sólida	escorregamento	tensão de cisalhamento resolvida
crescimento de grão	recuperação	tensão de cisalhamento resolvida crítica
deformação da rede	recristalização	trabalho a frio
densidade de discordâncias	sistema de escorregamento	
encruamento	temperatura de recristalização	

REFERÊNCIAS

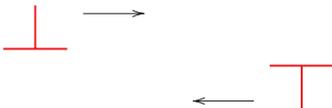
- Argon, A. S., *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, Oxford University Press, New York, 2008.
- Hirth, J. P., and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1982. Reprinted by Krieger, Malabar, FL, 1992.
- Hull, D., and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 5th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011.
- Read, W. T., Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- Weertman, J., and J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, Macmillan, New York, 1964. Reprinted by Oxford University Press, New York, 1992.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Conceitos Básicos

Características das Discordâncias

- 7.1** Para se obter uma perspectiva das dimensões dos defeitos atômicos, considere uma amostra metálica com uma densidade de discordâncias de 10^5 mm^{-2} . Suponha que todas as discordâncias em um volume de 1000 mm^3 (1 cm^3) tenham sido, de alguma maneira, removidas e unidas por suas extremidades. Qual será o comprimento (em milhas) que essa cadeia terá? Agora, suponha que a densidade seja aumentada para 10^9 mm^{-2} por trabalho a frio. Qual seria o comprimento da cadeia de discordâncias em 1000 mm^3 do material?
- 7.2** Considere duas discordâncias aresta com sinais opostos e que possuem planos de escorregamento separados por várias distâncias atômicas, como indicado no diagrama a seguir. Descreva sucintamente o defeito resultante quando essas duas discordâncias ficam alinhadas uma com a outra.



- 7.3** É possível que duas discordâncias espirais com sinais opostos se aniquilem mutuamente? Explique sua resposta.
- 7.4** Cite as relações entre a direção de aplicação da tensão de cisalhamento e a direção do movimento da linha da discordância para as discordâncias aresta, espiral e mista.

Sistemas de Escorregamento

- 7.5 (a)** Defina um sistema de escorregamento.
- (b)** Todos os metais possuem o mesmo sistema de escorregamento? Por que sim, ou por que não?
- 7.6 (a)** Compare as densidades planares (Seção 3.11 e Problema 3.60) para os planos (100), (110) e (111) da estrutura cristalina CFC.

- (b)** Compare as densidades planares (Problema 3.61) para os planos (100), (110) e (111) da estrutura cristalina CCC.
- 7.7** Um sistema de escorregamento para a estrutura cristalina CCC é $\{110\} \langle 111 \rangle$. De maneira semelhante à da Figura 7.6b, esboce um plano do tipo $\{110\}$ para a estrutura CCC, representando as posições dos átomos por círculos. Então, usando setas, indique duas direções de escorregamento $\langle 111 \rangle$ diferentes nesse plano.
- 7.8** Um sistema de escorregamento para a estrutura cristalina HC é $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. De maneira semelhante à da Figura 7.6b, esboce um plano do tipo $\{0001\}$ para a estrutura HC e, usando setas, indique três direções de escorregamento $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ diferentes nesse plano. A Figura 3.9 pode ser útil.
- 7.9** As Equações 7.1a e 7.1b, que são expressões para os vetores de Burgers em estruturas cristalinas CFC e CCC, são da forma

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle uvw \rangle$$

em que a é o comprimento da aresta da célula unitária. Além disso, uma vez que as magnitudes desses vetores de Burgers podem ser determinadas a partir da seguinte equação:

$$|\mathbf{b}| = \frac{a}{2} (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} \quad (7.11)$$

determine os valores de $|\mathbf{b}|$ para o cobre e o ferro. Pode ser útil você consultar a Tabela 3.1.

- 7.10 (a)** De maneira semelhante às Equações 7.1a, 7.1b e 7.1c, especifique o vetor de Burgers para a estrutura cristalina cúbica simples. Sua célula unitária está mostrada na Figura 3.3. Além disso, a estrutura cristalina cúbica simples é a estrutura cristalina para a discordância aresta na Figura 4.4, e para o seu movimento como está apresentado na Figura 7.1. Pode ser útil você consultar também a resposta para a Verificação de Conceitos 7.1.

(b) Com base na Equação 7.11, formule uma expressão para a magnitude do vetor de Burgers, $|\mathbf{b}|$, para a estrutura cristalina cúbica simples.

Escorregamento em Monocristais

7.11 Algumas vezes $\phi \cos \lambda$ na Equação 7.2 é denominado *fator de Schmid*. Determine a magnitude do fator de Schmid para um monocristal CFC orientado com a sua direção $[120]$ paralela ao eixo de carregamento.

7.12 Considere um monocristal metálico que está orientado de tal forma que a normal ao plano de escorregamento e a direção de escorregamento formam ângulos de 60° e 35° , respectivamente, com o eixo de tração. Se a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 6,2 MPa (900 psi), a aplicação de uma tensão de 12 MPa (1750 psi) causará o escoamento do monocristal? Em caso negativo, qual será a tensão necessária?

7.13 Um monocristal de zinco está orientado para um ensaio de tração tal que a normal ao seu plano de escorregamento forma um ângulo de 65° com o eixo de tração. Três possíveis direções de escorregamento formam ângulos de 30° , 48° e 78° com o mesmo eixo de tração.

(a) Qual dessas três direções de escorregamento é a mais favorecida?

(b) Se a deformação plástica começa sob uma tensão de tração de 2,5 MPa (355 psi), determine a tensão de cisalhamento resolvida crítica para o zinco.

7.14 Considere um monocristal de níquel orientado de modo tal que uma tensão de tração é aplicada ao longo da direção $[001]$. Se o escorregamento ocorre no plano (111) e na direção $[\bar{1}01]$, e começa quando uma tensão de tração de 13,9 MPa (2020 psi) é aplicada, calcule a tensão de cisalhamento resolvida crítica.

7.15 Um monocristal de um metal com estrutura cristalina CFC está orientado de modo que uma tensão de tração é aplicada paralela à direção $[100]$. Se a tensão de cisalhamento resolvida crítica para esse material é de 0,5 MPa, calcule a(s) magnitude(s) da(s) tensão(ões) aplicada(s) necessária(s) para causar escorregamento no plano (111) nas direções $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$ e $[0\bar{1}1]$.

7.16 (a) Um monocristal de um metal com estrutura cristalina CCC está orientado tal que uma tensão de tração é aplicada na direção $[100]$. Se a magnitude dessa tensão é de 4,0 MPa, calcule a tensão de cisalhamento resolvida na direção $[\bar{1}\bar{1}1]$ nos planos (110) , (011) e $(10\bar{1})$.

(b) Com base nesses valores para a tensão de cisalhamento resolvida, qual ou quais sistema(s) de escorregamento está(ão) orientado(s) da maneira mais favorável?

7.17 Considere um monocristal de algum metal hipotético com estrutura cristalina CCC, orientado de tal forma que uma tensão de tração é aplicada ao longo da direção $[121]$. Se o escorregamento ocorre no plano (101) e na direção $[\bar{1}11]$, calcule a tensão na qual o cristal escoar se a sua tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 2,4 MPa.

7.18 Considere um monocristal de algum metal hipotético com estrutura cristalina CFC, orientado tal que uma tensão de tração é aplicada ao longo da direção $[112]$. Se o escorregamento ocorre no plano (111) e na direção $[011]$, e o cristal escoar sob uma tensão de 5,12 MPa, calcule a tensão de cisalhamento resolvida crítica.

7.19 A tensão de cisalhamento resolvida crítica para o cobre (Cu) é de 0,48 MPa (70 psi). Determine o maior limite de escoamento possível para um monocristal de Cu tensionado em tração.

Deformação por Maclação

7.20 Liste quatro diferenças principais entre a deformação por maclação e a deformação por escorregamento em relação ao mecanismo, às condições de ocorrência e ao resultado final.

Aumento da Resistência pela Redução do Tamanho do Grão

7.21 Explique sucintamente por que os contornos de grão com baixo ângulo não são tão efetivos em interferir no processo de escorregamento quanto os contornos de grão com alto ângulo.

7.22 Explique sucintamente por que os metais HC são tipicamente mais frágeis que os metais CFC e CCC.

7.23 Descreva com suas próprias palavras os três mecanismos para aumento da resistência discutidos neste capítulo (isto é, a redução no tamanho de grão, o aumento da resistência por solução sólida e o encruamento). Certifique-se de explicar como as discordâncias estão envolvidas em cada uma dessas técnicas de aumento da resistência.

7.24 (a) Considerando o gráfico do limite de escoamento em função do $(\text{diâmetro do grão})^{-1/2}$ para o latão de cartucho 70 Cu-30 Zn, Figura 7.15, determine valores para as constantes σ_0 e k_y na Equação 7.7.

(b) Em seguida, estime o limite de escoamento para essa liga quando o diâmetro médio de grão é de $2,0 \times 10^{-3}$ mm.

7.25 O limite de escoamento inferior para uma amostra de ferro com diâmetro médio de grão de 1×10^{-2} mm é de 230 MPa (33.000 psi). Em um diâmetro de grão de 6×10^{-3} mm, o limite de escoamento aumenta para 275 MPa (40.000 psi). Em qual diâmetro de grão o limite de escoamento inferior será de 310 MPa (45.000 psi)?

7.26 Se for admitido que o gráfico na Figura 7.15 é de um latão que não foi trabalhado a frio, determine o tamanho de grão da Figura 7.19; suponha que sua composição é a mesma da liga da Figura 7.15.

Aumento da Resistência por Solução Sólida

7.27 Na mesma forma das Figuras 7.17b e 7.18b, indique a localização na vizinhança de uma discordância aresta onde seria esperado que um átomo de impureza intersticial se posicionasse. Em seguida, explique sucintamente, em termos das deformações da rede, por que ele estaria localizado nessa posição.

Encruamento

7.28 (a) Para um ensaio de tração, mostre que

$$\% \text{TF} = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \right) \times 100$$

se não houver nenhuma alteração no volume do corpo de provas durante o processo de deformação (isto é, se $A_0 l_0 = A_d l_d$).

(b) Considerando o resultado do item (a), calcule a porcentagem de trabalho a frio sofrido por um latão naval (cujo comportamento tensão-deformação está mostrado na Figura 6.12) quando uma tensão de 415 MPa (60.000 psi) é aplicada.

- 7.29** Dois corpos de provas cilíndricos de uma liga, previamente sem deformação, devem ser encruados pela redução das áreas de suas seções transversais (embora mantenham as formas circulares das suas seções transversais). Para um dos corpos de provas, os raios inicial e deformado são de 15 mm e 12 mm, respectivamente. O segundo corpo de provas, que possui um raio inicial de 11 mm, deve possuir a mesma dureza após a deformação que o primeiro corpo de provas. Calcule o raio do segundo corpo de provas após a deformação.
- 7.30** Dois corpos de provas de um mesmo metal, previamente sem deformação, devem ser deformados plasticamente pela redução das áreas de suas seções transversais. Um dos corpos de provas possui seção transversal circular, enquanto o outro tem seção retangular. Durante a deformação, a seção transversal circular deve permanecer circular, e a seção transversal retangular deve permanecer como tal. As dimensões original e após a deformação são as seguintes:

	<i>Circular</i> (diâmetro, mm)	<i>Retangular</i> (mm)
Dimensões originais	18,0	20 × 50
Dimensões após a deformação	15,9	13,7 × 55,1

Qual desses corpos de provas terá maior dureza após a deformação plástica? Por quê?

- 7.31** Um corpo de provas cilíndrico de cobre trabalhado a frio possui uma ductilidade (%AL) de 15%. Se o raio após o trabalho a frio é de 6,4 mm (0,25 in), qual era o raio antes da deformação?
- 7.32 (a)** Qual é a ductilidade aproximada (%AL) de um latão que possui um limite de escoamento de 345 MPa (50.000 psi)?
- (b)** Qual é a dureza Brinell aproximada de um aço 1040 que possui um limite de escoamento de 620 MPa (90.000 psi)?
- 7.33** Foi observado experimentalmente para os monocristais de diversos metais que a tensão de cisalhamento resolvida crítica, τ_{trec} , é função da densidade de discordâncias ρ_D segundo a relação

$$\tau_{\text{trec}} = \tau_0 + A\sqrt{\rho_D} \quad (7.12)$$

em que τ_0 e A são constantes. Para o cobre, a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 0,69 MPa (100 psi) para uma densidade de discordâncias de 10^4 mm^{-2} . Se o valor de τ_0 para o cobre é de 0,069 MPa (10 psi), calcule o valor de τ_{trec} para uma densidade de discordâncias de 10^6 mm^{-2} .

Recuperação Recristalização Crescimento de Grão

- 7.34** Cite sucintamente as diferenças entre os processos de recuperação e de recristalização.

7.35 Estime a fração de recristalização na micrografia da Figura 7.21c.

7.36 Explique as diferenças nas estruturas de grão de um metal que foi trabalhado a frio e de um que foi trabalhado a frio e, então, recristalizado.

7.37 (a) Qual é a força motriz para a recristalização?

(b) Qual é a força motriz para o crescimento de grão?

7.38 (a) A partir da Figura 7.25, calcule o tempo necessário para que o diâmetro médio de grão aumente de 0,03 para 0,3 mm a 600°C, para o latão.

(b) Repita o cálculo para 700°C.

7.39 Considere um material hipotético que tenha um diâmetro de grão de $2,1 \times 10^{-2}$ mm. Após um tratamento térmico a 600°C durante 3 horas, o diâmetro de grão aumentou para $7,2 \times 10^{-2}$ mm. Calcule o diâmetro de grão quando uma amostra desse mesmo material original (isto é, $d_0 = 2,1 \times 10^{-2}$ mm) é aquecida durante 1,7 hora a 600°C. Considere que o expoente para o diâmetro de grão n possui um valor de 2.

7.40 Uma liga metálica hipotética possui um diâmetro de grão de $1,7 \times 10^{-2}$ mm. Após um tratamento térmico a 450°C durante 250 minutos, o diâmetro de grão aumentou para $4,5 \times 10^{-2}$ mm. Calcule o tempo exigido para que uma amostra desse mesmo material (isto é, $d_0 = 1,7 \times 10^{-2}$ mm) atinja um diâmetro de grão de $8,7 \times 10^{-2}$ mm ao ser aquecida a 450°C. Considere que o expoente para o diâmetro de grão n possui um valor de 2,1.

7.41 O diâmetro médio de grão para um latão foi medido em função do tempo a 650°C, o que está mostrado na tabela a seguir para dois tempos diferentes:

<i>Tempo (minutos)</i>	<i>Diâmetro de Grão (mm)</i>
40	$5,6 \times 10^{-2}$
100	$8,0 \times 10^{-2}$

(a) Qual era o diâmetro de grão original?

(b) Qual seria o diâmetro de grão esperado após 200 minutos a 650°C?

7.42 Um corpo de provas não deformado de alguma liga possui um diâmetro médio de grão de 0,050 mm. Você deve reduzir o diâmetro médio de grão para 0,020 mm. Isso é possível? Se for, explique os procedimentos que você usaria e cite os processos envolvidos. Caso não seja possível, explique o motivo.

7.43 O crescimento de grão é fortemente dependente da temperatura (isto é, a taxa de crescimento de grão aumenta com o aumento da temperatura); entretanto, a temperatura não aparece explicitamente na Equação 7.9.

(a) Em quais dos parâmetros dessa equação você esperaria que a temperatura estivesse incluída?

(b) Com base em sua intuição, cite uma expressão explícita para essa dependência em relação à temperatura.

7.44 Uma amostra de latão que não foi trabalhada a frio, com tamanho médio de grão de 0,01 mm, tem limite de escoamento de 150 MPa (21.750 psi). Estime o limite de escoamento para essa liga depois de ela ter sido aquecida a 500°C durante 1000 s. O valor de σ_0 é conhecido e vale 25 MPa (3625 psi).

7.45 Os seguintes dados de limite de escoamento, diâmetro de grão e tempo de tratamento térmico (para o crescimento do grão) foram coletados para uma amostra de ferro que foi tratada termicamente a 800°C. Usando esses dados, calcule o limite de escoamento de uma amostra que foi aquecida a 800°C durante três horas. Considere um valor de 2 para n , o expoente para o diâmetro de grão.

Diâmetro de Grão (mm)	Limite de Escoamento (MPa)	Tempo de Tratamento Térmico (h)
0,028	300	10
0,010	385	1

Problema com Planilha Eletrônica

7.1PE Para cristais que possuem simetria cúbica, gere uma planilha eletrônica que permitirá ao usuário determinar o ângulo entre duas direções cristalográficas, dados os índices dessas direções.

PROBLEMAS DE PROJETO

Encruamento

Recristalização

7.P1 Determine se é possível trabalhar a frio um aço para obter uma dureza Brinell mínima de 240 e, ao mesmo tempo, obter uma ductilidade de pelo menos 15 %AL. Justifique sua decisão.

7.P2 Determine se é possível trabalhar a frio o latão para obter uma dureza Brinell mínima de 150 e, ao mesmo tempo, obter uma ductilidade de pelo menos 20 %AL. Justifique sua decisão.

7.P3 Um corpo de provas cilíndrico de aço trabalhado a frio possui uma dureza Brinell de 240.

(a) Estime sua ductilidade em termos do alongamento percentual.

(b) Se o corpo de provas permaneceu cilíndrico durante a deformação e seu raio original era de 10 mm (0,40 in), determine o raio após a deformação.

7.P4 É necessário selecionar uma liga metálica para uma aplicação que requer um limite de escoamento de pelo menos 310 MPa (45.000 psi), ao mesmo tempo que se mantém uma ductilidade mínima (%AL) de 27%. Se o metal pode ser trabalhado a frio, decida quais, entre os seguintes materiais, são candidatos: cobre, latão e um aço 1040. Por quê?

7.P5 Uma barra cilíndrica de aço 1040, originalmente com 11,4 mm (0,45 in) de diâmetro, deve ser trabalhada a frio por estiramento. A seção transversal circular será mantida durante a deformação. Um limite de resistência à tração superior a 825 MPa (120.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 12 %AL são desejados após o trabalho a frio. Adicionalmente, o diâmetro final deve ser de 8,9 mm (0,35 in). Explique como isso pode ser conseguido.

7.P6 Uma barra cilíndrica de latão, originalmente com 10,2 mm (0,40 in) de diâmetro, deve ser trabalhada a frio

por estiramento. A seção transversal circular será mantida durante a deformação. Um limite de escoamento superior a 380 MPa (55.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 15 %AL são desejados após o trabalho a frio. Adicionalmente, o diâmetro final deve ser de 7,6 mm (0,30 in). Explique como isso pode ser conseguido.

7.P7 Deseja-se uma barra cilíndrica de latão com um limite de resistência à tração mínimo de 450 MPa (65.000 psi), uma ductilidade de pelo menos 13 %AL e um diâmetro final de 12,7 mm (0,50 in). Uma peça de latão bruta com diâmetro de 19,0 mm (0,75 in) que foi trabalhada a frio em 35% está disponível. Descreva o procedimento que você adotaria para obter o material com as características desejadas. Assuma que o latão apresenta trincas quando deformado a 65 %TF.

7.P8 Considere a liga de latão discutida no Problema 7.41. Dados os seguintes limites de escoamento para as duas amostras, calcule o tempo de tratamento térmico exigido a 650°C para produzir um limite de escoamento de 90 MPa. Considere um valor de 2 para n , o expoente para o diâmetro de grão.

Tempo (minutos)	Limite de Escoamento (MPa)
40	80
100	70

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

7.1FE A deformação plástica de um corpo de prova metálico em uma temperatura próxima à temperatura ambiente irá levar geralmente a qual entre as seguintes mudanças de propriedades?

(A) Um maior limite de resistência à tração e uma menor ductilidade.

(B) Um menor limite de resistência à tração e uma maior ductilidade.

(C) Um maior limite de resistência à tração e uma maior ductilidade.

(D) Um menor limite de resistência à tração e uma menor ductilidade.

7.2FE Uma discordância formada pela adição de um semi-plano de átomos adicional a um cristal é denominada como

(A) uma discordância espiral

(B) uma discordância de lacuna

(C) uma discordância intersticial

(D) uma discordância aresta

7.3FE Os átomos ao redor de uma discordância espiral experimentam quais tipos de deformações?

(A) Deformações de tração

(B) Deformações de cisalhamento

(C) Deformações compressivas

(D) Tanto B como C



© William D. Callister, Jr.

(a)

Você já teve o incômodo de gastar um esforço considerável para rasgar e abrir uma pequena embalagem plástica contendo amendoins, balas ou algum outro confeito?

Provavelmente também notou que quando um pequeno rasgo (ou corte) é feito na aresta, como aparece na fotografia (a), uma força mínima é necessária para rasgar e abrir a embalagem. Esse fenômeno está relacionado com uma das características básicas da mecânica da fratura: uma tensão de tração que esteja sendo aplicada é amplificada na extremidade de um pequeno rasgo ou entalhe.

A fotografia (b) é de um navio-tanque que fraturou de maneira frágil como resultado da propagação de uma trinca ao redor do casco. Essa trinca iniciou como algum tipo de pequeno entalhe ou defeito afilado. Quando o navio-tanque foi submetido a turbulências no mar, as tensões resultantes foram amplificadas na extremidade desse entalhe ou defeito, e uma trinca se formou e rapidamente se propagou, o que ao final levou a uma fratura completa do navio-tanque.

A fotografia (c) é de um jato comercial Boeing 737-200 (Aloha Airlines, voo 243) que sofreu uma descompressão explosiva e uma falha estrutural em 28 de abril de 1988. Uma investigação do acidente concluiu que a causa foi fadiga metálica agravada por corrosão por frestas (Seção 17.7), já que o avião operava em um ambiente costeiro (úmido e salino). A fuselagem foi submetida a ciclos de tensões, resultantes da compressão e da descompressão da cabine durante voos de curta duração. Um programa de manutenção corretamente executado pela companhia aérea teria detectado o dano por fadiga e prevenido esse acidente.



Neal Boenzi/New York Times Pictures/Redux Pictures

(b)

Cortesia do Star Bulletin/Dennis Oda/© AP/Wide World Photos.



(c)

POR QUE ESTUDAR *Falhas?*

O projeto de um componente ou estrutura exige, com frequência, que o engenheiro minimize a possibilidade de uma falha. Nesse contexto, é importante compreender a mecânica dos vários tipos de falha — isto é, fratura, fadiga e fluência — além de estar familiarizado com os princípios de projeto apropriados que

podem ser empregados para prevenir falhas durante o serviço. Por exemplo, nas Seções M.14 a M.16 do Módulo de Suporte *Online* à Engenharia Mecânica, disponível no *site* da LTC Editora, discutimos a seleção e o processamento de materiais em relação à fadiga de uma mola de válvula de automóvel.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever o mecanismo da propagação de trincas para as modalidades de fratura dúctil e frágil.
2. Explicar por que as resistências dos materiais frágeis são muito menores que as previstas por meio de cálculos teóricos.
3. Definir tenacidade à fratura em termos (a) de uma definição sucinta e (b) de uma equação; definir todos os parâmetros nessa equação.
4. Fazer uma distinção entre *tenacidade à fratura* e *tenacidade à fratura em deformação plana*.
5. Citar e descrever as duas técnicas de ensaio de fratura por impacto.
6. Definir *fadiga* e especificar as condições sob as quais ela ocorre.
7. A partir de um gráfico de fadiga para um material específico, determinar (a) a vida em fadiga (para um nível de tensão específico) e (b) a resistência à fadiga (para um número de ciclos específico).
8. Definir *fluência* e especificar as condições sob as quais ela ocorre.
9. Dado um gráfico da fluência para um material específico, determinar (a) a taxa de fluência em regime estacionário e (b) o tempo de vida até a ruptura.

8.1 INTRODUÇÃO

Quais São Alguns Exemplos de Falha da Vida Real?

A falha de materiais de engenharia é quase sempre um evento indesejável por várias razões, as quais incluem vidas humanas que são colocadas em risco, perdas econômicas, e interferência na disponibilidade de produtos e serviços. Embora as causas das falhas e o comportamento dos materiais possam ser conhecidos, é difícil garantir a prevenção de falhas. As causas comuns são a seleção e o processamento inadequados de materiais, além do projeto inadequado ou da má utilização de um componente. Também podem ocorrer danos às partes estruturais durante o serviço, e a inspeção regular e o reparo ou substituição são críticos para um projeto seguro. É responsabilidade do engenheiro antecipar e planejar levando em consideração possíveis falhas e, no caso de realmente ocorrer uma falha, avaliar sua causa e então tomar as medidas de prevenção apropriadas contra futuros incidentes.

Os tópicos a seguir serão abordados neste capítulo: a fratura simples (tanto dúctil quanto frágil), os fundamentos da mecânica da fratura, os ensaios de tenacidade à fratura, a transição dúctil-frágil, a fadiga e a fluência. Essas discussões incluem os mecanismos das falhas, as técnicas de ensaio e os métodos pelos quais as falhas podem ser prevenidas ou controladas.



Verificação de Conceitos 8.1 Cite duas situações nas quais a possibilidade de falha é parte integrante do projeto de um componente ou produto.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Fratura

8.2 FUNDAMENTOS DA FRATURA

A *fratura simples* consiste na separação de um corpo em duas ou mais partes em resposta à imposição de uma tensão estática (isto é, uma tensão constante ou que varia lentamente ao longo do tempo) e em temperaturas que são baixas em relação à temperatura de fusão do material. Uma fratura também pode ocorrer em razão da fadiga (quando são impostas tensões cíclicas) e da fluência

fratura dúctil, fratura frágil

(deformação que varia com o tempo e que ocorre normalmente sob temperaturas elevadas); os tópicos de fadiga e fluência serão abordados posteriormente neste capítulo (Seções 8.7 a 8.15). Embora as tensões aplicadas possam ser de tração, compressão, cisalhamento ou torção (ou combinações dessas), a presente discussão ficará restrita às fraturas que resultam de cargas de tração uniaxiais. Para os metais, pode haver dois modos de fratura: **dúctil** e **frágil**. A classificação está baseada na habilidade de um material apresentar deformação plástica. Os metais dúcteis exibem tipicamente uma deformação plástica substancial com grande absorção de energia antes da fratura. Por outro lado, acompanhando uma fratura frágil, há normalmente pouca ou nenhuma deformação plástica e baixa absorção de energia. Os comportamentos tensão-deformação em tração de ambos os tipos de fratura podem ser revistos na Figura 6.13.

Dúctil e *frágil* são termos relativos; se uma fratura específica é de um tipo ou do outro, depende da situação. A ductilidade pode ser quantificada em termos do alongamento percentual (Equação 6.11) e da redução percentual na área (Equação 6.12). Além disso, a ductilidade é uma função da temperatura do material, da taxa de deformação e do estado de tensão. A possibilidade de materiais normalmente dúcteis falharem de uma maneira frágil será discutida na Seção 8.6.

Qualquer processo de fratura envolve duas etapas — formação e propagação de trincas — em resposta à imposição de uma tensão. O tipo da fratura é altamente dependente do mecanismo de propagação da trinca. A fratura dúctil é caracterizada por uma extensa deformação plástica na vizinhança de uma trinca que está avançando. Adicionalmente, o processo prossegue de maneira relativamente lenta conforme aumenta o comprimento da trinca. Frequentemente, esse tipo de trinca é dito ser *estável* — isto é, resiste a qualquer aumento adicional, a menos que exista um aumento na tensão aplicada. Além disso, normalmente haverá evidência de deformação generalizada apreciável nas superfícies da fratura (por exemplo, torção e rasgamento). Por outro lado, para a fratura frágil, as trincas podem se espalhar de maneira extremamente rápida, acompanhadas de muito pouca deformação plástica. Tais trincas podem ser consideradas *instáveis*, e a propagação da trinca, uma vez iniciada, continuará espontaneamente, sem haver aumento na magnitude da tensão aplicada.

A fratura dúctil é quase sempre preferível à frágil, por duas razões: Em primeiro lugar, a fratura frágil ocorre repentina e catastróficamente, sem nenhum aviso prévio; isso é uma consequência da espontânea e rápida propagação da trinca. Por outro lado, para as fraturas dúcteis, a presença de uma deformação plástica dá um alerta de que a fratura é iminente, permitindo que sejam tomadas medidas preventivas. Em segundo lugar, mais energia de deformação é necessária para induzir uma fratura dúctil, uma vez que os materiais dúcteis são em geral mais tenazes. Sob a ação de uma tensão de tração aplicada, muitas ligas metálicas são dúcteis, enquanto os materiais cerâmicos são tipicamente frágeis, e os polímeros podem exibir uma gama de comportamentos.

8.3 FRATURA DÚCTIL

As superfícies da fratura dúctil têm suas características distintas próprias, tanto no nível macroscópico quanto no nível microscópico. A Figura 8.1 mostra representações esquemáticas para dois perfis de fratura macroscópicos característicos. A configuração na Figura 8.1a é encontrada nos metais extremamente dúcteis, tais como o ouro puro e o chumbo puro à temperatura ambiente, além de outros metais, polímeros e vidros inorgânicos em temperaturas elevadas. Esses materiais altamente dúcteis formam um pescoço até uma fratura pontual, exibindo uma redução de área virtualmente de 100%.

O tipo mais comum de perfil de fratura por tração para os metais dúcteis é o que está representado na Figura 8.1b, na qual a fratura é precedida por apenas uma quantidade moderada de empescoamento (estrangulamento). Normalmente, o processo de fratura ocorre em vários estágios (Figura 8.2). Primeiro, após o início do empescoamento, pequenas cavidades ou microvazios se formam na seção transversal do material, como na Figura 8.2b. Em seguida, com o prosseguimento da deformação, esses microvazios aumentam em tamanho, se aproximam e coalescem para formar uma trinca elíptica, que tem seu eixo maior perpendicular à direção da tensão. A trinca continua a crescer paralela à direção do seu eixo principal, por meio desse processo de coalescência de microvazios (Figura 8.2c). Finalmente, a fratura ocorre pela rápida propagação de uma trinca ao redor do perímetro externo do pescoço (Figura 8.2d), mediante uma deformação cisalhante que ocorre em um ângulo de aproximadamente 45° em relação ao *eixo de tração* — esse é o ângulo no qual a tensão de cisalhamento é máxima. Algumas vezes, uma fratura que possui esse contorno superficial característico é denominada *fratura taça e cone*, pois uma das superfícies possui a forma de uma taça, enquanto a outra lembra um cone. Nesse tipo de amostra fraturada (Figura 8.3a), a região interna central da superfície tem uma aparência irregular e fibrosa, que é indicativo de deformação plástica.

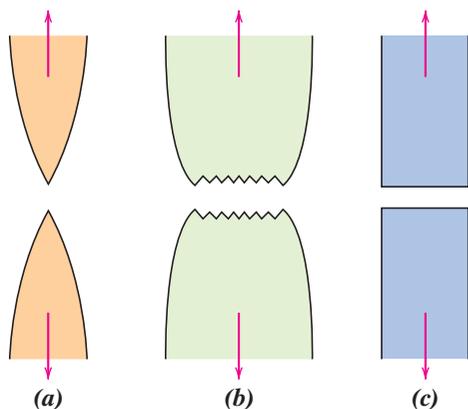


Figura 8.1 (a) Fratura altamente dúctil na qual a amostra forma um pescoço até um único ponto. (b) Fratura moderadamente dúctil com algum empescoçamento (estrangulamento). (c) Fratura frágil sem nenhuma deformação plástica.

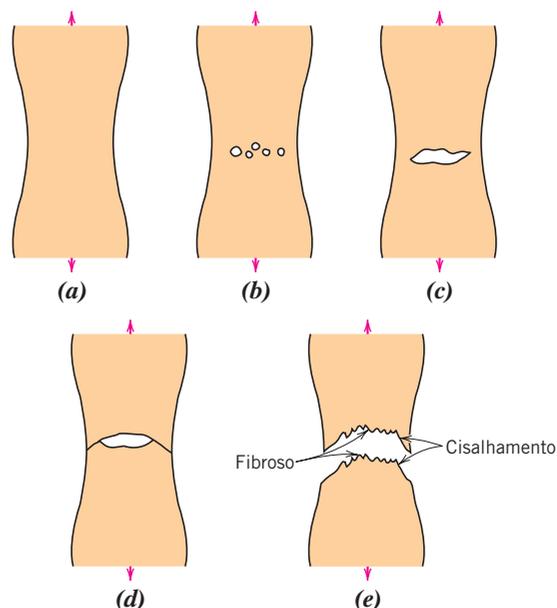


Figura 8.2 Estágios de uma fratura tipo taça e cone. (a) Empescoçamento inicial. (b) Formação de pequenas cavidades. (c) Coalescência de cavidades para formar uma trinca. (d) Propagação da trinca. (e) Fratura final por cisalhamento em um ângulo de 45° em relação à direção da tração. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 468. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Estudos Fractográficos

Uma informação muito mais detalhada em relação ao mecanismo da fratura está disponível a partir de uma análise microscópica, normalmente com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura. Os estudos dessa natureza são denominados *fractográficos*. O microscópio eletrônico de varredura é preferido para as análises fractográficas, porque possui resolução e profundidade de campo muito melhores que um microscópio óptico; essas características são necessárias para revelar as particularidades topográficas das superfícies de fratura.

Quando a região central fibrosa de uma superfície de fratura do tipo taça e cone é examinada com auxílio do microscópio eletrônico em uma grande ampliação, observa-se que ela consiste em numerosas “microcavidades” esféricas (Figura 8.4a); essa estrutura é característica de uma fratura resultante de uma falha por tração uniaxial. Cada microcavidade consiste na metade de um microvazio que se formou e que então se separou durante o processo de fratura. As microcavidades

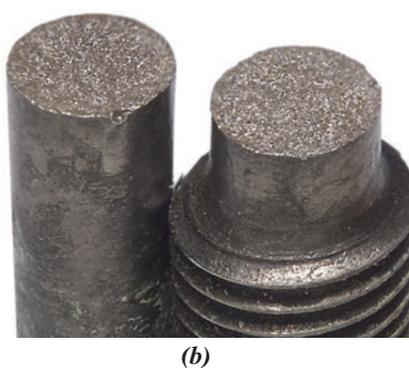
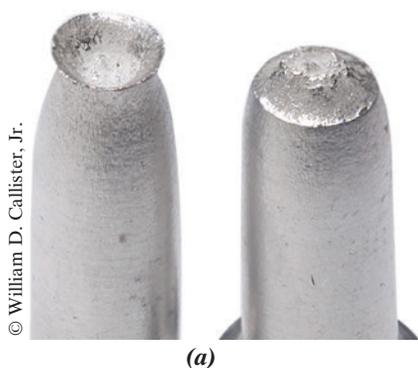


Figura 8.3

(a) Fratura do tipo taça e cone no alumínio. (b) Fratura frágil em um aço doce.

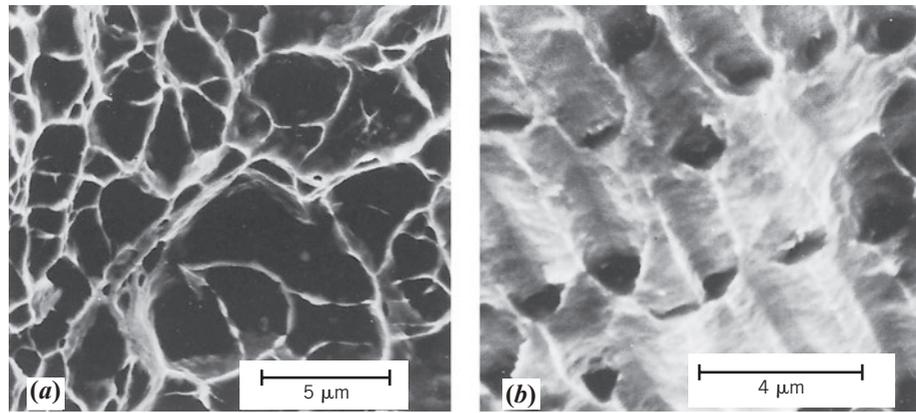


Figura 8.4 (a) Fractografia eletrônica de varredura mostrando microcavidades esféricas, características de uma fratura dúctil resultante de cargas de tração uniaxiais. Ampliação de 3300×. (b) Fractografia eletrônica de varredura mostrando microcavidades com formato parabólico, características de fratura dúctil resultante de uma carga cisalhante. Ampliação de 5000×. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

também se formam na borda de cisalhamento a 45° da fratura do tipo taça e cone. Entretanto, essas microcavidades serão alongadas ou terão um formato em “C”, como na Figura 8.4b. Esse formato parabólico pode ser um indicativo de falha por cisalhamento. Além disso, é possível haver também outras características microscópicas na superfície de fratura. Fractografias como as que estão mostradas nas Figuras 8.4a e 8.4b fornecem informações valiosas para a análise de fratura, tais como o tipo de fratura, o estado de tensão e o ponto onde a trinca teve seu início.

8.4 FRATURA FRÁGIL

A fratura frágil ocorre sem nenhuma deformação apreciável e por meio da rápida propagação de uma trinca. A direção do movimento da trinca é, aproximadamente, perpendicular à direção da tensão de tração aplicada, e produz uma superfície de fratura relativamente plana, como indicado na Figura 8.1c.

As superfícies de fratura dos materiais que falharam de maneira frágil terão seus próprios padrões característicos; estarão ausentes quaisquer sinais de deformação plástica generalizada. Por exemplo, em algumas peças de aço, uma série de “marcas de sargento” em forma de “V” poderá se formar próximo ao centro da seção transversal da fratura, apontando para trás, na direção do ponto de iniciação da trinca (Figura 8.5a). Outras superfícies de fratura frágil contêm linhas ou nervuras que se irradiam a partir do ponto de origem da trinca, seguindo um padrão em forma de leque (Figura 8.5b). Com frequência, esses padrões de marcas serão suficientemente grosseiros para serem discernidos a olho nu. Nos metais muito duros e com granulação fina, não haverá padrões de fratura distinguíveis. A fratura frágil nos materiais amorfos, tais como os vidros cerâmicos, produz uma superfície relativamente brilhante e lisa.

Para a maioria dos materiais cristalinos frágeis, a propagação da trinca corresponde a uma ruptura sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos (veja a Figura 8.6a); tal processo é denominado *clivagem*. Esse tipo de fratura é conhecido como **transgranular** (ou *transcristalino*), porque as trincas da fratura passam através dos grãos. Em termos macroscópicos, a superfície da fratura pode exibir uma textura granulada ou facetada (veja a Figura 8.3b), como resultado das mudanças na orientação dos planos de clivagem de um grão para outro. Essa característica da clivagem está mostrada, sob maior ampliação, na micrografia eletrônica de varredura da Figura 8.6b.

fratura transgranular

Em algumas ligas, a propagação das trincas ocorre ao longo dos contornos dos grãos (veja a Figura 8.7a); esse tipo de fratura é denominado **intergranular**. A Figura 8.7b é uma micrografia eletrônica de varredura mostrando uma fratura intergranular típica, na qual pode ser observada a natureza tridimensional dos grãos. Normalmente, esse tipo de fratura resulta após processos que reduzem a resistência ou fragilizam as regiões dos contornos de grão.

fratura intergranular

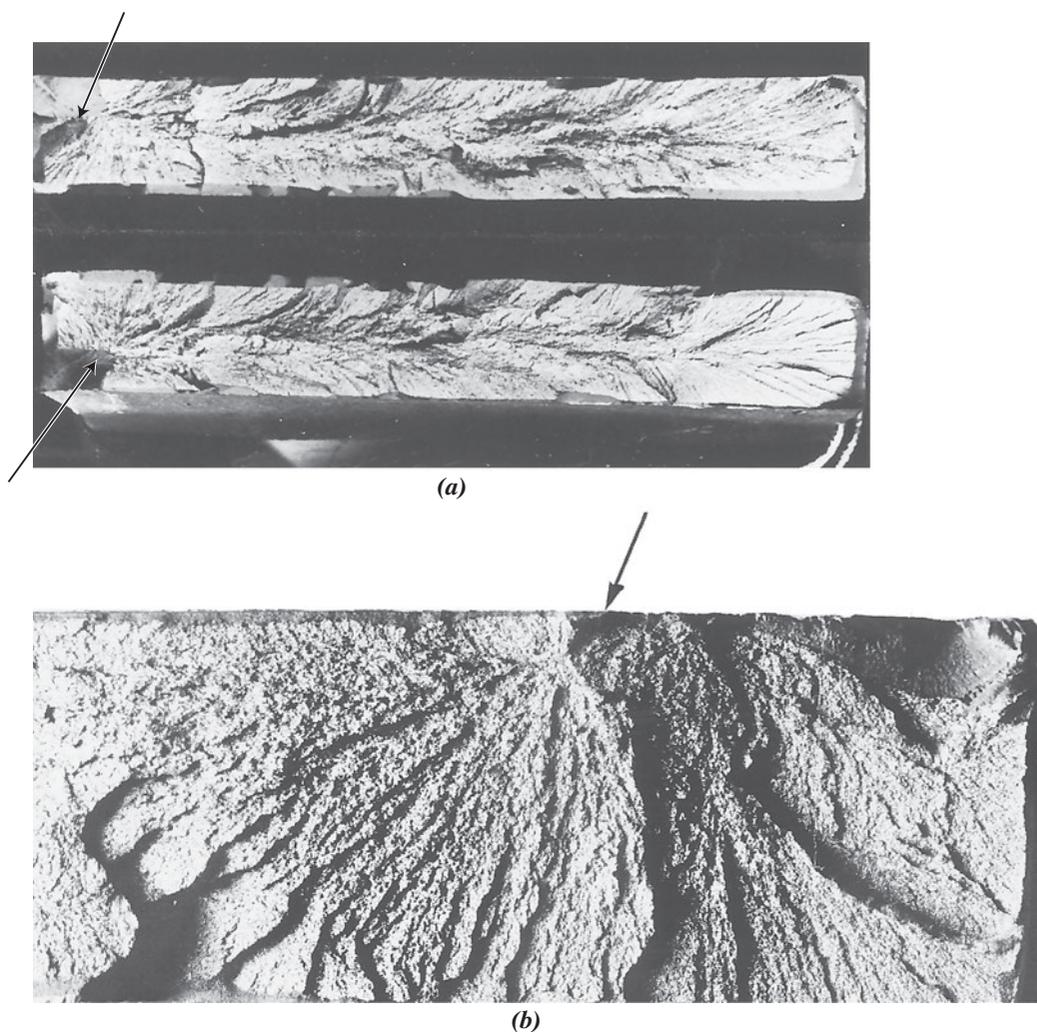


Figura 8.5 (a) Fotografia mostrando “marcas de sargento” em forma de “V”, características de uma fratura frágil. As setas indicam a origem da trinca. Aproximadamente em tamanho real. (b) Fotografia de uma superfície de fratura frágil mostrando nervuras radiais em formato de leque. A seta indica a origem da trinca. Ampliação de aproximadamente 2×. [(a) De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc. A fotografia é uma cortesia de Roger Slutter, Lehigh University. (b) De D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

8.5 PRINCÍPIOS DA MECÂNICA DA FRATURA¹

mecânica da fratura

A fratura frágil de materiais normalmente dúcteis, tal como aquela mostrada na fotografia *b* na página inicial deste capítulo (foto do navio-tanque), demonstrou a necessidade de melhor compreensão dos mecanismos de fratura. Extensos esforços de pesquisas ao longo do último século levaram à evolução do campo da **mecânica da fratura**. Essa disciplina permite a quantificação das relações entre as propriedades dos materiais, o nível de tensão, a presença de defeitos geradores de trincas e os mecanismos de propagação de trincas. Os engenheiros de projeto estão agora mais bem equipados para antecipar e, dessa forma, prevenir falhas estruturais. A presente discussão está centrada em alguns dos princípios fundamentais da mecânica da fratura.

¹Uma discussão mais detalhada dos princípios da mecânica da fratura pode ser encontrada na Seção M.4 do Módulo *Online* para Engenharia Mecânica, disponível no *site* da LTC Editora.

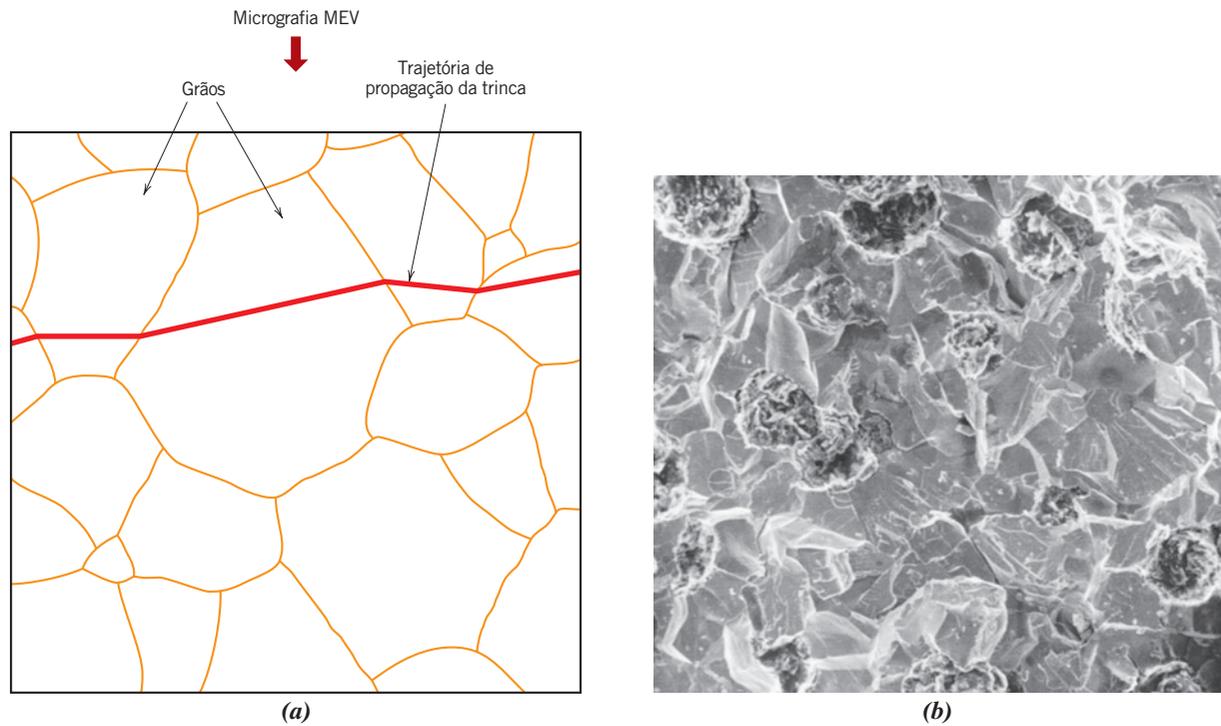


Figura 8.6 (a) Perfil esquemático de uma seção transversal mostrando a propagação de uma trinca através do interior dos grãos em uma fratura transgranular. (b) Fractografia eletrônica de varredura de um ferro fundido nodular mostrando uma superfície de fratura transgranular. Ampliação desconhecida.

[Figura (b) de V. J. Colangelo e F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2ª edição. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.]

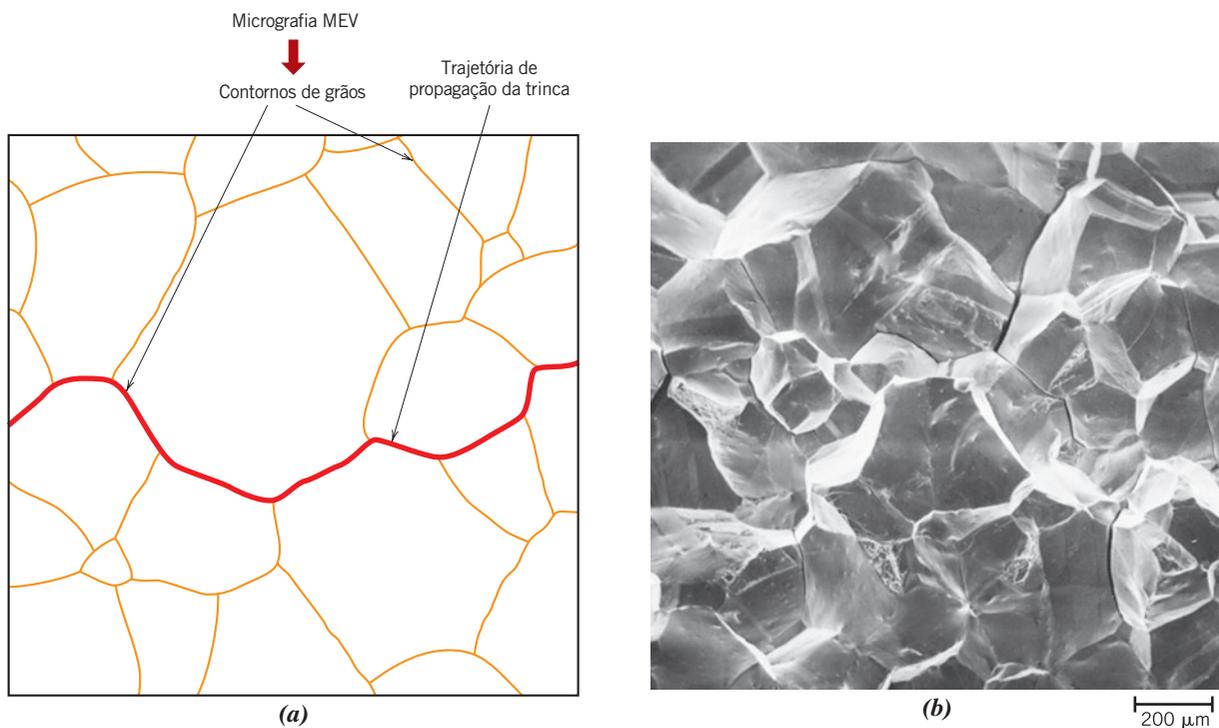


Figura 8.7 (a) Perfil esquemático de uma seção transversal mostrando a propagação de uma trinca ao longo dos contornos de grão em uma fratura intergranular. (b) Fractografia eletrônica de varredura mostrando uma superfície de fratura intergranular. Ampliação de 50×.

[Figura (b) reproduzida com permissão de *ASM Handbook*, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.]

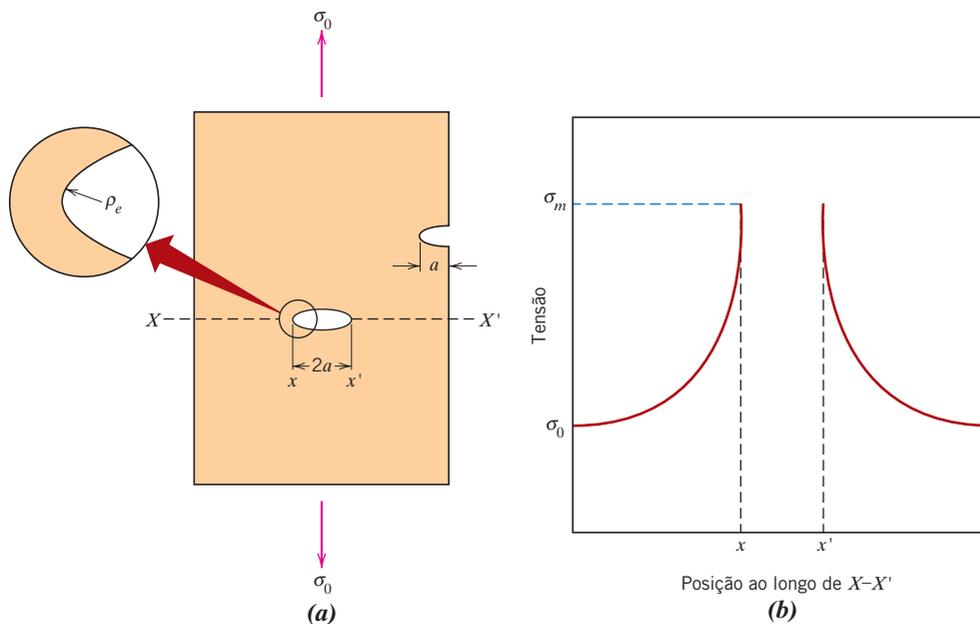


Figura 8.8 (a) A geometria de trincas superficiais e internas. (b) Perfil de tensões esquemático ao longo da linha $X-X'$ em (a), demonstrando a amplificação da tensão nas extremidades da trinca.

Concentração de Tensões

A resistência à fratura medida para a maioria dos materiais é significativamente menor que a prevista a partir de cálculos teóricos baseados nas energias das ligações atômicas. Essa discrepância é explicada pela presença de defeitos ou trincas microscópicas que sob condições normais sempre existem na superfície e no interior do corpo de um material. Esses defeitos constituem um fator negativo para a resistência à fratura, pois uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na extremidade do defeito, em que a magnitude dessa amplificação depende da orientação e da geometria da trinca. Esse fenômeno está demonstrado na Figura 8.8, que mostra um perfil de tensões ao longo de uma seção transversal contendo uma trinca interna. Como indicado por esse perfil, a magnitude dessa tensão localizada diminui com a distância ao se afastar da extremidade da trinca. Em posições mais distantes, a tensão é simplesmente a tensão nominal σ_0 , ou seja, a carga aplicada dividida pela área da seção transversal da amostra (perpendicular a essa carga). Por causa de suas habilidades de amplificar uma tensão aplicada em suas posições, esses defeitos são algumas vezes chamados **concentradores de tensões**.

Se for considerado que uma trinca é semelhante a um orifício elíptico que atravessa uma placa e está orientado perpendicularmente à direção da tensão aplicada, a tensão máxima, σ_m , ocorre na extremidade da trinca e pode ser aproximada pela expressão

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left(\frac{a}{\rho_e} \right)^{1/2} \quad (8.1)$$

em que σ_0 é a magnitude da tensão de tração nominal aplicada, ρ_e é o raio de curvatura da extremidade da trinca (Figura 8.8a), e a é o comprimento de uma trinca superficial, ou metade do comprimento de uma trinca interna. Para uma microtrinca relativamente longa, que possua um pequeno raio de curvatura na extremidade, o fator $(a/\rho_e)^{1/2}$ pode ser muito grande. Isso levará a um valor de σ_m muitas vezes maior do que o valor de σ_0 .

Algumas vezes, a razão σ_m/σ_0 é conhecida como *fator de concentração de tensões* K_e :

$$K_e = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2 \left(\frac{a}{\rho_e} \right)^{1/2} \quad (8.2)$$

que é simplesmente uma medida do grau pelo qual uma tensão externa é amplificada na extremidade de uma trinca.

concentrador de tensão

Para um carregamento em tração, o cálculo da tensão máxima na extremidade de uma trinca

Como comentário, deve ser dito que a amplificação da tensão não está restrita a esses defeitos microscópicos; ela também pode ocorrer em descontinuidades internas macroscópicas (por exemplo, vazios ou inclusões), em arestas vivas, arranhões e entalhes.

Adicionalmente, o efeito de um concentrador de tensões é mais significativo nos materiais frágeis do que nos dúcteis. Em um metal dúctil, a deformação plástica inicia quando a tensão máxima excede o limite de escoamento. Isso leva a uma distribuição de tensões mais uniforme na vizinhança do concentrador de tensões e ao desenvolvimento de um fator de concentração de tensões máximo, menor que o valor teórico. Esse escoamento e redistribuição de tensões não ocorrem em nenhuma extensão apreciável ao redor de defeitos e descontinuidades nos materiais frágeis; portanto resultará, essencialmente, a concentração de tensões teórica.

Considerando os princípios da mecânica da fratura, é possível mostrar que a tensão crítica σ_c necessária para a propagação de uma trinca em um material frágil é descrita pela expressão

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (8.3)$$

Tensão crítica para a propagação de uma trinca em um material frágil

em que E é o módulo de elasticidade, γ_s é a energia de superfície específica, e a é a metade do comprimento de uma trinca interna.

Todos os materiais frágeis contêm uma população de pequenas trincas e defeitos com diversos tamanhos, geometrias e orientações. Quando a magnitude de uma tensão de tração na extremidade de um desses defeitos excede o valor dessa tensão crítica, ocorre a formação de uma trinca que então se propaga, o que resulta em fratura. Foram desenvolvidos úsqueres metálicos e cerâmicos muito pequenos e virtualmente isentos de defeitos, os quais possuem resistências à fratura que se aproximam dos seus valores teóricos.

PROBLEMA-EXEMPLO 8.1

Cálculo do Comprimento Máximo de um Defeito

Uma placa relativamente grande de um vidro é submetida a uma tensão de tração de 40 MPa. Se a energia de superfície específica e o módulo de elasticidade para esse vidro são de 0,3 J/m² e 69 GPa, respectivamente, determine o comprimento máximo de um defeito de superfície que pode existir sem que ocorra fratura.

Solução

Para resolver esse problema é necessário empregar a Equação 8.3. O rearranjo dessa expressão para que a seja a variável dependente, e a observação de que $\sigma = 40$ MPa, $\gamma_s = 0,3$ J/m² e $E = 69$ GPa, levam a

$$\begin{aligned} a &= \frac{2E\gamma_s}{\pi\sigma^2} \\ &= \frac{(2)(69 \times 10^9 \text{ N/m}^2)(0,3 \text{ N/m})}{\pi(40 \times 10^6 \text{ N/m}^2)^2} \\ &= 8,2 \times 10^{-6} \text{ m} = 0,0082 \text{ mm} = 8,2 \text{ }\mu\text{m} \end{aligned}$$

Tenacidade à Fratura

Usando os princípios da mecânica da fratura, foi desenvolvida uma expressão que relaciona essa tensão crítica para a propagação de uma trinca (σ_c) e o comprimento da trinca (a):

$$K_c = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (8.4)$$

Tenacidade à fratura — dependência em relação à tensão crítica para a propagação de uma trinca e o comprimento de uma trinca

tenacidade à fratura

Nessa expressão, K_c é a **tenacidade à fratura**, uma propriedade que mede a resistência de um material a uma fratura frágil quando uma trinca está presente. É importante observar que K_c possui as unidades não usuais de MPa $\sqrt{\text{m}}$ ou psi $\sqrt{\text{in}}$ (alternativamente, ksi $\sqrt{\text{in}}$). Além disso, Y é um parâmetro ou função adimensional que depende tanto do tamanho quanto da geometria da trinca e da amostra, assim como do modo de aplicação da carga.

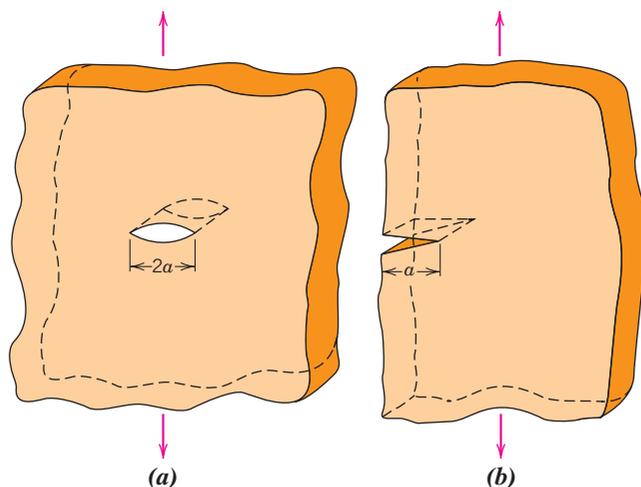


Figura 8.9 Representações esquemáticas (a) de uma trinca interna em uma placa com largura infinita e (b) de uma trinca na borda de uma placa com largura semi-infinita.

Em relação a esse parâmetro Y , para amostras planas contendo trincas muito menores que a largura da amostra, Y é aproximadamente igual à unidade. Por exemplo, para uma placa com largura infinita que possui uma trinca que atravessa toda a sua espessura (Figura 8.9a), $Y = 1,0$, enquanto em uma placa com largura semi-infinita que contém uma trinca na sua borda com comprimento a (veja a Figura 8.9b), $Y \cong 1,1$. Foram determinadas expressões matemáticas para o valor de Y para diversas geometrias de trincas e amostras; com frequência, essas expressões são relativamente complexas.

Em amostras relativamente finas, o valor de K_c dependerá da espessura da amostra. Entretanto, quando a espessura da amostra é muito maior que as dimensões da trinca, o valor de K_c torna-se independente da espessura; sob tais condições existe uma condição de **deformação plana**. Por *deformação plana* queremos dizer que, quando uma carga atua em uma trinca da maneira como está representada na Figura 8.9a, não existe nenhum componente de deformação perpendicular às faces anterior e posterior. O valor de K_c para essa situação de amostra espessa é conhecido como **tenacidade à fratura em deformação plana**, K_{Ic} ; esse valor de K_c também é definido pela expressão

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (8.5)$$

K_{Ic} é a tenacidade à fratura citada na maioria das situações. O subscrito *I* (isto é, o numeral romano “um”) em K_{Ic} indica que a tenacidade à fratura em deformação plana se aplica ao modo I de deslocamento da trinca, como ilustrado na Figura 8.10a.²

Os materiais frágeis, para os quais não é possível uma deformação plástica apreciável na frente de uma trinca que está avançando, possuem baixos valores de K_{Ic} e são vulneráveis a falhas catastróficas.

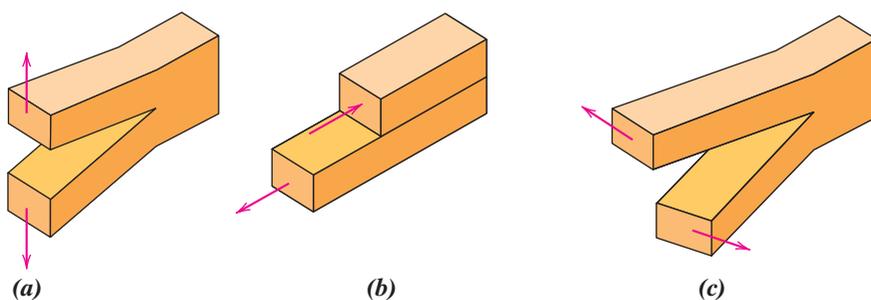


Figura 8.10 Os três modos de deslocamento da superfície de uma trinca. (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) modo II, modo de cisalhamento; e (c) modo III, modo de rasgamento.

²Dois outros modos de deslocamento de trincas, indicados por II e III, e ilustrados nas Figuras 8.10b e 8.10c, também são possíveis; entretanto, o modo I é o mais comumente encontrado.

deformação plana

tenacidade à fratura em deformação plana

Tenacidade à fratura em deformação plana para o modo I de deslocamento da superfície de uma trinca

Tabela 8.1

Dados para o Limite de Escoamento e a Tenacidade à Fratura em Deformação Plana à Temperatura Ambiente para Materiais de Engenharia Selecionados

<i>Material</i>	<i>Limite de Escoamento</i>		<i>K_{Ic}</i>	
	<i>MPa</i>	<i>ksi</i>	<i>MPa√m</i>	<i>ksi√in</i>
<i>Metais</i>				
Liga de alumínio ^a (7075-T651)	495	72	24	22
Liga de alumínio ^a (2024-T3)	345	50	44	40
Liga de titânio ^a (Ti-6Al-4V)	910	132	55	50
Aço-liga ^a (4340 revenido a 260°C)	1640	238	50,0	45,8
Aço-liga ^a (4340 revenido a 425°C)	1420	206	87,4	80,0
<i>Cerâmicas</i>				
Concreto	—	—	0,2–1,4	0,18–1,27
Vidro à base de cal de soda	—	—	0,7–0,8	0,64–0,73
Óxido de alumínio	—	—	2,7–5,0	2,5–4,6
<i>Polímeros</i>				
Poliestireno (PS)	25,0–69,0	3,63–10,0	0,7–1,1	0,64–1,0
Polimetilmetacrilato (PMMA)	53,8–73,1	7,8–10,6	0,7–1,6	0,64–1,5
Policarbonato (PC)	62,1	9,0	2,2	2,0

^aFonte: Reimpressa com permissão, *Advanced Materials and Processes*, ASM International, © 1990.

Por outro lado, os valores de K_{Ic} para os materiais dúcteis são relativamente grandes. A mecânica da fratura é especialmente útil para prever falhas catastróficas em materiais com ductilidades intermediárias. Os valores para a tenacidade à fratura em deformação plana para vários materiais diferentes estão apresentados na Tabela 8.1 (e na Figura 1.7); a Tabela B.5, do Apêndice B, contém uma lista mais completa de valores de K_{Ic} .

A tenacidade à fratura em deformação plana, K_{Ic} , é uma propriedade fundamental dos materiais; ela depende de muitos fatores, entre os quais os de maior influência são a temperatura, a taxa de deformação e a microestrutura. A magnitude de K_{Ic} diminui com o aumento da taxa de deformação e com a diminuição da temperatura. Adicionalmente, o aumento no limite de escoamento causado pela formação de soluções sólidas ou por adições de dispersões ou por encruamento produz, em geral, uma diminuição correspondente no valor de K_{Ic} . Além disso, K_{Ic} aumenta geralmente com uma redução no tamanho do grão se a composição e outras variáveis microestruturais forem mantidas constantes. Na Tabela 8.1 estão incluídos os limites de escoamento para alguns dos materiais listados.

Várias técnicas de ensaio diferentes são empregadas para medir K_{Ic} (veja a Seção 8.6). Virtualmente, qualquer tamanho e formato de amostra consistente com o modo I de deslocamento de trincas pode ser utilizado, e valores precisos serão obtidos desde que o parâmetro de escala Y na Equação 8.5 tenha sido determinado apropriadamente.

Projetos Utilizando a Mecânica da Fratura

De acordo com as Equações 8.4 e 8.5, três variáveis devem ser consideradas em relação à possibilidade de fratura de um dado componente estrutural, quais sejam: a tenacidade à fratura (K_c) ou a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}), a tensão imposta (σ) e o tamanho do defeito (a), considerando, obviamente, que o valor de Y tenha sido determinado. Ao projetar um componente, em primeiro lugar é importante decidir quais dessas variáveis apresentam restrições impostas pela aplicação e quais estão sujeitas a controle pelo projeto. Por exemplo, a seleção de materiais (e, portanto, de K_c ou K_{Ic}) é ditada com frequência por fatores, tais como a massa específica (para aplicações que requerem baixo peso) ou as características de corrosão do ambiente. Alternativamente, o tamanho admissível para o defeito é medido ou especificado pelas limitações das técnicas disponíveis para detecção de defeitos. No entanto, é importante compreender que, uma vez estabelecida qualquer combinação de dois dos parâmetros citados acima, o terceiro parâmetro se tornará dependente (Equações 8.4 e 8.5). Por exemplo, considere que K_{Ic} e a magnitude de a sejam especificados por restrições da aplicação; assim, a tensão de projeto (ou crítica), σ_c , deverá ser

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}} \quad (8.6)$$

Tabela 8.2

Uma Lista de Várias Técnicas Comuns de Ensaios Não Destrutivos (NDT — *Nondestructive Test*)

<i>Técnica</i>	<i>Localização do Defeito</i>	<i>Sensibilidade do Tamanho do Defeito (mm)</i>	<i>Local do Ensaio</i>
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Superficial	>0,001	Laboratório
Líquido penetrante	Superficial	0,025–0,25	Laboratório/no campo
Ultrassom	Subsuperficial	>0,050	Laboratório/no campo
Microscopia ótica	Superficial	0,1–0,5	Laboratório
Inspeção visual	Superficial	>0,1	Laboratório/no campo
Emissão acústica	Superficial/subsuperficial	>0,1	Laboratório/no campo
Radiografia (raios X/ raios gama)	Subsuperficial	>2% da espessura da amostra	Laboratório/no campo

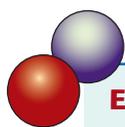
Por outro lado, se o nível de tensão e a tenacidade à fratura em deformação plana forem fixados por uma condição de projeto, então o tamanho máximo admissível do defeito, a_c , será

Cálculo do comprimento máximo permissível para um defeito

$$a_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y} \right)^2 \quad (8.7)$$

Inúmeras técnicas de ensaios não destrutivos (NDT — *nondestructive test*) foram desenvolvidas de modo a permitir a detecção e a medição de defeitos tanto internos quanto superficiais.³ Tais técnicas são usadas para analisar componentes estruturais que estão em serviço, na busca de defeitos que possam levar a uma falha prematura; além disso, os NDTs são empregados como meio de controle de qualidade em processos de fabricação. Como o próprio nome indica, essas técnicas não devem destruir o material/estrutura sob exame. Além disso, alguns métodos de ensaio devem ser conduzidos em um ambiente de laboratório; outros podem ser adaptados para uso no campo. Várias técnicas de NDT comumente utilizadas, assim como suas características, estão listadas na Tabela 8.2.⁴

Um exemplo importante da aplicação de um NDT é para a detecção de trincas e vazamentos nas paredes de tubulações de óleo localizadas em áreas remotas, tais como no Alasca. A análise realizada por ultrassom é utilizada em conjunto com um “analisador robótico” que pode trafegar distâncias relativamente longas no interior da tubulação.



EXEMPLO DE PROJETO 18.1

Especificação de Material para um Tanque Esférico Pressurizado

Considere o tanque esférico com paredes finas, de raio r e espessura t (Figura 8.11), que pode ser usado como um vaso de pressão.

(a) Um projeto para esse tanque exige que ocorra escoamento do material da parede antes de uma falha decorrente da formação de uma trinca com tamanho crítico e da sua subsequente rápida propagação. Dessa forma, a distorção plástica da parede poderá ser observada e a pressão no interior do tanque poderá ser liberada antes que ocorra a falha catastrófica. Consequentemente, materiais com grandes comprimentos críticos de trinca são desejáveis. Com base nesse critério, classifique as ligas metálicas listadas na Tabela B.5 do Apêndice B, em função do tamanho crítico de trinca, do maior para o menor.

³Algumas vezes, os termos *avaliação não destrutiva* (NDE — *nondestructive evaluation*) e *inspeção não destrutiva* (NDI — *nondestructive inspection*) também são usados para essas técnicas.

⁴A Seção M.5 do Módulo *Online* para Engenharia Mecânica, disponível no *site* da LTC Editora, discute como os NDTs são usados na detecção de defeitos e trincas.

(b) Uma alternativa de projeto que também é considerada com frequência para vasos de pressão é denominada “vazar antes de romper”. Usando princípios da mecânica da fratura, é permitido que uma trinca cresça através da espessura da parede do vaso antes que ocorra a propagação rápida da trinca (Figura 8.11). Dessa forma, a trinca penetrará completamente a parede sem causar uma falha catastrófica, permitindo sua detecção por meio do vazamento do fluido pressurizado. Com esse critério, o comprimento crítico da trinca a_c (isto é, metade do comprimento total de uma trinca interna) é tomado como igual à espessura do vaso de pressão t . A aplicação de $a_c = t$, em vez de $a_c = t/2$, assegura que o vazamento do fluido ocorrerá antes que haja acúmulo de pressões perigosamente altas. Usando esse critério, classifique as ligas metálicas na Tabela B.5 do Apêndice B, em função da pressão máxima admissível.

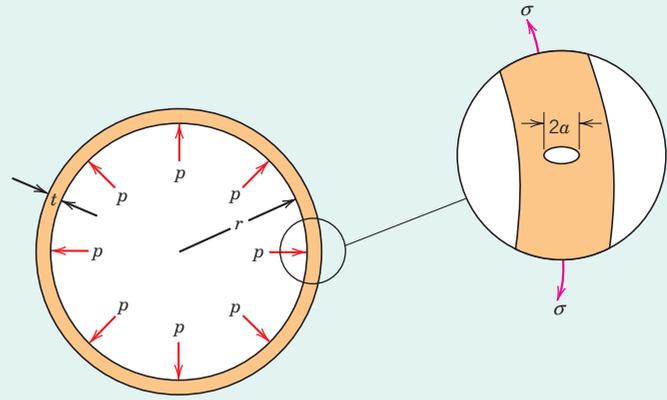


Figura 8.11 Diagrama esquemático que mostra a seção transversal de um tanque esférico sujeito a uma pressão interna, p , e que possui uma trinca radial com comprimento de $2a$ em sua parede.

Para esse vaso de pressão esférico, a tensão circunferencial na parede σ é uma função da pressão no vaso p , do raio r e da espessura da parede t , de acordo com

$$\sigma = \frac{pr}{2t} \quad (8.8)$$

Tanto para o item (a) quanto para o (b), admita uma condição de deformação plana.

Solução

(a) Para o primeiro critério de projeto, deseja-se que a tensão circunferencial na parede seja menor que o limite de escoamento do material. A substituição de σ_I por σ na Equação 8.5 e a incorporação de um fator de segurança N levam a

$$K_{Ic} = Y \left(\frac{\sigma_I}{N} \right) \sqrt{\pi a_c} \quad (8.9)$$

em que a_c é o comprimento crítico da trinca. Resolvendo a equação para a_c , a seguinte expressão é obtida:

$$a_c = \frac{N^2}{Y^2 \pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_I} \right)^2 \quad (8.10)$$

Portanto, o comprimento crítico da trinca é proporcional ao quadrado da razão K_{Ic}/σ_I , que é a base para a classificação das ligas metálicas na Tabela B.5. A classificação está apresentada na Tabela 8.3, na qual pode ser observado que o aço de médio carbono (1040), que possui a maior razão, tem o comprimento crítico de trinca mais longo e, portanto, é o material mais desejável com base nesse critério.

(b) Como observado anteriormente, o critério de vazar antes de romper é atendido exatamente quando a metade do comprimento de uma trinca interna é igual à espessura da parede do vaso de pressão — isto é, quando $a = t$. A substituição de $a = t$ na Equação 8.5 dá

$$K_{Ic} = Y \sigma \sqrt{\pi t} \quad (8.11)$$

A partir da Equação 8.8,

$$t = \frac{pr}{2\sigma} \quad (8.12)$$

Tabela 8.3 Classificação de Várias Ligas Metálicas em Relação ao Comprimento Crítico da Trinca (Critério de Escoamento) para um Vaso de Pressão Esférico com Paredes Finas

Material	$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_l}\right)^2$ (mm)
Aço com médio teor de carbono (1040)	43,1
Magnésio AZ31B	19,6
Alumínio 2024 (T3)	16,3
Titânio Ti-5Al-2,5Sn	6,6
Aço 4140 (revenido a 482°C)	5,3
Aço 4340 (revenido a 425°C)	3,8
Titânio Ti-6Al-4V	3,7
Aço inoxidável 17-7PH	3,4
Alumínio 7075 (T651)	2,4
Aço 4140 (revenido a 370°C)	1,6
Aço 4340 (revenido a 260°C)	0,93

Tabela 8.4 Classificação de Várias Ligas Metálicas em Relação à Pressão Máxima Admissível (Critério de Vazar Antes de Romper) para um Vaso de Pressão Esférico com Paredes Finas

Material	$\frac{K_{Ic}^2}{\sigma_l}$ (MPa·m)
Aço com médio teor de carbono (1040)	11,2
Aço 4140 (revenido a 482°C)	6,1
Titânio Ti-5Al-2,5Sn	5,8
Alumínio 2024 (T3)	5,6
Aço 4340 (revenido a 425°C)	5,4
Aço inoxidável 17-7PH	4,4
Magnésio AZ31B	3,9
Titânio Ti-6Al-4V	3,3
Aço 4140 (revenido a 370°C)	2,4
Aço 4340 (revenido a 260°C)	1,5
Alumínio 7075 (T651)	1,2

A tensão é substituída pelo limite de escoamento, uma vez que o tanque deve ser projetado para conter a pressão sem que haja escoamento; além disso, a substituição da Equação 8.12 na Equação 8.11, após algum rearranjo algébrico, fornece a seguinte expressão:

$$p = \frac{2}{Y^2 \pi r} \left(\frac{K_{Ic}^2}{\sigma_l} \right) \quad (8.13)$$

Assim, para um dado vaso esférico com raio r , a pressão máxima admissível consistente com esse critério de vazar antes de romper é proporcional a K_{Ic}^2/σ_l . Os mesmos materiais do item (a) estão classificados de acordo com essa razão na Tabela 8.4. Como pode ser observado, o aço de médio teor de carbono suportará as pressões mais elevadas.

Entre as 11 ligas metálicas que se encontram listadas na Tabela B.5, o aço de médio teor de carbono está classificado em primeiro lugar, de acordo tanto com o critério de escoamento quanto com o critério de vazar antes de romper. Por tais motivos, muitos vasos de pressão são construídos com aços de médio teor de carbono quando temperaturas extremas e também corrosão não precisam ser levadas em consideração.

8.6 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

Diversos ensaios padronizados, diferentes, foram concebidos para medir os valores da tenacidade à fratura dos materiais estruturais.⁵ Nos Estados Unidos, esses métodos-padrão de ensaio são desenvolvidos pela ASTM. Os procedimentos e as configurações dos corpos de provas para a maioria dos ensaios são relativamente complicados, e não tentaremos fornecer explicações detalhadas. Sucintamente, para cada tipo de ensaio o corpo de provas (com tamanho e geometria especificados) contém um defeito preexistente, geralmente uma trinca afilada que foi introduzida. O dispositivo de ensaio aplica uma carga sobre o corpo de provas, em uma taxa especificada, e também mede os

⁵Veja, por exemplo, a Norma ASTM E399, “Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials” (Método-padrão de Ensaio para a Tenacidade à Fratura Linear-Elástica em Deformação Plana K_{Ic} de Materiais Metálicos). (Essa técnica de ensaio é abordada na Seção M.6 do Módulo *Online* para Engenharia Mecânica, disponível no site da LTC Editora.) Duas outras técnicas para ensaios da tenacidade à fratura são a Norma E561-05E1, “Standard Test Method for $K-R$ Curve Determinations” (Método-padrão de Ensaio para Determinações da Curva $K-R$) e a Norma ASTM E1290-08, “Standard Test Method for Crack-Tip Opening Displacement (CTOD) Fracture Toughness Measurement” [Método-padrão de Ensaio para Medição da Tenacidade à Fratura por Deslocamento da Abertura da Extremidade de uma Trinca (CTOD)].

valores para a carga e o deslocamento da trinca. Os dados estão sujeitos a análises para garantir que atendam aos critérios estabelecidos antes que os valores para a tenacidade à fratura sejam considerados aceitáveis. A maioria dos ensaios é para metais, mas alguns também foram desenvolvidos para cerâmicas, polímeros e compósitos.

Técnicas de Ensaio por Impacto

Antes do advento da mecânica da fratura como uma disciplina científica, foram estabelecidas técnicas de ensaio por impacto com o objetivo de determinar as características de fratura dos materiais sob altas taxas de carregamento. Concluiu-se que os resultados obtidos em laboratório para ensaios de tração (sob baixas taxas de carregamento) não poderiam ser extrapolados para prever o comportamento à fratura. Por exemplo, sob algumas circunstâncias, metais que são normalmente dúcteis fraturam de forma abrupta e com muito pouca deformação plástica sob taxas de carregamento elevadas. As condições dos ensaios de impacto eram escolhidas para representar as condições mais severas em relação ao potencial para uma fratura ocorrer, quais sejam, (1) deformação a uma temperatura relativamente baixa, (2) taxa de deformação elevada e (3) estado de tensão triaxial (que pode ser introduzido pela presença de um entalhe).

ensaios Charpy, Izod energia de impacto

Dois ensaios-padrão,⁶ o **Charpy** e o **Izod**, são utilizados para medir a **energia de impacto** (algumas vezes também denominada *tenacidade ao entalhe*). A técnica Charpy do entalhe em “V” (CVN — Charpy V-Notch) é a mais comumente utilizada nos Estados Unidos. Tanto na técnica Charpy quanto na Izod, o corpo de provas possui a forma de uma barra com seção transversal quadrada, na qual é usinado um entalhe em forma de “V” (Figura 8.12a). O equipamento para a realização dos ensaios de impacto com entalhe em “V” está ilustrado esquematicamente na Figura 8.12b. A carga é aplicada como um impacto instantâneo, transmitida a partir de um martelo pendular balanceado, que é liberado de uma posição predeterminada a uma altura fixa h . O corpo de provas fica posicionado na base, como mostrado na figura. Com a liberação, a aresta afilada do pêndulo atinge e fratura o corpo de provas no entalhe, que atua como um ponto de concentração de tensões para esse impacto a alta velocidade. O pêndulo continua o seu trajeto, elevando-se até uma altura máxima h' , que é menor que h . A absorção de energia, calculada a partir da diferença entre h e h' , é uma medida da energia do impacto. A diferença principal entre as técnicas Charpy e Izod está na maneira como o corpo de provas é suportado, como ilustrado na Figura 8.12b. Além disso, esses testes são denominados *ensaios de impacto*, tendo em vista a maneira como é feita a aplicação da carga. Variáveis que incluem o tamanho e a forma do corpo de provas, assim como a configuração e a profundidade do entalhe, influenciam os resultados dos testes.

Tanto os ensaios de tenacidade à fratura em deformação plana quanto esses ensaios de impacto têm sido empregados para determinar as propriedades à fratura dos materiais. Os primeiros são de natureza quantitativa, pelo fato de que uma propriedade específica do material (isto é, K_{Ic}) é determinada. Os resultados dos ensaios de impacto, por outro lado, são mais qualitativos, e são de pouca utilidade para fins de projeto. As energias de impacto são de interesse principalmente em uma avaliação relativa e para fazer comparações — os valores absolutos têm pouco significado. Foram realizadas tentativas para correlacionar as tenacidades com a fratura em deformação plana às energias CVN, tendo sido obtido apenas um sucesso limitado. Os ensaios de tenacidade à fratura em deformação plana não são tão simples de serem realizados quanto os ensaios de impacto; além disso, os equipamentos e os corpos de prova são mais caros.

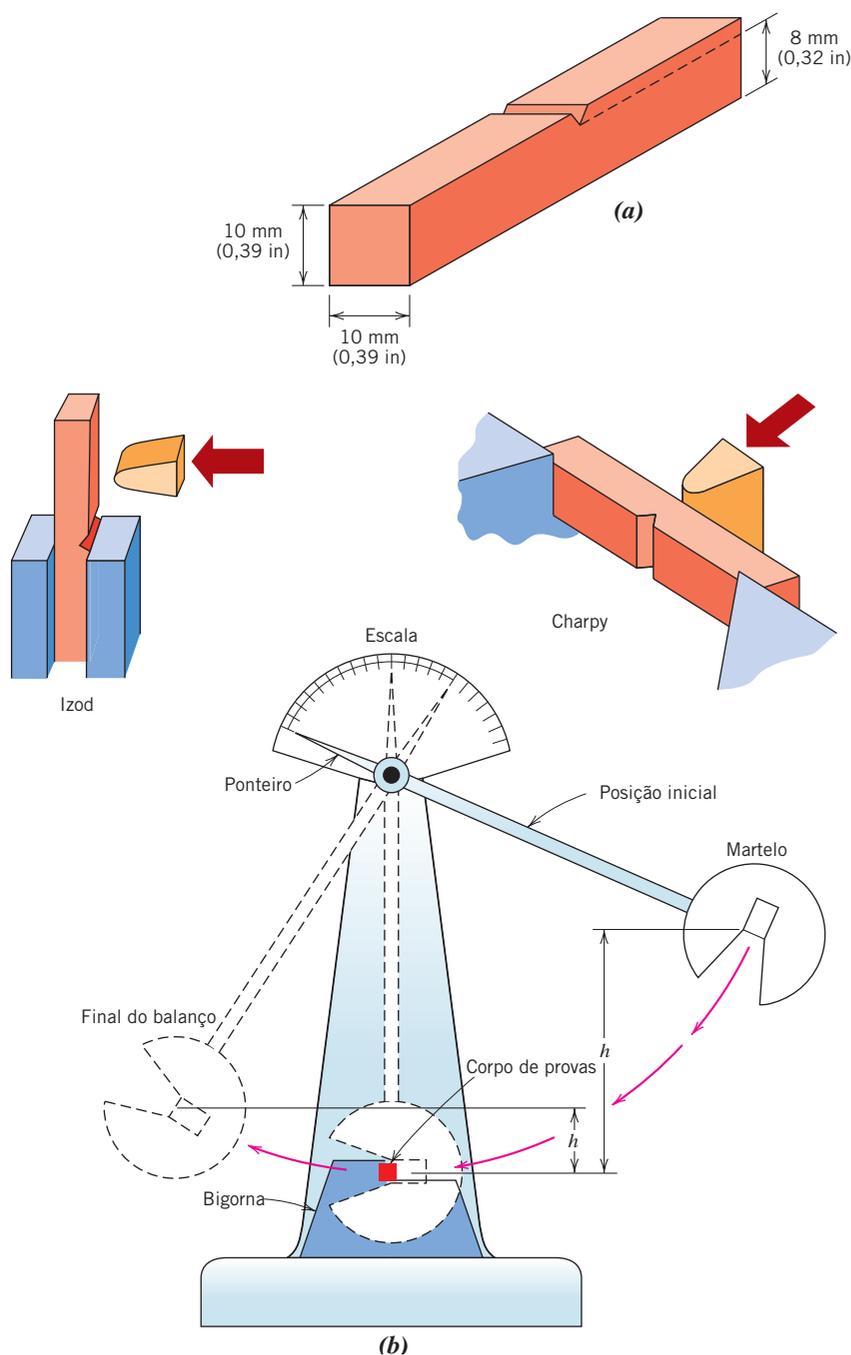
Transição Dúctil-Frágil

transição dúctil-frágil

Uma das principais funções dos ensaios Charpy e Izod consiste em determinar se um material apresenta uma **transição dúctil-frágil** com a diminuição da temperatura e, se esse for o caso, a faixa de temperaturas na qual isso acontece. Conforme se pode notar na fotografia do navio-tanque fraturado (veja a abertura deste capítulo), assim como na embarcação de transporte (veja a Figura 1.3), aços amplamente utilizados podem exibir essa transição dúctil-frágil, com consequências desastrosas. A transição dúctil-frágil está relacionada com a dependência da absorção da energia de impacto em relação à temperatura. Para um aço, essa transição é representada pela curva A na Figura 8.13. Em temperaturas mais elevadas, a energia CVN é relativamente grande, o que corresponde a uma fratura dúctil. Conforme a temperatura é reduzida, a energia de impacto cai repentinamente ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente estreita, abaixo da qual a energia possui um valor constante, porém pequeno; isto é, ocorre uma fratura frágil.

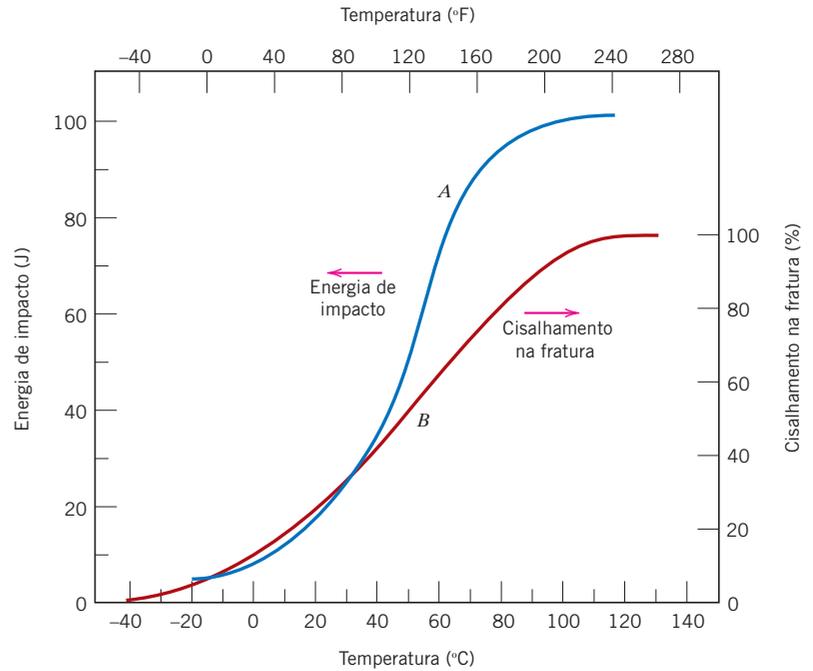
Como o Mecanismo da Falha É Afetado pela Transição Dúctil-Frágil?

⁶Norma ASTM E23, “Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials” (Métodos-padrão de Ensaio para Testes de Impacto em Barras com Entalhe para Materiais Metálicos).



Alternativamente, a aparência da superfície de falha serve como indicativo da natureza da fratura, e pode ser usada para determinar a temperatura de transição. Para a fratura dúctil, essa superfície parece fibrosa ou opaca (ou com características de cisalhamento), como no aço na Figura 8.14, o qual foi ensaiado a 79°C. De maneira contrária, as superfícies totalmente frágeis possuem uma textura granular (brilhosa), ou com características de clivagem (a amostra a -59°C, na Figura 8.14). Ao longo da transição dúctil-frágil, haverá características de ambos os tipos de fratura (na Figura 8.14, isso pode ser observado nas amostras ensaiadas a -12°C, 4°C, 16°C e 24°C). Com frequência, o percentual de cisalhamento na fratura é traçado em função da temperatura — curva B na Figura 8.13.

Figura 8.13 Dependência da energia de impacto Charpy com entalhe em “V” (curva A) e do percentual de cisalhamento na fratura (curva B) em relação à temperatura para um aço A283. (Reimpressa do *Welding Journal*. Usada com permissão da American Welding Society.)



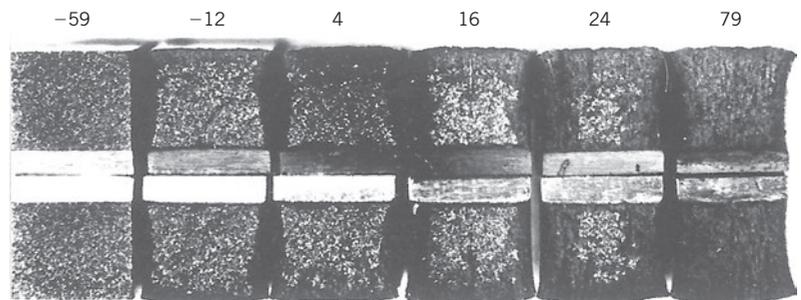
Como Eu Interpreto os Gráficos e as Equações da Falha Causada por Transição Dúctil-Frágil?

Para muitas ligas, existe uma faixa de temperaturas ao longo da qual ocorre a transição dúctil-frágil (Figura 8.13); isso apresenta alguma dificuldade na especificação de uma única temperatura de transição dúctil-frágil. Nenhum critério explícito foi estabelecido; assim, com frequência essa temperatura é definida como aquela na qual a energia CVN assume um dado valor (por exemplo, 20 J ou 15 ft-lb_f), ou que corresponde a uma dada aparência da fratura (por exemplo, fratura 50% fibrosa). A questão fica ainda mais complicada, na medida em que uma temperatura de transição diferente pode ser obtida por meio de cada um desses critérios. Talvez a temperatura de transição mais conservadora seja aquela para a qual a superfície da fratura se torna 100% fibrosa. Com base nesse critério, para a liga de aço retratada na Figura 8.13, a temperatura de transição é de aproximadamente 110°C (230°F).

As estruturas construídas a partir de ligas que exibem esse comportamento dúctil-frágil devem ser usadas somente em temperaturas acima da temperatura de transição, a fim de evitar falhas frágeis e catastróficas. Exemplos clássicos desse tipo de falha foram discutidos no estudo de caso encontrado no Capítulo 1. Durante a Segunda Guerra Mundial, inúmeros navios de transporte com soldas, distantes das áreas de combate, repentina e abruptamente se partiram ao meio. As embarcações eram construídas com um aço que possuía ductilidade adequada, de acordo com ensaios de tração realizados à temperatura ambiente. As fraturas frágeis ocorreram sob temperatura ambiente relativamente baixa, de aproximadamente 4°C (40°F), na vizinhança da temperatura de transição da liga. Cada trinca de fratura teve sua origem em algum ponto de concentração de tensões, talvez em um canto agudo ou em algum defeito de fabricação, e então se propagou ao redor de todo o casco do navio.

Além da transição dúctil-frágil que está representada na Figura 8.13, dois outros tipos gerais de comportamento da energia de impacto em função da temperatura foram observados; eles estão

Figura 8.14 Fotografia de superfícies de fratura de corpos de prova Charpy com entalhe em “V” de aço A36 ensaiados nas temperaturas indicadas (em °C). (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edição, Figura 9.6, p. 329. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Inc., Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



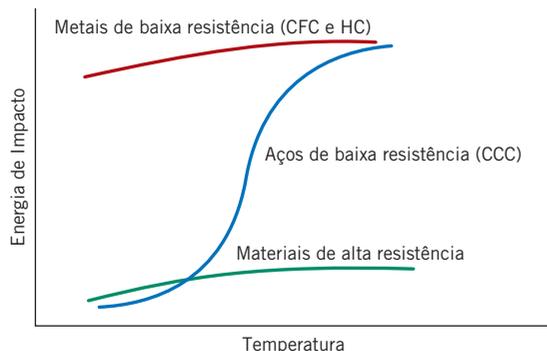


Figura 8.15 Curvas esquemáticas para os três tipos genéricos de comportamento da energia de impacto em função da temperatura.

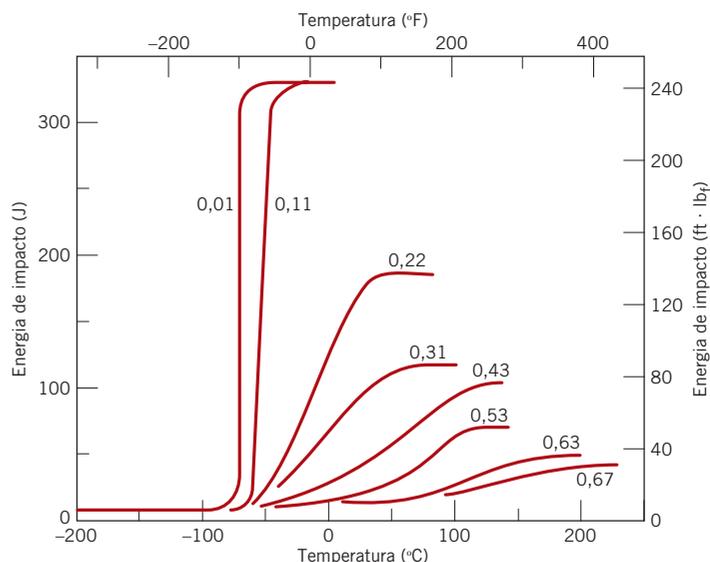


Figura 8.16 Influência do teor de carbono sobre o comportamento da energia Charpy com entalhe em “V” em função da temperatura para o aço. (Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH 44073-9989, EUA; J. A. Reinbolt e W. J. Harris, Jr., “Effect of Alloying Elements on Notch Toughness of Pearlitic Steels”, *Transactions of ASM*, Vol. 43, 1951.)

representados esquematicamente pelas curvas superior e inferior na Figura 8.15. Na figura, pode-se observar que os metais CFC de baixa resistência (algumas ligas de cobre e alumínio) e a maioria dos metais HC não apresentam uma transição dúctil-frágil (correspondendo à curva superior na Figura 8.15), e retêm elevadas energias de impacto (isto é, permanecem tenazes) com a diminuição da temperatura. Para materiais com alta resistência (por exemplo, aços de alta resistência e ligas de titânio), a energia de impacto também é relativamente insensível à temperatura (curva inferior na Figura 8.15); entretanto, esses materiais também são muito frágeis, como refletido pelos baixos valores das suas energias de impacto. A transição dúctil-frágil característica está representada pela curva central na Figura 8.15. Como observado, esse comportamento é encontrado tipicamente nos aços de baixa resistência que possuem a estrutura cristalina CCC.

Para esses aços de baixa resistência, a temperatura de transição é sensível tanto à composição da liga quanto à microestrutura. Por exemplo, uma diminuição no tamanho médio dos grãos resulta em um abaixamento da temperatura de transição. Assim, o refinamento do tamanho de grão aumenta tanto a resistência (Seção 7.8) quanto a tenacidade dos aços. Em contraste, um aumento no teor de carbono, embora aumente a resistência dos aços, também eleva a transição CVN dos aços, como está indicado na Figura 8.16.

A maioria das cerâmicas e dos polímeros também apresenta uma transição dúctil-frágil. Nas cerâmicas a transição ocorre apenas em temperaturas elevadas, normalmente acima de 1000°C (1850°F). Em relação aos polímeros, esse comportamento será discutido na Seção 15.6.

Como Eu Resolvo Problemas Usando o Gráfico da Energia de Impacto Versus a Temperatura?

Fadiga

fadiga

Fadiga é uma forma de falha que ocorre em estruturas submetidas a tensões dinâmicas e variáveis (por exemplo, pontes, aeronaves e componentes de máquinas). Sob tais circunstâncias, é possível haver falha sob um nível de tensão bastante inferior ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática. O termo *fadiga* é empregado porque esse tipo de falha ocorre normalmente após um longo período sob tensões repetidas ou ciclos de deformação. A fadiga é importante, uma vez que é a maior causa individual de falhas nos metais; estima-se de aproximadamente 90% de todas as falhas de metais. Os polímeros e as cerâmicas (à exceção dos vidros) também são suscetíveis a esse tipo de falha. Além disso, a fadiga é catastrófica e traiçoeira, ocorrendo muito repentinamente e sem nenhum aviso prévio.

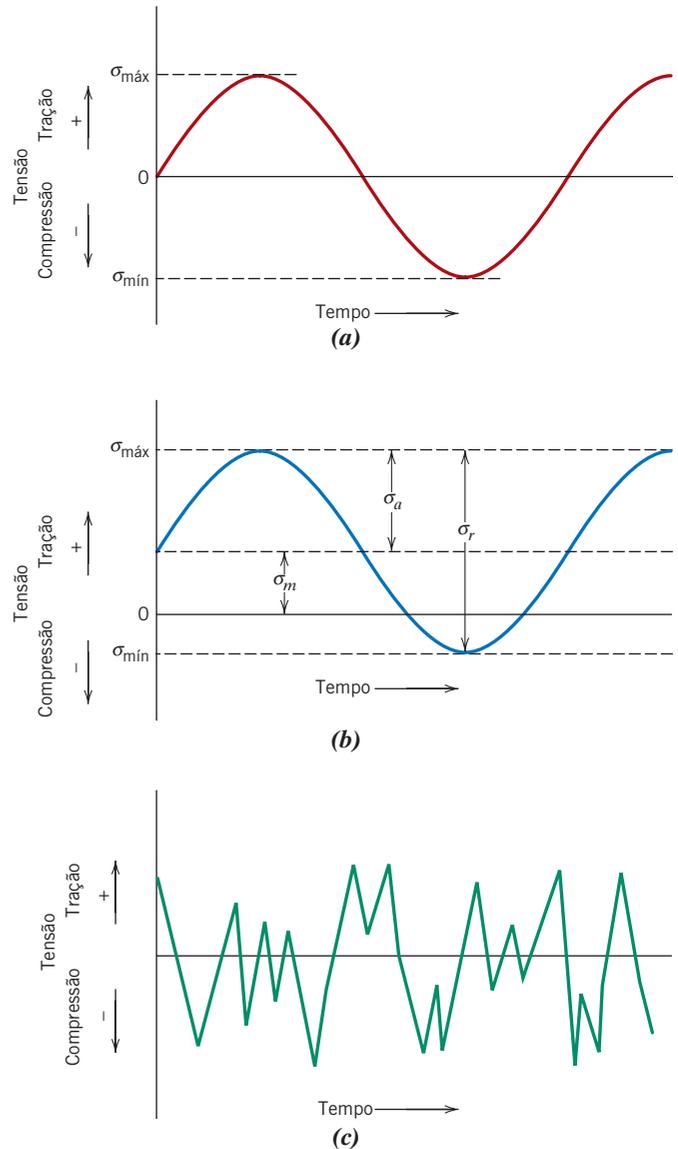
Mesmo em metais normalmente dúcteis, a falha por fadiga é de natureza frágil, existindo muito pouca, se alguma, deformação plástica generalizada associada à falha. O processo ocorre pela iniciação e propagação de trincas e, em geral, a superfície da fratura é perpendicular à direção de uma tensão de tração aplicada.

8.7 TENSÕES CÍCLICAS

A tensão aplicada pode ser de natureza axial (tração-compressão), de flexão (dobramento) ou de torção. Em geral, é possível haver três modos diferentes de tensão variável em função do tempo. Uma está representada esquematicamente na Figura 8.17a como uma dependência regular e senoidal em relação ao tempo, em que a amplitude é simétrica em relação a um nível médio de tensão igual a zero, por exemplo, alternando entre uma tensão de tração máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e uma tensão de compressão mínima ($\sigma_{\text{mín}}$) de igual magnitude. Isso é denominado *ciclo de tensões alternadas*. Outro tipo, conhecido como *ciclo de tensões repetidas*, está ilustrado na Figura 8.17b; os valores máximos e mínimos são assimétricos em relação ao nível de tensão zero. Finalmente, o nível de tensão pode variar aleatoriamente em amplitude e frequência, como exemplificado na Figura 8.17c.

Qual É o Mecanismo de uma Falha por Fadiga Cíclica?

Figura 8.17 Variação da tensão com o tempo, que é responsável por falhas em fadiga. (a) Ciclo de tensões alternadas, no qual a tensão alterna entre uma tensão de tração máxima (+) e uma tensão de compressão máxima (-) de igual magnitude. (b) Ciclo de tensões repetidas, no qual as tensões máxima e mínima são assimétricas em relação ao nível de tensão zero; a tensão média σ_m , o intervalo de tensões σ_r e a amplitude de tensão σ_a estão indicados. (c) Ciclo de tensões aleatórias.



Também estão indicados na Figura 8.17b vários parâmetros usados para caracterizar os ciclos de tensões variáveis. A amplitude da tensão oscila em relação a uma *tensão média* σ_m , definida como a média entre as tensões máxima e mínima no ciclo, ou

Tensão média para um carregamento cíclico — dependência em relação aos níveis de tensão máximo e mínimo

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{mín}}}{2} \quad (8.14)$$

Além disso, o *intervalo de tensões* σ_i é simplesmente a diferença entre $\sigma_{\text{máx}}$ e $\sigma_{\text{mín}}$, isto é,

Cálculo do intervalo de tensões para um carregamento cíclico

$$\sigma_i = \sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}} \quad (8.15)$$

A amplitude de tensão σ_a é simplesmente a metade desse intervalo de tensões, ou

Cálculo da amplitude da tensão para um carregamento cíclico

$$\sigma_a = \frac{\sigma_i}{2} = \frac{\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}}{2} \quad (8.16)$$

Finalmente, a *razão de tensões* R é simplesmente a razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima:

Cálculo da razão de tensões

$$R = \frac{\sigma_{\text{mín}}}{\sigma_{\text{máx}}} \quad (8.17)$$

Por convenção, as tensões de tração são positivas e as tensões de compressão são negativas. Por exemplo, para o ciclo de tensões alternadas, o valor de R é -1 .



Verificação de Conceitos 8.2 Faça um gráfico esquemático da tensão em função do tempo para uma situação em que a razão de tensões R é de $+1$.

Verificação de Conceitos 8.3 Considerando as Equações 8.16 e 8.17, demonstre que um aumento no valor da razão de tensões R produz uma diminuição na amplitude da tensão σ_a .

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

8.8 A CURVA S-N

Como ocorre com outras características mecânicas, as propriedades em fadiga dos materiais podem ser determinadas a partir de ensaios de simulação em laboratório.⁷ Um aparato de ensaios deve ser projetado para duplicar, o tanto quanto for possível, as condições de tensão em serviço (nível de tensão, frequência temporal, padrão de tensões etc.). O tipo mais comum de ensaio conduzido em um ambiente de laboratório emprega um eixo com rotação e flexão: tensões alternadas de tração e de compressão com igual magnitude são impostas sobre o corpo de provas na medida em que ele é simultaneamente flexionado e rotacionado (ensaio giratório com dobramento). Nesse caso, o ciclo de tensões é alternado, isto é, $R = -1$. Diagramas esquemáticos do aparato de testes e do corpo de provas normalmente usados para esse tipo de ensaio de fadiga estão mostrados nas Figuras 8.18a e 8.18b, respectivamente. A partir da Figura 8.18a, durante a rotação, a superfície inferior do corpo de provas está sujeita a uma tensão de tração (isto é, positiva), enquanto a superfície superior está submetida a uma tensão de compressão (isto é, negativa).

⁷Veja a Norma ASTM E466, “Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials” (Prática-padrão para a Condução de Ensaio de Fadiga Axial com Amplitude Constante e Força Controlada em Materiais Metálicos), e a Norma ASTM E468, “Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials” (Prática-padrão para a Apresentação de Resultados de Ensaio de Fadiga com Amplitude Constante em Materiais Metálicos).

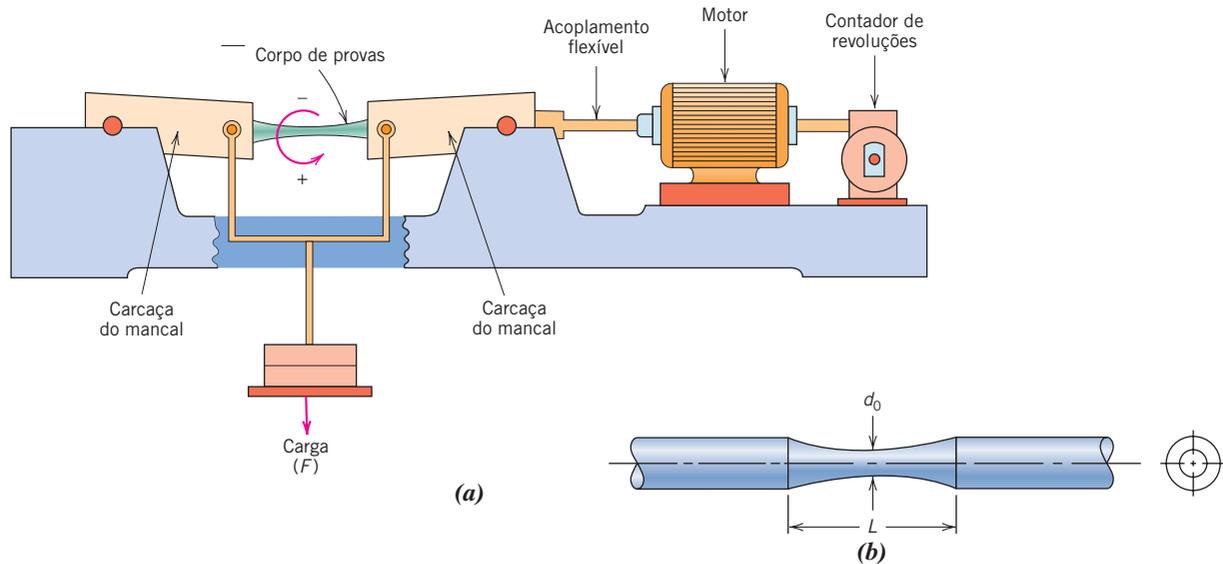


Figura 8.18 Para ensaios de fadiga giratórios com dobramento, diagramas esquemáticos (a) do aparato de testes, e (b) de um corpo de provas.

Além disso, as condições de serviço esperadas podem ser tais que recomendem a condução de ensaios de fadiga simulados em laboratório que utilizem ciclos de tensões de tração e compressão, ou ciclos de tensões de torção, em lugar de testes giratórios com dobramento.

Uma série de ensaios é iniciada submetendo-se um corpo de provas a um ciclo de tensões sob uma tensão máxima relativamente grande ($\sigma_{\text{máx}}$), geralmente da ordem de dois terços do limite estático de resistência à tração; o número de ciclos até a falha é contado e registrado. Esse procedimento é repetido com outros corpos de prova sob níveis máximos de tensão progressivamente menores. Os dados são traçados em um gráfico da tensão S em função do logaritmo do número de ciclos N que causa falha, para cada um dos corpos de provas. O parâmetro S é tomado normalmente ou como a tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), ou como a amplitude da tensão (σ_a) (Figuras 8.17a e 8.17b).

São observados dois tipos de comportamento S - N distintos. Estes estão representados esquematicamente na Figura 8.19. Como esses gráficos indicam, quanto maior for a magnitude da tensão, menor será o número de ciclos que o material será capaz de suportar antes de falhar. Para algumas ligas ferrosas e de titânio, a curva S - N (Figura 8.19a) fica horizontal para os valores de N mais altos; ou seja, existe um nível de tensão limite, chamado **limite de resistência à fadiga** (algumas vezes também chamado de *limite de durabilidade*), abaixo do qual não irá ocorrer uma falha por fadiga. Esse limite de resistência à fadiga representa o maior valor da tensão variável que *não* causará falha após, essencialmente, um número infinito de ciclos. Para muitos aços, os limites de resistência à fadiga variam entre 35% e 60% do limite de resistência à tração.

A maioria das ligas não ferrosas (por exemplo, de alumínio e cobre) não possui limite de resistência à fadiga, no sentido de que a curva S - N continua sua tendência decrescente para maiores valores de N (Figura 8.19b). Dessa forma, ao final, uma fadiga ocorrerá, independente da magnitude da tensão. Para esses materiais, a resposta à fadiga é especificada como **resistência à fadiga**, definida como o nível de tensão no qual a falha ocorrerá para algum número específico de ciclos (por exemplo, 10^7 ciclos). A determinação da resistência à fadiga também está demonstrada na Figura 8.19b.

Outro parâmetro importante que caracteriza o comportamento em fadiga de um material é a **vida em fadiga** N_f . Ela corresponde ao número de ciclos necessários para causar a falha sob um nível de tensão específico, conforme determinada a partir do gráfico S - N (Figura 8.19b).

As curvas S - N de fadiga para várias ligas metálicas estão mostradas na Figura 8.20. Os dados foram gerados usando ensaios giratórios com dobramento e ciclos de tensões alternadas (isto é, $R = -1$). As curvas para o titânio, magnésio, e ligas de aço, assim como para o ferro fundido, exibem limites de resistência à fadiga; as curvas para o latão e a liga de alumínio não possuem esses limites.

Infelizmente, existe sempre uma dispersão considerável nos dados de fadiga, isto é, uma variação nos valores de N medidos para vários corpos de provas testados sob o mesmo nível de tensão. Essa variação pode levar a incertezas significativas de projeto quando a vida em fadiga e/ou o limite de resistência à fadiga (ou a resistência à fadiga) estiverem sendo considerados. A dispersão nos resultados é uma consequência da sensibilidade da fadiga a diversos parâmetros do ensaio e do material, impossíveis de serem controlados com precisão. Esses parâmetros incluem a fabricação do corpo de

limite de resistência à fadiga

resistência à fadiga

vida em fadiga

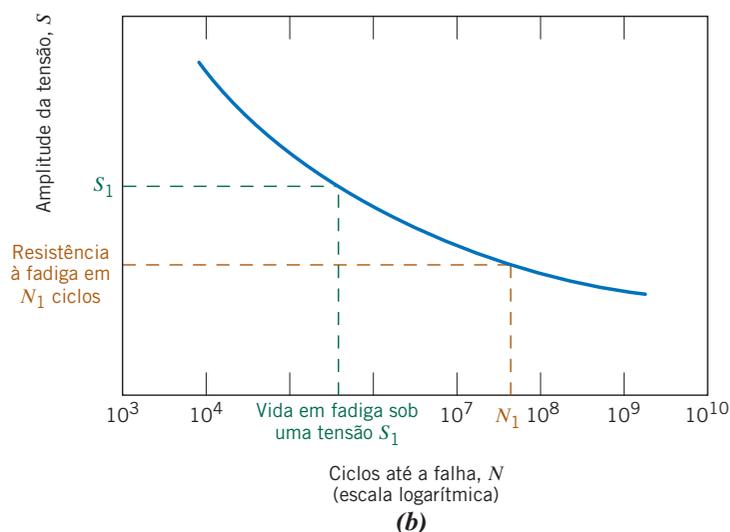
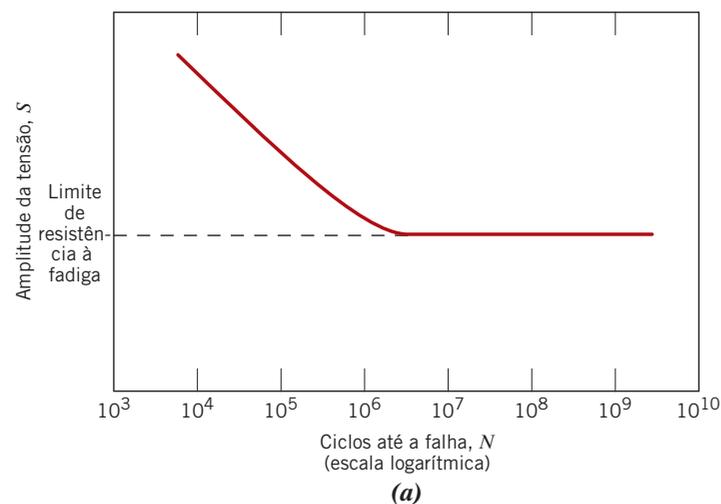


Figura 8.19 Amplitude de tensão (S) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga (N) para (a) um material que exibe limite de resistência à fadiga e (b) um material que não exibe limite de resistência à fadiga.

Como Eu Interpreto os Gráficos e Equações da Falha por Fadiga Cíclica?

Como Eu Resolvo Problemas Usando o Gráfico $S-N$?

provas e o preparo da sua superfície, variáveis metalúrgicas, o alinhamento do corpo de provas no equipamento de testes, a tensão média e a frequência dos testes.

As curvas $S-N$ de fadiga mostradas na Figura 8.20 representam curvas de “melhor ajuste”, que foram traçadas por meio de valores médios de pontos experimentais. É um tanto inquietante concluir que aproximadamente metade dos corpos de prova que foram testados falhou, na realidade, sob níveis de tensão que se encontravam quase 25% abaixo da curva (como determinado por meio de tratamentos estatísticos).

Várias técnicas estatísticas foram desenvolvidas para especificar a vida em fadiga e o limite de resistência à fadiga em termos de probabilidades. Uma forma conveniente de representar os dados tratados dessa maneira é por meio de uma série de curvas de probabilidade constante; várias dessas curvas estão traçadas na Figura 8.21. O valor de P associado a cada curva representa a probabilidade de falha. Por exemplo, sob uma tensão de 200 MPa (30.000 psi), esperaríamos que 1% das amostras falhassem em aproximadamente 10^6 ciclos, que 50% das amostras falhassem em aproximadamente 2×10^7 ciclos, e assim por diante. Deve-se lembrar que as curvas $S-N$ apresentadas na literatura são, normalmente, valores médios, a menos que seja feita uma observação em contrário.

Os comportamentos em fadiga representados nas Figuras 8.19a e 8.19b podem ser classificados em dois domínios. Um está associado a cargas relativamente altas que produzem não somente deformações elásticas, mas também alguma deformação plástica durante cada ciclo. Consequentemente, as vidas em fadiga são relativamente curtas. Esse domínio é chamado de *fadiga de baixo ciclo*, e ocorre com menos de aproximadamente 10^4 a 10^5 ciclos. Para os níveis de tensão mais baixos, nos quais as deformações são totalmente elásticas, temos como resultado vidas mais longas. Isso é chamado de *fadiga de alto ciclo*, uma vez que números de ciclos relativamente grandes são necessários para a produção de uma falha por fadiga. A fadiga de alto ciclo está associada a vidas em fadiga superiores a cerca de 10^4 a 10^5 ciclos.

Figura 8.20 Tensão máxima (S) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga (N) para sete ligas metálicas. As curvas foram geradas usando ensaios giratórios com dobramento e ciclos de tensões alternadas. (Dados coletados das seguintes fontes e reproduzidos com permissão da ASM International, Materials Park, OH, 44073: ASM Handbook, Vol. I, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990; ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990; G. M. Sinclair e W. J. Craig, “Influence of Grain Size on Work Hardening and Fatigue Characteristics of Alpha Brass”, *Transactions of ASM*, Vol. 44, 1952.)

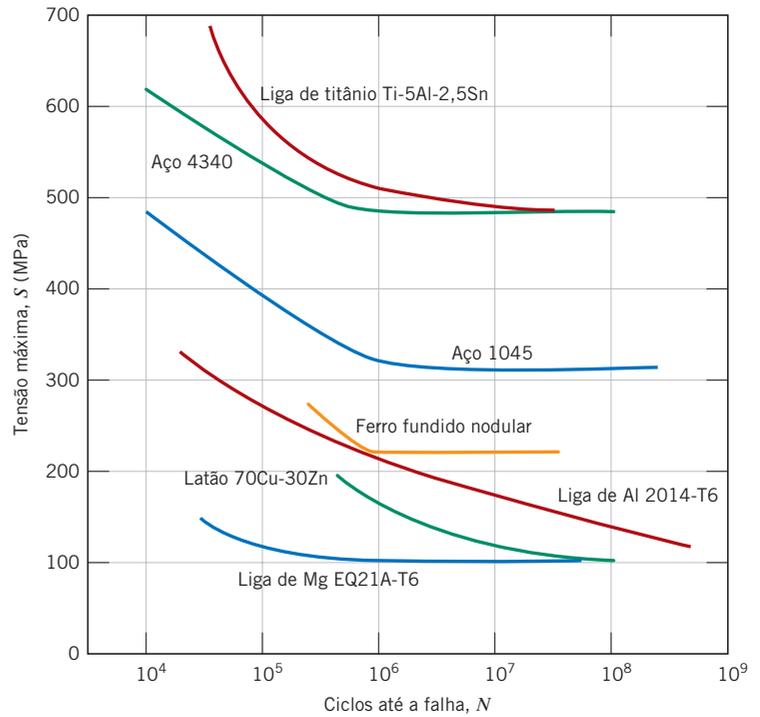
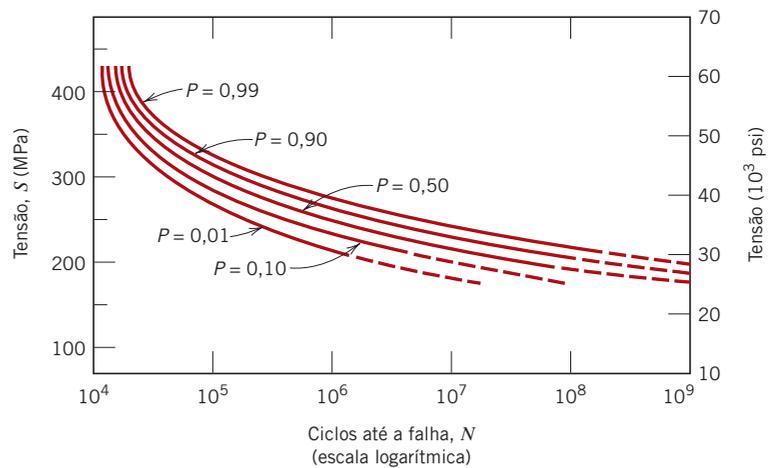


Figura 8.21 Curvas $S-N$ de probabilidade de falha por fadiga em uma liga de alumínio 7075-T6; P representa a probabilidade de falha. (De G. M. Sinclair e T. J. Dolan, *Trans. ASME*, 75, 1953, p. 867. Reimpressa com permissão da American Society of Mechanical Engineers.)



PROBLEMA-EXEMPLO 8.2

Cálculo da Carga Máxima para Evitar Fadiga em Ensaios Giratórios com Dobramento

Uma barra cilíndrica, de aço 1045, que tem comportamento $S-N$ conforme está apresentado na Figura 8.20, é submetida a ensaios giratórios com dobramento segundo ciclos alternados de tensões (veja a Figura 8.18). Se o diâmetro da barra é de 15,0 mm, determine a carga cíclica máxima que pode ser aplicada para assegurar que não irá ocorrer uma falha por fadiga. Considere um fator de segurança de 2,0 e que a distância entre os pontos de aplicação de carga seja de 60,0 mm (0,0600 m).

Solução

A partir da Figura 8.20, o aço 1045 possui um limite de resistência à fadiga (tensão máxima) de magnitude 310 MPa. Para uma barra cilíndrica com diâmetro d_0 (Figura 8.18b), a tensão máxima para ensaios giratórios com dobramento pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{16FL}{\pi d_0^3} \tag{8.18}$$

Aqui, L é igual à distância entre os dois pontos de aplicação de carga (Figura 8.18b), σ é a tensão máxima (em nosso caso o limite de resistência à fadiga), e F é a carga máxima aplicada. Quando σ é dividido pelo fator de segurança (N), a Equação 8.18 assume a forma

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{16FL}{\pi d_0^3} \quad (8.19)$$

e, resolvendo para L , temos

$$F = \frac{\sigma \pi d_0^3}{16NL} \quad (8.20)$$

Incorporando os valores de d_0 , L e N fornecidos no enunciado do problema, assim como o limite de resistência à fadiga extraído da Figura 8.20 (310 MPa, ou $310 \times 10^6 \text{ N/m}^2$), obtemos o seguinte:

$$\begin{aligned} F &= \frac{(310 \times 10^6 \text{ N/m}^2)(\pi)(15 \times 10^{-3} \text{ m})^3}{(16)(2)(0,0600 \text{ m})} \\ &= 1712 \text{ N} \end{aligned}$$

Por conseguinte, para ensaios giratórios com dobramento e ciclos alternados, uma carga máxima de 1712 N pode ser aplicada sem causar uma falha por fadiga na barra de aço 1045.

PROBLEMA-EXEMPLO 8.3

Cálculo do Diâmetro Mínimo do Corpo de Provas para Produzir uma Vida em Fadiga Específica em Ensaios de Tração-Compressão

Uma barra cilíndrica de latão 70Cu-30Zn (Figura 8.20) é submetida a um ensaio de tensões axiais de tração e compressão com ciclos alternados. Se a amplitude da carga é de 10.000 N, calcule o diâmetro mínimo permissível para a barra para assegurar que não vai ocorrer uma falha por fadiga em 10^7 ciclos. Considere um fator de segurança de 2,5, que os dados na Figura 8.20 tenham sido tomados de ensaios de tração e compressão com ciclos alternados, e que S seja a amplitude da tensão.

Solução

A partir da Figura 8.20, a resistência à fadiga a 10^7 ciclos para essa liga é de 115 MPa ($115 \times 10^6 \text{ N/m}^2$). As tensões de tração e de compressão são definidas na Equação 6.1 como iguais a

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6.1)$$

Aqui, F é a carga aplicada e A_0 é a área da seção transversal. Para uma barra cilíndrica com diâmetro d_0 ,

$$A_0 = \pi \left(\frac{d_0}{2} \right)^2$$

A substituição dessa expressão para d_0 na Equação 6.1 leva a

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{F}{\pi \left(\frac{d_0}{2} \right)^2} = \frac{4F}{\pi d_0^2} \quad (8.21)$$

Agora resolvemos para d_0 , substituindo a tensão pela resistência à fadiga dividida pelo fator de segurança (isto é, σ/N). Dessa forma,

$$d_0 = \sqrt{\frac{4F}{\pi \left(\frac{\sigma}{N} \right)}} \quad (8.22)$$

Incorporando os valores de F , N e σ citados anteriormente, ficamos com

$$d_0 = \sqrt{\frac{(4)(10,000 \text{ N})}{(\pi)\left(\frac{115 \times 10^6 \text{ N/m}^2}{2,5}\right)}} \\ = 16,6 \times 10^{-3} \text{ m} = 16,6 \text{ mm}$$

Assim, o diâmetro da barra de latão deve ser de pelo menos 16,6 mm para assegurar que não ocorrerá uma falha por fadiga.

8.9 INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DE TRINCAS⁸

O processo da falha por fadiga é caracterizado por três etapas distintas: (1) iniciação da trinca, na qual uma pequena trinca se forma em determinado ponto com alta concentração de tensões; (2) propagação da trinca, durante a qual essa trinca avança em incrementos com cada ciclo de tensão; e (3) a falha final, que ocorre muito rapidamente, uma vez que a trinca que está avançando tenha atingido um tamanho crítico. As trincas associadas a falhas por fadiga quase sempre se iniciam (ou nucleiam) na superfície de um componente em algum ponto de concentração de tensões. Os sítios de nucleação de trincas incluem riscos superficiais, ângulos vivos, rasgos de chaveta, fios de roscas, marcas de pancada e afins. Adicionalmente, o carregamento cíclico pode produzir descontinuidades superficiais microscópicas que resultam das etapas do escorregamento de discordâncias, as quais também podem atuar como concentradores de tensão e, portanto, como sítios para a iniciação de trincas.

A região de uma superfície de fratura que se formou durante a etapa de propagação de uma trinca pode ser caracterizada por dois tipos de marcas, denominadas *marcas de praia* e *estrias*. Essas duas características indicam a posição da extremidade da trinca em um dado momento e aparecem como nervuras concêntricas que se expandem para longe do(s) sítio(s) de iniciação da trinca, com frequência em um padrão circular ou semicircular. As marcas de praia (algumas vezes também

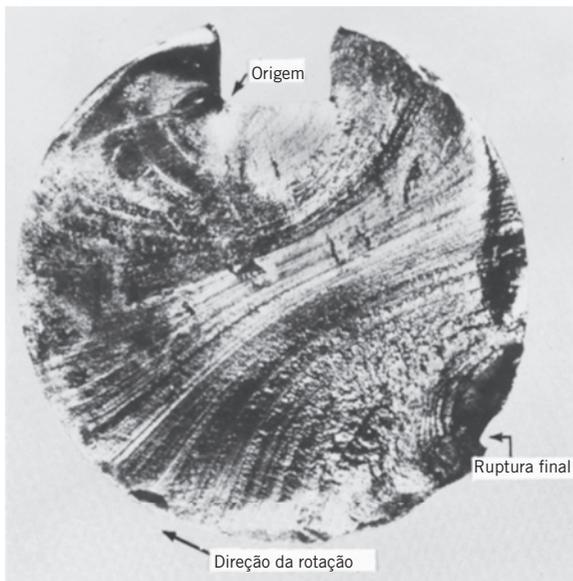


Figura 8.22 Superfície de fratura de um eixo rotativo de aço que apresentou falha por fadiga. Nervuras de marcas de praia estão visíveis na fotografia. (De D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

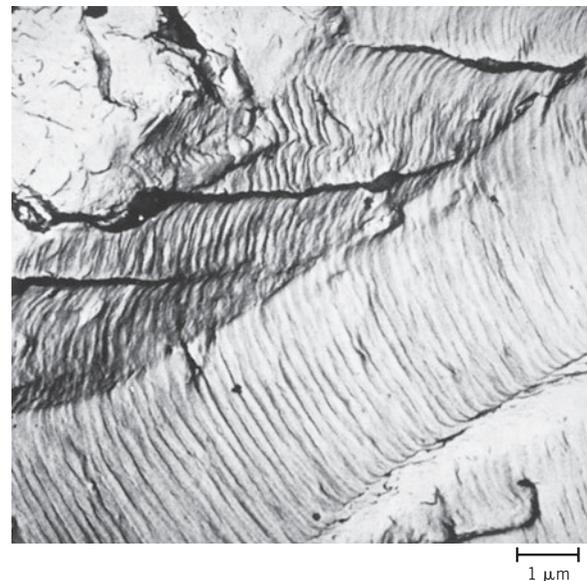


Figura 8.23 Fractografia eletrônica de transmissão mostrando estrias de fadiga no alumínio. Ampliação de 9000×. (De V. J. Colangelo e F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2ª edição. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

⁸Uma discussão mais detalhada e completa sobre a propagação de trincas de fadiga pode ser encontrada nas Seções M.10 e M.11 do Módulo Online para Engenharia Mecânica, disponível no site da LTC Editora.

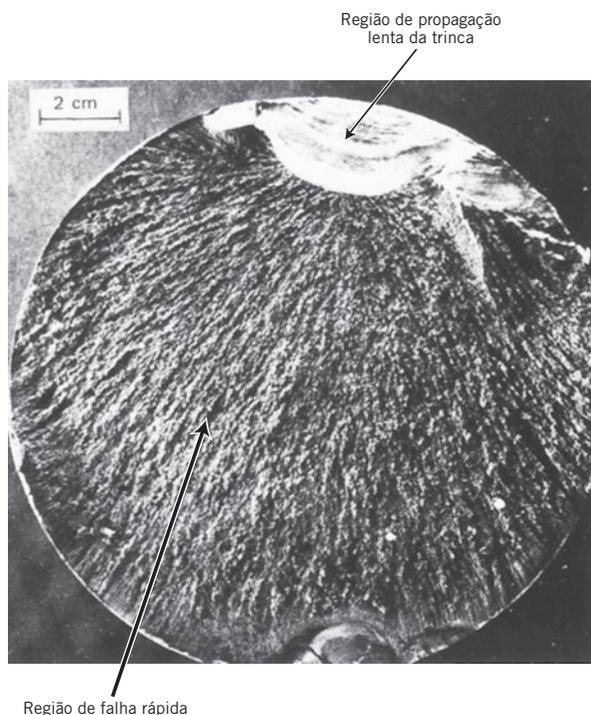


Figura 8.24 Superfície de falha por fadiga. Uma trinca se formou na borda superior. A região lisa, também próxima ao topo, corresponde à área na qual a trinca se propagou lentamente. A falha repentina ocorreu na área que possui uma textura opaca e fibrosa (a área maior). Ampliação de aproximadamente 0,5×.

[De *Metals Handbook: Fractography and Atlas of Fractographs*, Vol. 9, 8ª edição, H. E. Boyer (Editor), 1974. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

chamadas de *marcas de conchas*) possuem dimensões macroscópicas (Figura 8.22) e podem ser observadas a olho nu. Essas marcas são encontradas em componentes que sofreram paradas durante o estágio de propagação da trinca — por exemplo, com uma máquina que operou somente durante as horas normais dos turnos de trabalho. Cada faixa de marca de praia representa um período de tempo ao longo do qual ocorreu o crescimento da trinca.

Por outro lado, as estrias de fadiga têm dimensões microscópicas e estão sujeitas à observação por meio de um microscópio eletrônico (tanto por MET como MEV). A Figura 8.23 é uma fractografia eletrônica que mostra essa característica. Considera-se que cada estria representa a distância de avanço de uma frente de trinca durante um único ciclo de aplicação da carga. A largura entre as estrias depende, e aumenta, em função do aumento da faixa de tensões.

Durante a propagação de trincas de fadiga e em uma escala microscópica, existe uma deformação plástica muito localizada nas extremidades das trincas, embora a tensão máxima aplicada à qual o objeto está exposto em cada ciclo de tensões fique abaixo do limite de escoamento do metal. Essa tensão aplicada é amplificada nas extremidades das trincas a ponto de os níveis de tensão locais excederem o limite de escoamento. A geometria das estrias de fadiga é uma manifestação dessa deformação plástica.⁹

Deve ser enfatizado que, embora tanto as marcas de praia quanto as estrias sejam características da superfície de fratura por fadiga que possuem aparências semelhantes, elas são, no entanto, diferentes tanto na origem quanto no tamanho. Pode haver milhares de estrias em uma única marca de praia.

Com frequência, a causa de uma falha pode ser deduzida após um exame das superfícies de falha. A presença de marcas de praia e/ou de estrias em uma superfície de fratura confirma que a causa da falha foi fadiga. Entretanto, a ausência de qualquer uma ou de ambas não exclui a fadiga como a causa da falha. As estrias não são observadas em todos os metais que experimentam fadiga. Além disso, a probabilidade de aparecimento de estrias pode depender do estado de tensões. A detectabilidade das estrias diminui com a passagem do tempo, por causa da formação de produtos de corrosão de superfície e/ou de películas de óxidos. Ainda, durante o ciclo de aplicação de tensões, as estrias podem ser destruídas por ação abrasiva, na medida em que as superfícies de trincas opostas se esfregam umas contra as outras.

Um comentário final em relação às superfícies de falha por fadiga: As marcas de praia e as estrias não aparecerão naquela região na qual ocorre a falha repentina. Ao contrário, a falha repentina pode ser dúctil ou frágil; a evidência de deformação plástica estará presente nas falhas dúcteis e ausente nas frágeis. Essa região de falha pode ser observada na Figura 8.24.

⁹O leitor deve consultar a Seção M.10 do Módulo *Online* para Engenharia Mecânica, disponível no *site* da LTC Editora, que explica e mostra em diagramas o mecanismo proposto para a formação de estrias de fadiga.

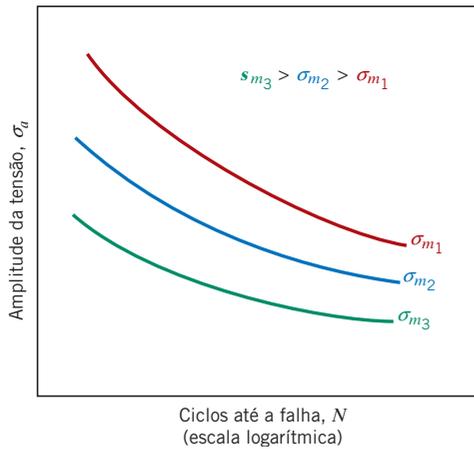


Figura 8.25 Demonstração da influência da tensão média σ_m sobre o comportamento $S-N$ em fadiga.

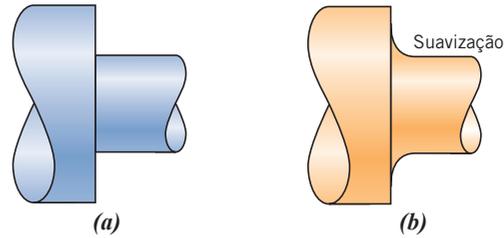


Figura 8.26 Demonstração de como o projeto pode reduzir a amplificação de uma tensão. (a) Projeto ruim: aresta viva. (b) Projeto bom: a vida em fadiga é melhorada pela incorporação de um filete suavizado no eixo rotativo no ponto onde existe mudança no diâmetro.



Verificação de Conceitos 8.4 As superfícies de algumas amostras de aço que falharam por fadiga têm uma aparência granular ou cristalina, brilhante. Os leigos podem explicar a falha dizendo que o metal cristalizou enquanto estava em serviço. Apresente uma crítica a essa explicação.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

8.10 FATORES QUE AFETAM A VIDA EM FADIGA¹⁰

Como mencionado na Seção 8.8, o comportamento em fadiga de materiais de engenharia é altamente sensível a diversas variáveis. Alguns desses fatores incluem o nível médio de tensão, o projeto geométrico, efeitos de superfície e variáveis metalúrgicas, assim como o ambiente. Esta seção é dedicada a uma discussão desses fatores e, também, a medidas que podem ser tomadas para melhorar a resistência à fadiga de componentes estruturais.

Tensão Média

A dependência da vida em fadiga em relação à amplitude de tensão é representada pelo gráfico $S-N$. Tais dados são levantados para uma tensão média constante σ_m , com frequência para o caso de um ciclo de tensões alternadas ($\sigma_m = 0$). A tensão média, contudo, também afetará a vida em fadiga; essa influência pode ser representada por uma série de curvas $S-N$, cada uma medida sob um valor de σ_m diferente, como mostrado esquematicamente na Figura 8.25. Como pode ser observado, o aumento no nível da tensão média leva a uma diminuição da vida em fadiga.

Efeitos da Superfície

Para muitas situações comuns de aplicação de carga, a tensão máxima em um componente ou estrutura ocorre em sua superfície. Consequentemente, a maioria das trincas que levam a uma falha por fadiga tem sua origem em posições superficiais, especificamente em sítios de amplificação de tensão. Portanto, foi observado que a vida em fadiga é especialmente sensível às condições e configurações da superfície do componente. Inúmeros fatores influenciam a resistência à fadiga, e um gerenciamento apropriado desses fatores levará a uma melhoria na vida em fadiga. Esses fatores incluem critérios de projeto, assim como diferentes tratamentos superficiais.

Variáveis de Projeto

O projeto de um componente pode ter uma influência significativa sobre suas características em fadiga. Qualquer entalhe ou descontinuidade geométrica pode atuar como um concentrador de

¹⁰O estudo de caso sobre a mola de válvula de um automóvel nas Seções M.14 a M.16 do Módulo *Online* para Engenharia Mecânica, disponível no *site* da LTC Editora, está relacionado com a discussão nesta seção.

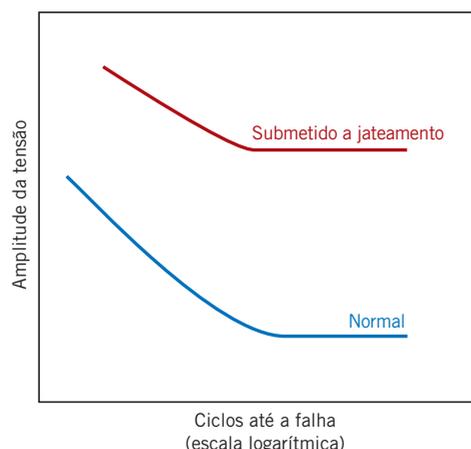


Figura 8.27 Curvas esquemáticas S-N para a fadiga de um aço normal e um aço submetido a jateamento.

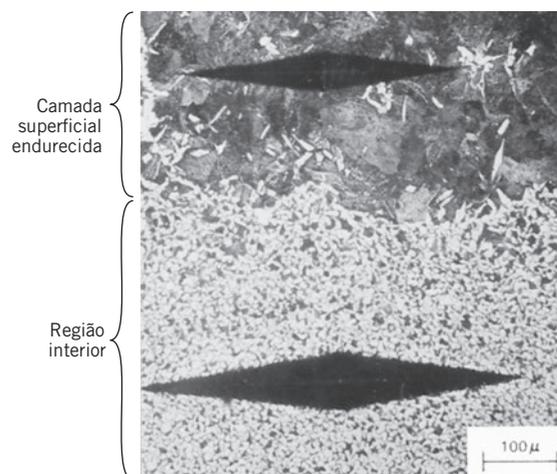


Figura 8.28 Micrografia em que são mostradas as regiões interior (embaixo) e da camada externa carbonetada (topo) de um aço cementado. A camada superficial é mais dura, como comprovado pela menor indentação de microdureza. Ampliação de 100×. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

tensões e como sítio para a iniciação de uma trinca de fadiga; essas características de projeto incluem sulcos, orifícios, rasgos de chaveta, fios de roscas, e assim por diante. Quanto mais afilada for uma descontinuidade (isto é, quanto menor for seu raio de curvatura), mais severa será a concentração de tensões. A probabilidade de falhas por fadiga pode ser reduzida se essas irregularidades estruturais forem evitadas (quando possível), ou então fazendo-se modificações no projeto em que sejam eliminados os contornos com mudanças bruscas de geometria, que levam à formação de cantos agudos — por exemplo, em um eixo rotativo, isso pode ser feito utilizando-se filetes suavizados com grandes raios de curvatura nos pontos em que há mudança no diâmetro (Figura 8.26).

Tratamentos de Superfície

Durante as operações de usinagem, pequenos riscos e sulcos são invariavelmente introduzidos na superfície da peça de trabalho pela ação da ferramenta de corte. Essas marcas superficiais podem limitar a vida em fadiga. Foi observado que uma melhoria no acabamento da superfície por polimento aumenta significativamente a vida em fadiga.

Um dos métodos mais eficazes para aumentar o desempenho em fadiga consiste em impor tensões residuais de compressão em uma fina camada da superfície. Assim, uma tensão de tração de origem externa atuando na superfície do material será parcialmente anulada e reduzida em magnitude pela tensão residual de compressão. O efeito resultante é que a probabilidade de formação de uma trinca e, portanto, de uma falha por fadiga é reduzida.

Comumente, as tensões residuais de compressão são introduzidas mecanicamente nos metais dúcteis mediante uma deformação plástica localizada na região superficial mais externa. Com frequência, isso é feito comercialmente por um processo denominado *jateamento*. Partículas pequenas e duras (projéteis), com diâmetros entre 0,1 e 1,0 mm, são projetadas a altas velocidades contra a superfície a ser tratada. A deformação resultante induz a criação de tensões de compressão até uma profundidade que varia entre um quarto e metade do diâmetro do projétil. A influência de um processo de jateamento sobre o comportamento de um aço à fadiga está demonstrada esquematicamente na Figura 8.27.

Endurecimento da camada superficial é uma técnica pela qual tanto a dureza superficial quanto a vida em fadiga de aços são aumentadas. Isso é obtido por um processo de carbonetação ou de nitretação, em que um componente é exposto a uma atmosfera rica em carbono ou rica em nitrogênio em uma temperatura elevada. Uma camada superficial rica em carbono ou em nitrogênio (ou “casca”) é introduzida pela difusão atômica a partir da fase gasosa. Essa camada superficial endurecida possui normalmente uma profundidade da ordem de 1 mm e é mais dura que o núcleo do material. (A influência do teor de carbono sobre a dureza de ligas Fe-C está demonstrada na Figura 10.29a.) A melhoria das propriedades em fadiga resulta do aumento da dureza nessa camada superficial endurecida, assim como das desejadas tensões residuais de compressão, cuja formação acompanha o processo de carbonetação ou nitretação. Uma camada superficial endurecida rica em carbono pode ser

endurecimento da
camada superficial

observada na engrenagem mostrada na fotografia superior da página de abertura do Capítulo 5; ela aparece como uma borda externa escura no segmento que foi seccionado. O aumento na dureza da camada superficial está demonstrado na micrografia apresentada na Figura 8.28. As marcas escuras e alongadas em forma de losango são impressões de microdureza Knoop. A indentação na parte de cima, que está na camada carbonetada, é menor que a indentação no corpo da amostra.

8.11 EFEITOS DO AMBIENTE

Os fatores ambientais também podem afetar o comportamento em fadiga dos materiais. Alguns comentários sucintos serão feitos em relação a dois tipos de falhas por fadiga assistidas pelo ambiente: a fadiga térmica e a fadiga associada à corrosão.

fadiga térmica

A **fadiga térmica** é induzida normalmente em temperaturas elevadas, por causa de tensões térmicas variáveis. Não precisam estar presentes tensões mecânicas devidas a uma fonte externa. A origem dessas tensões térmicas está na restrição à expansão e/ou contração dimensional que normalmente deveria ocorrer em um membro estrutural sujeito a variações de temperatura. A magnitude de uma tensão térmica desenvolvida por uma variação de temperatura ΔT depende do coeficiente de expansão térmica, α_l , e do módulo de elasticidade, E , de acordo com

$$\sigma = \alpha_l E \Delta T \quad (8.23)$$

Tensão térmica — dependência em relação ao coeficiente de expansão térmica, ao módulo de elasticidade e à variação na temperatura

(Os tópicos relacionados com a expansão térmica e as tensões térmicas serão discutidos nas Seções 19.3 e 19.5.) Obviamente, as tensões térmicas não surgirão, se essa restrição mecânica estiver ausente. Portanto, uma alternativa óbvia para a prevenção desse tipo de fadiga é eliminar, ou pelo menos reduzir, a fonte das restrições, permitindo, portanto, que as alterações dimensionais decorrentes das variações na temperatura ocorram sem bloqueios, ou, então, selecionando materiais que possuam propriedades físicas apropriadas.

fadiga associada à corrosão

A falha que ocorre pela ação simultânea de uma tensão cíclica e de um ataque químico é denominada **fadiga associada à corrosão**. Os ambientes corrosivos têm influência negativa e produzem menores vidas em fadiga. Mesmo a atmosfera ambiente normal afetará o comportamento em fadiga de alguns materiais. Pequenos *pits* podem se formar como resultado de reações químicas entre o ambiente e o material, os quais podem servir como pontos de concentração de tensões e, portanto, como sítios para a nucleação de trincas. Adicionalmente, a taxa de propagação das trincas é aumentada como resultado do ambiente corrosivo. A natureza dos ciclos de tensão influencia o comportamento em fadiga; por exemplo, uma redução na frequência de aplicação da carga leva a períodos mais longos, durante os quais a trinca aberta está em contato com o ambiente, e a uma redução na vida em fadiga.

Existem vários procedimentos para a prevenção da fadiga associada à corrosão. Por um lado, podemos tomar medidas para reduzir a taxa de corrosão, adotando algumas das técnicas discutidas no Capítulo 17 — por exemplo, a aplicação de revestimentos superficiais de proteção, a seleção de materiais mais resistentes à corrosão e a redução da corrosividade do ambiente. Por outro lado, é aconselhável tomar medidas para minimizar a probabilidade de uma falha normal por fadiga, como destacado anteriormente — por exemplo, pela redução no nível da tensão de tração aplicada e pela imposição de tensões residuais de compressão na superfície do componente.

Fluência

fluência

Com frequência, os materiais são colocados em serviço sob condições de temperaturas elevadas e são expostos a tensões mecânicas estáticas (por exemplo, os rotores de turbinas em motores a jato e geradores a vapor, os quais sofrem tensões centrífugas, e as linhas de vapor de alta pressão). A deformação sob tais circunstâncias é denominada **fluência**. Definida como a deformação permanente e dependente do tempo de materiais submetidos a uma carga ou tensão constante, a fluência é geralmente um fenômeno indesejável e, com frequência, o fator limitante na vida útil de uma peça. Ela é observada em todos os tipos de materiais; para os metais, ela se torna importante apenas em temperaturas maiores que aproximadamente $0,4T_f$, em que T_f é a temperatura absoluta de fusão. Os polímeros amorfos, que incluem os termoplásticos e as borrachas, são especialmente sensíveis à deformação por fluência, como discutido na Seção 15.4.

8.12 COMPORTAMENTO GERAL EM FLUÊNCIA

Um ensaio típico de fluência¹¹ consiste em submeter um corpo de provas a uma carga ou tensão constante, ao mesmo tempo que também se mantém a temperatura constante; o alongamento, ou a deformação, é medido e traçado em função do tempo decorrido. A maioria dos ensaios é do tipo com carga constante, os quais fornecem informações de uma natureza que pode ser empregada em engenharia; os ensaios com tensão constante são empregados para proporcionar melhor compreensão dos mecanismos de fluência.

Qual É o Mecanismo da Fluência?

A Figura 8.29 é uma representação esquemática do comportamento típico dos metais para a fluência sob uma carga constante. Como indicado na figura, com a aplicação da carga existe uma deformação instantânea, que é totalmente elástica. A curva de fluência resultante consiste em três regiões, cada uma com sua própria e distinta característica deformação-tempo. A *fluência primária* ou *transiente* ocorre primeiro, e é caracterizada por uma taxa de fluência continuamente decrescente, isto é, a inclinação da curva diminui ao longo do tempo. Isso sugere que o material está apresentando um aumento na resistência à fluência, ou um encruamento (Seção 7.10) — a deformação se torna mais difícil conforme o material é deformado. Para a *fluência secundária*, algumas vezes denominada *fluência estacionária*, a taxa é constante; isto é, a curva no gráfico se torna linear. Frequentemente, esse é o estágio de fluência que apresenta maior duração. A constância da taxa de fluência é explicada com base em um equilíbrio entre os processos concorrentes de encruamento e de recuperação. A recuperação (Seção 7.11) é o processo pelo qual um material tem a dureza reduzida e retém sua habilidade de sofrer deformação. Finalmente, durante a *fluência terciária* existe uma aceleração da taxa e, por fim, ocorre a falha. Essa falha é denominada *ruptura*, e resulta de alterações microestruturais e/ou metalúrgicas; por exemplo, separação do contorno de grão e formação de trincas, cavidades e vazios internos. Além disso, para as cargas de tração, pode ocorrer a formação de um empensoamento em algum ponto na região deformada. Tudo isso leva a uma diminuição na área efetiva da seção transversal e a um aumento na taxa de deformação.

Para os materiais metálicos, a maioria dos ensaios de fluência é conduzida sob tração uniaxial, utilizando-se um corpo de provas com a mesma geometria empregada para os ensaios de tração (Figura 6.2). Por outro lado, os ensaios de compressão uniaxial são mais apropriados para os materiais frágeis; estes proporcionam melhor medida das propriedades intrínsecas de fluência, uma vez que não há amplificação de tensões e propagação de trincas, como ocorre com as cargas de tração. Os corpos de provas de compressão são geralmente cilindros ou paralelepípedos com razões comprimento-diâmetro que variam entre aproximadamente 2 e 4. Para a maioria dos materiais, as propriedades de fluência são virtualmente independentes da direção de aplicação da carga.

Possivelmente, o parâmetro mais importante em um ensaio de fluência é a inclinação da porção secundária da curva de fluência ($\Delta\epsilon/\Delta t$ na Figura 8.29); com frequência, esse parâmetro é chamado de taxa de fluência mínima ou *taxa de fluência estacionária* ϵ_r . Esse é o parâmetro de projeto de engenharia levado em consideração em aplicações de longo prazo, tais como para um componente de uma usina de energia nuclear que está programado para operar durante várias décadas e para o qual uma falha ou uma deformação muito grande não podem ser consideradas. Por outro lado, para muitas situações de fluência com vidas relativamente curtas (por exemplo, palhetas de turbinas em aeronaves militares e tuberias dos motores de foguetes), o *tempo para a ruptura*, ou o *tempo de vida até a ruptura* t_r , é a consideração de projeto predominante; esse parâmetro também está indicado na Figura 8.29. Obviamente, para sua determinação, devem ser conduzidos ensaios de fluência até o ponto de falha; esses são denominados ensaios de *ruptura por fluência*. Assim, um conhecimento dessas características de fluência para um material permite que o engenheiro de projetos assegure a adequação desse material para uma aplicação específica.



Verificação de Conceitos 8.5 Sobreponha em um mesmo gráfico da deformação em função do tempo as curvas esquemáticas de fluência para uma tensão de tração constante e para uma carga de tração constante, e explique as diferenças no comportamento.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

¹¹Norma ASTM E139, “Standard Test Method for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials” (Método-padrão de Ensaio para a Condução de Ensaio de Fluência, Ruptura por Fluência e Ruptura sob Tensão em Materiais Metálicos).

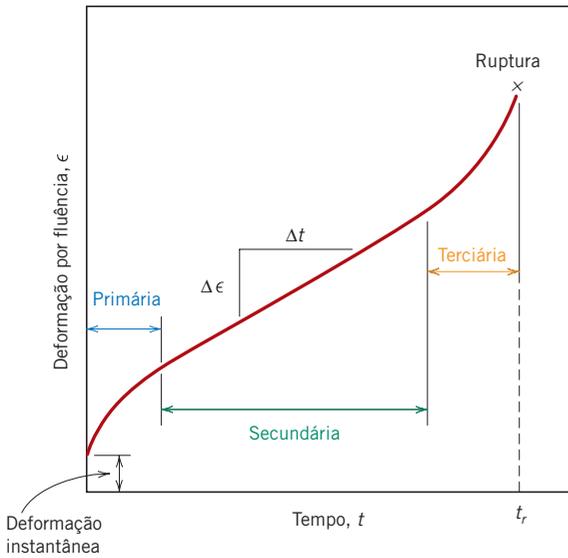


Figura 8.29 Curva típica de fluência mostrando a deformação em função do tempo sob uma carga constante e a uma temperatura elevada constante. A taxa de fluência mínima $\Delta\epsilon/\Delta t$ é a inclinação do segmento linear na região secundária. O tempo de vida até a ruptura t_r é o tempo total necessário até a ruptura.

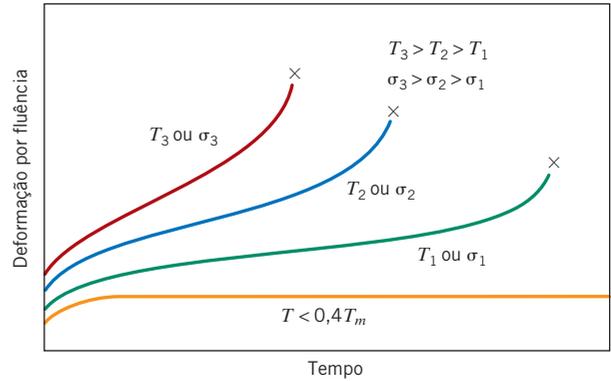


Figura 8.30 Influência da tensão σ e da temperatura T sobre o comportamento da fluência.

8.13 EFEITOS DA TENSÃO E DA TEMPERATURA

Tanto a temperatura quanto o nível da tensão aplicada influenciam as características da fluência (Figura 8.30). A uma temperatura substancialmente abaixo de $0,4T_f$, e após a deformação inicial, a deformação é virtualmente independente do tempo. Com o aumento da tensão ou da temperatura, será observado o seguinte: (1) a deformação instantânea no momento da aplicação da tensão aumenta, (2) a taxa de fluência estacionária aumenta, e (3) o tempo de vida até a ruptura é diminuí.

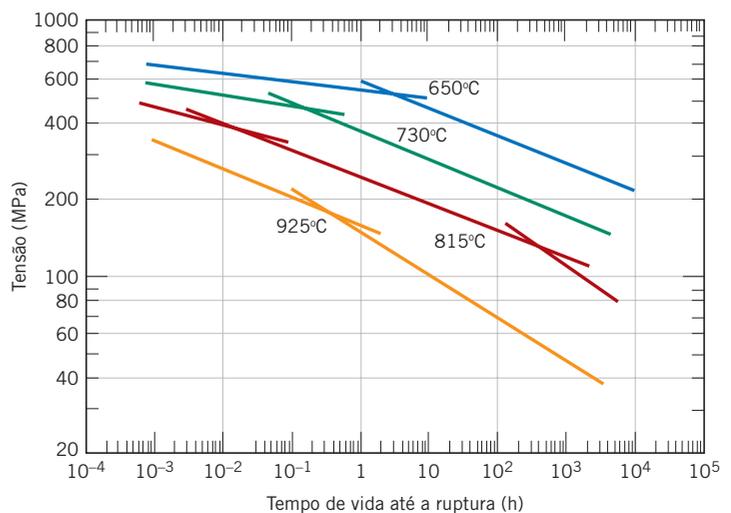
Os resultados dos ensaios de ruptura por fluência são mais comumente apresentados na forma do logaritmo da tensão em função do logaritmo do tempo de vida até a ruptura. A Figura 8.31 mostra um desses gráficos para uma liga S-590, no qual pode ser visto que existe um conjunto de relações lineares a cada temperatura. Para algumas ligas, e ao longo de intervalos de tensão relativamente grandes, observa-se não linearidade para essas curvas.

Foram desenvolvidas relações empíricas nas quais a taxa de fluência estacionária é expressa em função da tensão e da temperatura. Sua dependência em relação à tensão pode ser escrita como

$$\dot{\epsilon}_r = K_1 \sigma^n \tag{8.24}$$

Dependência da taxa de deformação em fluência em relação à tensão

Figura 8.31 Gráfico da tensão (escala logarítmica) em função do tempo de vida até a ruptura (escala logarítmica) para uma liga S-590 em quatro temperaturas. [A composição (em %p) da liga S-590 é a seguinte: 20,0 Cr; 19,4 Ni; 19,3 Co; 4,0 W; 4,0 Nb; 3,8 Mo; 1,35 Mn; 0,43 C; e o restante Fe.] (Reimpressa com permissão da ASM International.® Todos os direitos reservados. www.asminternational.org)



Como Eu Resolvo Problemas Usando o Gráfico da Tensão em Função do Tempo de Vida até a Ruptura?

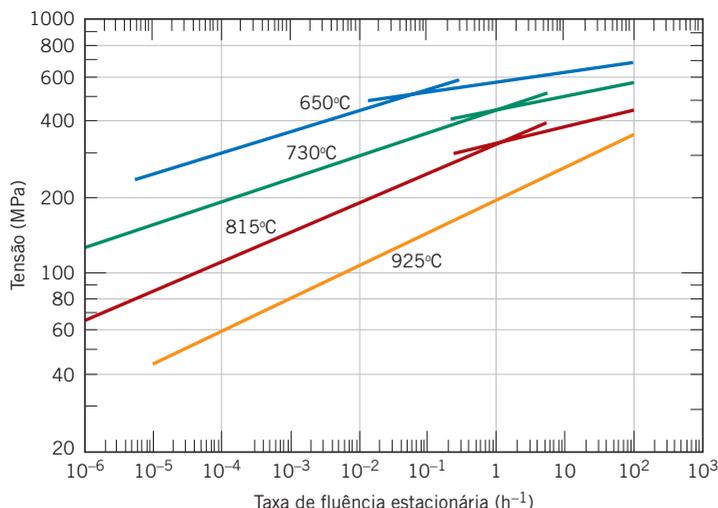


Figura 8.32 Gráfico da tensão (escala logarítmica) em função da taxa de fluência estacionária (escala logarítmica) para uma liga S-590 em quatro temperaturas. (Reimpressa com permissão da ASM International.® Todos os direitos reservados. www.asminternational.org)

Como Eu Resolvo Problemas Usando o Gráfico da Tensão em Função da Taxa de Fluência Estacionária?

em que K_1 e n são constantes do material. Um gráfico do logaritmo de $\dot{\epsilon}$ em função do logaritmo de σ produz uma linha reta com inclinação n ; isso está mostrado na Figura 8.32 para uma liga S-590 em quatro temperaturas. Fica claro que um ou dois segmentos de linha reta são traçados para cada temperatura.

Agora, quando a influência da temperatura é incluída,

Dependência da taxa de deformação em fluência em relação à tensão e à temperatura (em K)

$$\dot{\epsilon}_r = K_2 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \quad (8.25)$$

em que K_2 e Q_f são constantes; Q_f se denomina *energia de ativação para o processo de fluência*.

PROBLEMA-EXEMPLO 8.4

Cálculo da Taxa de Fluência Estacionária

Na tabela a seguir são apresentados dados da taxa de fluência estacionária para o alumínio a 260°C (533 K):

$\dot{\epsilon}_r$ (h^{-1})	σ (MPa)
$2,0 \times 10^{-4}$	3
3,65	25

Calcule a taxa de fluência estacionária sob uma tensão de 10 MPa à temperatura de 260°C.

Solução

Uma vez que a temperatura é constante (260°C), a Equação 8.24 pode ser usada para resolver esse problema. Uma forma mais útil dessa equação resulta quando são tirados os logaritmos naturais de ambos os lados da equação, conforme

$$\ln \dot{\epsilon}_r = \ln K_1 + n \ln \sigma \quad (8.26)$$

O enunciado do problema fornece dois valores, tanto de $\dot{\epsilon}_r$ quanto de σ ; assim, podemos resolver para K_1 e n a partir de duas equações independentes; usando os valores para esses dois parâmetros, é possível, então, determinar $\dot{\epsilon}_r$ sob uma tensão de 10 MPa.

Incorporando os dois conjuntos de dados na Equação 8.26, temos as duas seguintes expressões independentes:

$$\ln(2,0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}) = \ln K_1 + (n)\ln(3 \text{ MPa})$$

$$\ln(3,65 \text{ h}^{-1}) = \ln K_1 + (n)\ln(25 \text{ MPa})$$

Se subtraímos a segunda equação da primeira, o termo $\ln K_1$ desaparece, o que gera o seguinte:

$$\ln(2,0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}) - \ln(3,65 \text{ h}^{-1}) = (n)[\ln(3 \text{ MPa}) - \ln(25 \text{ MPa})]$$

Resolvendo para n ,

$$n = \frac{\ln(2,0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}) - \ln(3,65 \text{ h}^{-1})}{[\ln(3 \text{ MPa}) - \ln(25 \text{ MPa})]} = 4,63$$

Agora é possível calcular K_1 pela substituição desse valor de n em qualquer uma das equações anteriores. Usando a primeira,

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= \ln(2,0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}) - (4,63)\ln(3 \text{ MPa}) \\ &= -13,60 \end{aligned}$$

Portanto,

$$K_1 = \exp(-13,60) = 1,24 \times 10^{-6}$$

E, finalmente, resolvemos para $\dot{\epsilon}_r$ em $\sigma = 10 \text{ MPa}$ pela incorporação desses valores de n e K_1 na Equação 8.24:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_r &= K_1 \sigma^n = (1,24 \times 10^{-6})(10 \text{ MPa})^{4,63} \\ &= 5,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Como Eu Interpreto os Gráficos e Equações de Falha por Fluência?

Diversos mecanismos teóricos foram propostos para explicar o comportamento da fluência para vários materiais; esses mecanismos envolvem a difusão de lacunas induzida pela tensão, a difusão nos contornos de grão, o movimento de discordâncias e o escorregamento do contorno de grão. Cada mecanismo leva a um valor diferente do expoente de tensão n nas Equações 8.24 e 8.25. Tem sido possível elucidar o mecanismo da fluência para um material específico comparando o valor experimental de n com os valores estimados para os diferentes mecanismos. Além disso, foram feitas correlações entre a energia de ativação para a fluência (Q_f) e a energia de ativação para a difusão (Q_d , Equação 5.8).

Para alguns sistemas bem estudados, os dados de fluência dessa natureza são representados por meio de ilustrações, na forma de diagramas tensão-temperatura, os quais são denominados *mapas de mecanismos de deformação*. Esses mapas indicam os regimes (ou áreas) tensão-temperatura nos quais vários mecanismos operam. Com frequência, também são incluídos os contornos para taxas de deformação constante. Dessa forma, para uma dada situação de fluência, considerando o mapa de mecanismos de deformação apropriado e quaisquer dois dos três parâmetros — temperatura, nível de tensão e taxa de deformação da fluência —, o terceiro parâmetro pode ser determinado.

8.14 MÉTODOS DE EXTRAPOLAÇÃO DE DADOS

Muitas vezes, surge a necessidade de obter dados de fluência para uso prático em engenharia cuja obtenção por meio de ensaios normais em laboratório é impraticável. Isso é especialmente verdadeiro para exposições prolongadas (da ordem de anos). Uma solução para esse problema envolve a execução de ensaios de fluência e/ou de ruptura por fluência em temperaturas acima das necessárias, por períodos de tempo mais curtos e sob um nível de tensão comparável, para então ser feita uma extrapolação apropriada dos resultados para as condições de serviço. Um procedimento de extrapolação comumente utilizado emprega o parâmetro de Larson-Miller, m , definido como

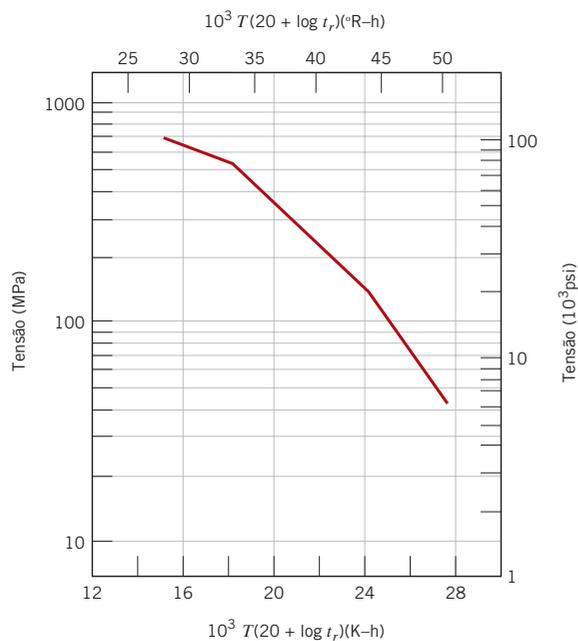


Figura 8.33 Gráfico do logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para uma liga S-590.

(De F. R. Larson e J. Miller, *Trans. ASME*, **74**, 765, 1952. Reimpressa com permissão da ASME.)

Como Eu Resolvo
Problemas Usando o
Gráfico da Tensão em
Função do Parâmetro
de Larson-Miller?

O parâmetro de Larson-Miller em termos da temperatura e do tempo de vida útil até a ruptura

$$m = T(C + \log t_r) \quad (8.27)$$

em que C é uma constante (geralmente da ordem de 20), para T em Kelvin e o tempo de vida até a ruptura t_r em horas. O tempo de vida até a ruptura de um dado material, em algum nível de tensão específico, irá variar com a temperatura tal que esse parâmetro, C , permanece constante. Alternativamente, os dados podem ser traçados como o logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller, como ilustrado na Figura 8.33. A utilização dessa técnica está demonstrada no exemplo de projeto a seguir.

EXEMPLO DE PROJETO 18.2

Especificação de Material para um Tanque Esférico Pressurizado

Considerando os dados de Larson-Miller para a liga S-590 que estão mostrados na Figura 8.33, estime o tempo de vida até a ruptura para um componente submetido a uma tensão de 140 MPa (20.000 psi) a $800^{\circ}C$ (1073 K).

Solução

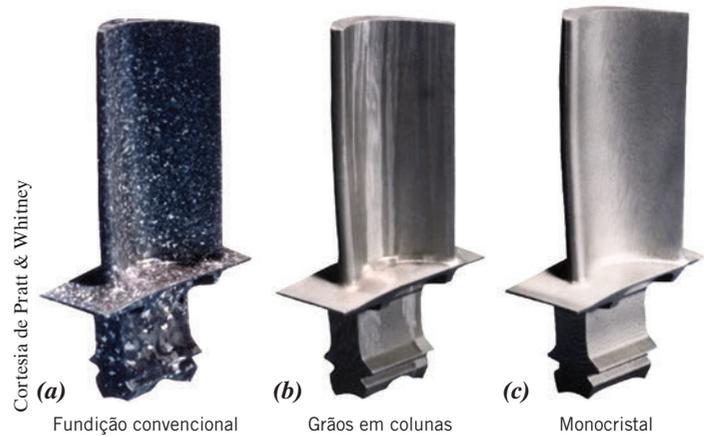
Com base na Figura 8.33, para 140 MPa (20.000 psi), o valor do parâmetro de Larson-Miller é de $24,0 \times 10^3$, para T em K e t_r em h; portanto,

$$\begin{aligned} 24,0 \times 10^3 &= T(20 + \log t_r) \\ &= 1073(20 + \log t_r) \end{aligned}$$

e, resolvendo para o tempo até a ruptura, obtemos

$$\begin{aligned} 22,37 &= 20 + \log t_r \\ t_r &= 233 \text{ h (9,7 dias)} \end{aligned}$$

Figura 8.34 (a) Palleta de turbina policristalina produzida pela técnica de fundição convencional. A resistência à fluência em altas temperaturas é melhorada em função da estrutura colunar e orientada dos grãos (b) produzida por uma técnica sofisticada de solidificação direcional. A resistência à fluência é aumentada ainda mais quando são usadas palletas monocristalinas (c).



8.15 LIGAS PARA USO EM ALTAS TEMPERATURAS

Diversos fatores afetam as características de fluência dos metais. Esses fatores incluem a temperatura de fusão, o módulo de elasticidade e o tamanho de grão. Em geral, quanto maior a temperatura de fusão, maior o módulo de elasticidade; quanto maior o tamanho de grão, melhor a resistência do material à fluência. Em relação ao tamanho de grão, os grãos menores permitem maior escorregamento dos contornos de grão, o que resulta em maiores taxas de fluência. Esse efeito pode ser contrastado com a influência do tamanho de grão sobre o comportamento mecânico em baixas temperaturas [isto é, o aumento tanto da resistência (Seção 7.8) quanto da tenacidade (Seção 8.6)].

Os aços inoxidáveis (Seção 11.2) e as superligas (Seção 11.3) são especialmente resistentes à fluência e são comumente empregados em aplicações que envolvem a operação sob altas temperaturas. A resistência à fluência das superligas é aumentada pela formação de solução sólida e também pela formação de fases precipitadas. Além disso, técnicas de processamento avançadas têm sido utilizadas; uma dessas técnicas é a solidificação direcional, que produz grãos altamente alongados ou componentes monocristalinos (Figura 8.34).

RESUMO

Introdução

- As três causas usuais de uma falha são
 - Seleção e processamento incorreto dos materiais
 - Projeto inadequado dos componentes
 - Mau uso dos componentes

Fundamentos da Fratura

- A fratura, em resposta a uma carga de tração e em temperaturas relativamente baixas, pode ocorrer de modo dúctil e frágil.
- A fratura dúctil é normalmente preferível, pois
 - Podem ser tomadas medidas preventivas, uma vez que evidências de deformação plástica indicam que a fratura é iminente.
 - É necessário mais energia para induzir fratura dúctil que fratura frágil.
- As trincas nos materiais dúcteis são ditas *estáveis* (isto é, resistem ao crescimento sem um aumento na tensão aplicada).
- Nos materiais frágeis, as trincas são *instáveis* — isto é, a propagação de uma trinca, uma vez iniciada, continua espontaneamente sem aumento no nível de tensão.

Fratura Dúctil

- Nos metais dúcteis, é possível haver dois perfis de fratura por tração:
 - O empescoçamento até uma fratura pontual quando a ductilidade é elevada (Figura 8.1a)
 - Apenas um empescoçamento moderado, com perfil de fratura do tipo taça e cone (Figura 8.1b), quando o material é menos dúctil.

Fratura Frágil

- Nas *fraturas frágeis*, a superfície de fratura é relativamente plana e perpendicular à direção da carga de tração aplicada (Figura 8.1c).
- Nos materiais policristalinos frágeis, a propagação das trincas pode seguir uma trajetória *transgranular* (através dos grãos) ou *intergranular* (entre os grãos).

Princípios da Mecânica da Fratura

- A discrepância significativa entre a resistência à fratura real e a resistência teórica dos materiais frágeis é explicada pela existência de pequenos defeitos, os quais são capazes de amplificar em sua vizinhança uma tensão de tração aplicada, levando, ao final, à formação de uma trinca. A fratura tem seu início quando a resistência coesiva teórica é excedida na extremidade de um desses defeitos.
- A tensão máxima que pode existir na extremidade de uma trinca (orientada como na Figura 8.8a) depende do comprimento da trinca e do raio da sua extremidade, assim como da tensão de tração aplicada, de acordo com a Equação 8.1.
- Os cantos vivos também podem atuar como pontos de concentração de tensões e devem ser evitados quando se projetam estruturas que estejam submetidas a tensões.
- Existem três diferentes modos de deslocamento de trincas (Figura 8.10): abertura (tração), cisalhamento e rasgamento.
- Uma condição de deformação plana é encontrada quando a espessura da amostra é muito maior que o comprimento da trinca — isto é, quando não existe nenhum componente de deformação perpendicular às faces da amostra.
- A tenacidade à fratura de um material é um indicativo da sua resistência a uma fratura frágil quando uma trinca está presente. Para a situação de deformação plana (e aplicação de carga no modo I), ela depende da tensão aplicada, do comprimento da trinca e do parâmetro de escala adimensional Y , como representado na Equação 8.5.
- K_{Ic} é o parâmetro normalmente citado para fins de projeto; seu valor é relativamente grande para os materiais dúcteis (e pequeno para os frágeis) e é uma função da microestrutura, da taxa de deformação e da temperatura.
- Em relação a projetar para que não haja a possibilidade de uma fratura, devem ser levados em consideração o material (sua tenacidade à fratura), o nível de tensão e o limite de detecção do tamanho do defeito.

Ensaio de Tenacidade à Fratura

- Três fatores que podem fazer com que um metal apresente uma transição dúctil-frágil são a exposição a tensões sob temperaturas relativamente baixas, taxas de deformação elevadas e a presença de um entalhe afilado.
- Qualitativamente, o comportamento à fratura dos materiais pode ser determinado usando as técnicas de ensaio por impacto Charpy e Izod (Figura 8.12).
- Com base na dependência da energia de impacto medida em relação à temperatura (ou na aparência da superfície de fratura), é possível afirmar se um material apresenta ou não transição dúctil-frágil e a faixa de temperaturas na qual ocorre essa transição.
- Aços de baixa resistência tipificam esse comportamento dúctil-frágil e, para aplicações estruturais, eles devem ser usados em temperaturas acima dessa faixa de transição. Adicionalmente, os metais CFC de baixa resistência, a maioria dos metais HC e os materiais de alta resistência não apresentam essa transição dúctil-frágil.
- Para os aços de baixa resistência, a temperatura da transição dúctil-frágil pode ser reduzida pela diminuição no tamanho de grão e pela redução no teor de carbono.

Fadiga

- Fadiga é um tipo comum de falha catastrófica em que o nível da tensão aplicada oscila ao longo do tempo; ela ocorre quando o nível máximo de tensão pode ser consideravelmente menor que o limite de resistência à tração ou o limite de escoamento estáticos.

Tensões Cíclicas

- As tensões variáveis são classificadas em três tipos genéricos do ciclo da tensão em função do tempo: alternado, repetido e aleatório (Figura 8.17). Os tipos alternado e repetido são caracterizados em termos da tensão média, da faixa de tensões e da amplitude de tensão.

A Curva S-N

- Os dados dos ensaios são traçados como tensão (normalmente a amplitude de tensão) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha.
- Para muitos metais e ligas, a tensão diminui continuamente com o aumento do número de ciclos até a falha; a resistência à fadiga e a vida em fadiga são os parâmetros aplicados para caracterizar o comportamento em fadiga desses materiais (Figura 8.19b).
- Para outros metais (por exemplo, ligas ferrosas e de titânio), em um dado ponto, a tensão deixa de diminuir e torna-se independente do número de ciclos; o comportamento à fadiga desses materiais é expresso em termos do limite de resistência à fadiga (Figura 8.19a).

Iniciação e Propagação de Trincas

- As trincas de fadiga normalmente são nucleadas na superfície de um componente em algum ponto de concentração de tensões.
- Dois aspectos característicos da superfície de fadiga são as marcas de praia e as estrias.

As marcas de praia formam-se em componentes que sofrem interrupções na aplicação da tensão; normalmente, elas podem ser observadas a olho nu.

As estrias de fadiga possuem dimensões microscópicas e considera-se que cada uma delas representa a distância de avanço da extremidade da trinca em um único ciclo de aplicação de carga.

Fatores que Afetam a Vida em Fadiga

- Medidas que podem ser tomadas para estender a vida em fadiga incluem o seguinte:
 - Redução no nível da tensão média
 - Eliminação de descontinuidades superficiais bruscas
 - Melhoria do acabamento da superfície por meio de polimento
 - Imposição de tensões residuais de compressão na superfície por jateamento
 - Endurecimento da camada superficial por meio de um processo de carbonetação ou nitretação.

Efeitos do Ambiente

- Tensões térmicas podem ser induzidas em componentes que são expostos a flutuações elevadas de temperatura e quando a expansão e/ou contração térmica é restringida; a fadiga sob essas condições é denominada *fadiga térmica*.
- A presença de um ambiente quimicamente ativo pode levar a uma redução na vida em fadiga por causa da fadiga associada à corrosão. Medidas que podem ser tomadas para prevenir esse tipo de fadiga incluem o seguinte:
 - Aplicação de um revestimento de superfície
 - Utilização de um material mais resistente à corrosão
 - Redução da corrosividade do ambiente
 - Redução do nível da tensão de tração aplicada
 - Imposição de tensões residuais de compressão na superfície da amostra

Comportamento Geral em Fluência

- A deformação plástica dependente do tempo de metais submetidos a uma carga (ou tensão) constante e em temperaturas superiores a aproximadamente $0,4T_f$ é denominada *fluência*.
- Uma curva típica de fluência (deformação em função do tempo) exibirá normalmente três regiões distintas (Figura 8.29): transiente (ou primária), estacionária (ou secundária), e terciária.
- Importantes parâmetros de projeto disponíveis a partir de um gráfico desse tipo incluem a taxa de fluência estacionária (a inclinação da curva na região linear) e o tempo de vida até a ruptura (Figura 8.29).

Efeitos da Tensão e da Temperatura

- Tanto a temperatura quanto o nível da tensão aplicada influenciam o comportamento da fluência. O aumento de qualquer um desses parâmetros produz os seguintes efeitos:
 - Um aumento na deformação instantânea inicial
 - Um aumento na taxa de fluência estacionária
 - Uma diminuição no tempo de vida até a ruptura
- Foi apresentada uma expressão analítica que relaciona $\dot{\epsilon}$, tanto com a temperatura quanto com a tensão — veja a Equação 8.25.

Métodos de Extrapolação de Dados

- A extrapolação de dados dos ensaios de fluência para temperaturas mais baixas e tempos de duração mais longos é possível com o uso de um gráfico do logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para a liga em questão (Figura 8.33).

Ligas para Uso em Altas Temperaturas

- As ligas metálicas especialmente resistentes à fluência possuem módulos de elasticidade e temperaturas de fusão elevados; essas ligas incluem as superligas, os aços inoxidáveis e os metais refratários. Várias técnicas de processamento são empregadas para melhorar as propriedades de fluência desses materiais.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
8.1	$\sigma_m = 2\sigma_0 \left(\frac{a}{\rho_t} \right)^{1/2}$	Tensão máxima na extremidade de uma trinca com forma elíptica	237
8.4	$K_c = Y\sigma_c \sqrt{\pi a}$	Tenacidade à fratura	238
8.5	$K_{Ic} = Y\sigma \sqrt{\pi a}$	Tenacidade à fratura em deformação plana	239
8.6	$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}}$	Tensão de projeto (ou crítica)	240

Coninua

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
8.7	$a_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y} \right)^2$	Tamanho máximo admissível para um defeito	241
8.14	$\sigma_m = \frac{\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{mín}}}{2}$	Tensão média (ensaios de fadiga)	249
8.15	$\sigma_i = \sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}$	Faixa ou intervalo de tensões (ensaios de fadiga)	249
8.16	$\sigma_a = \frac{\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}}{2}$	Amplitude de tensão (ensaios de fadiga)	249
8.17	$R = \frac{\sigma_{\text{mín}}}{\sigma_{\text{máx}}}$	Razão de tensões (ensaios de fadiga)	249
8.23	$\sigma = \alpha_l E \Delta T$	Tensão térmica	258
8.24	$\dot{\epsilon}_r = K_1 \sigma^n$	Taxa de fluência estacionária (temperatura constante)	260
8.25	$\dot{\epsilon}_r = K_2 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$	Taxa de fluência estacionária	261
8.27	$m = T(C + \log t_r)$	Parâmetro de Larson-Miller	263

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
a	Comprimento de uma trinca superficial
C	Constante da fluência; em geral possui valor de aproximadamente 20 (para T em K e t_r em hora)
E	Módulo de elasticidade
K_1, K_2, n	Constantes da fluência que são independentes da tensão e da temperatura
Q_f	Energia de ativação para a fluência
R	Constante dos gases (8,31 J/mol · K)
T	Temperatura absoluta
ΔT	Diferença ou variação na temperatura
t_r	Tempo de vida até a ruptura
Y	Parâmetro ou função adimensional
α_l	Coefficiente linear de expansão térmica
ρ_e	Raio da extremidade da trinca
σ	Tensão aplicada
σ_0	Tensão de tração aplicada
$\sigma_{\text{máx}}$	Tensão máxima (cíclica)
$\sigma_{\text{mín}}$	Tensão mínima (cíclica)

Termos e Conceitos Importantes

concentrador de tensões	fadiga térmica	resistência à fadiga
deformação plana	fluência	tenacidade à fratura
endurecimento da camada superficial	fratura dúctil	tenacidade à fratura em deformação plana
energia de impacto	fratura frágil	transição dúctil-frágil
ensaio Charpy	fratura intergranular	vida em fadiga
ensaio Izod	fratura transgranular	
fadiga	limite de resistência à fadiga	
fadiga associada à corrosão	mecânica da fratura	

REFERÊNCIAS

- ASM Handbook, Vol. 11, *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- ASM Handbook, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.
- ASM Handbook, Vol. 19, *Fatigue and Fracture*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Creep and Stress–Rupture Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
- Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Fatigue Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.
- Brooks, C. R., and A. Choudhury, *Failure Analysis of Engineering Materials*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- Colangelo, V. J., and F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition, Wiley, New York, 1987.
- Collins, J. A., *Failure of Materials in Mechanical Design*, 2nd edition, Wiley, New York, 1993.
- Dennies, D. P., *How to Organize and Run a Failure Investigation*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986.
- Esaklul, K. A., *Handbook of Case Histories in Failure Analysis*, ASM International, Materials Park, OH, 1992 and 1993. In two volumes.
- Hertzberg, R. W., R. P. Vinci, and J. L. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 5th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2013.
- Liu, A. F., *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- McEvily, A. J., *Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention*, Wiley, New York, 2002.
- Stevens, R. I., A. Fatemi, R. R. Stevens, and H. O. Fuchs, *Metal Fatigue in Engineering*, 2nd edition, Wiley, New York, 2000.
- Wulpi, D. J., *Understanding How Components Fail*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1999.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Princípios da Mecânica da Fratura

- 8.1** Qual é a magnitude da tensão máxima existente na extremidade de uma trinca interna que possui um raio de curvatura de $1,9 \times 10^{-4}$ mm ($7,5 \times 10^{-6}$ in) e um comprimento de trinca de $3,8 \times 10^{-2}$ mm ($1,5 \times 10^{-3}$ in) quando uma tensão de tração de 140 MPa (20.000 psi) é aplicada?
- 8.2** Estime a resistência à fratura teórica de um material frágil quando se sabe que a fratura ocorre pela propagação de uma trinca superficial de forma elíptica com comprimento de 0,5 mm (0,02 in) e raio de curvatura de 5×10^{-3} mm (2×10^{-4} in), quando é aplicada uma tensão de 1035 MPa (150.000 psi).
- 8.3** Usando os dados na Tabela 12.5, calcule a tensão crítica necessária para a propagação de uma trinca interna com comprimento de 0,40 mm, se a energia específica de superfície para um óxido de alumínio é de $0,90 \text{ J/m}^2$.
- 8.4** Um componente em MgO não deve falhar quando for aplicada uma tensão de tração de 13,5 MPa (1960 psi). Determine o comprimento máximo admissível para uma trinca superficial se a energia de superfície do MgO é de $1,0 \text{ J/m}^2$. Utilize os dados na Tabela 12.5.
- 8.5** Um corpo de provas de aço 4340 com uma tenacidade à fratura em deformação plana de $54,8 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ ($50 \text{ ksi} \sqrt{\text{in}}$) está exposto a uma tensão de 1030 MPa (150.000 psi). Esse corpo de provas sofrerá fratura, sabendo-se que a maior trinca superficial existente possui o comprimento de 0,5 mm (0,02 in)? Por que sim, ou por que não? Considere que o valor do parâmetro Y seja 1,0.
- 8.6** Um componente de uma aeronave é fabricado a partir de uma liga de alumínio que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de $40 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ (ou $36,4 \text{ ksi} \sqrt{\text{in}}$). Foi determinado que a fratura ocorre sob uma tensão de 300 MPa (43.500 psi), quando o comprimento máximo (ou crítico) de uma trinca interna é de 4,0 mm (0,16 in). Para esse mesmo componente e para essa mesma liga, ocorrerá fratura sob um nível de tensão de 260 MPa (38.000 psi), quando o comprimento máximo de uma trinca interna for de 6,0 mm (0,24 in)? Por que sim ou por que não?
- 8.7** Suponha que um componente da asa de um avião seja fabricado com base em uma liga de alumínio com uma tenacidade à fratura em deformação plana de $26,0 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ (ou $23,7 \text{ ksi} \sqrt{\text{in}}$). Foi determinado que a fratura ocorre em uma tensão de 112 MPa (16.240 psi) quando o comprimento máximo de uma trinca interna é de 8,6 mm (0,34 in). Para esse mesmo componente e essa mesma liga, calcule o nível de tensão no qual a fratura ocorrerá para um comprimento crítico de trinca interna de 6,0 mm (0,24 in).
- 8.8** Um componente estrutural é fabricado a partir de uma liga que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de $62 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$. Foi considerado que esse componente falha sob uma tensão de 250 MPa quando o comprimento máximo de uma trinca superficial é de 1,6 mm. Qual é o comprimento máximo permissível para uma trinca superficial (em mm) sem a ocorrência de uma fratura para esse mesmo componente quando exposto a uma tensão de 250 MPa e quando o componente for feito a partir de outra liga com uma tenacidade à fratura em deformação plana de $51 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$?
- 8.9** Uma grande chapa é fabricada em aço, que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de $82,4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ ($75,0 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$). Se, durante seu uso em serviço, a chapa fica exposta a uma tensão de tração de 345 MPa (50.000 psi), determine o comprimento mínimo de uma trinca superficial que levará à fratura. Assuma um valor de 1,0 para Y .
- 8.10** Calcule o comprimento máximo admissível para uma trinca interna em um componente feito de uma liga de titânio Ti-6Al-4V (Tabela 8.1) que está submetido a uma tensão equivalente à metade do seu limite de escoamento. Admita que o valor de Y seja de 1,50.
- 8.11** Um componente estrutural na forma de uma chapa com grande largura deve ser fabricado em aço que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de

98,9 MPa \sqrt{m} (90 ksi \sqrt{in}) e um limite de escoamento de 860 MPa (125.000 psi). O limite de resolução do tamanho de defeito do aparelho de detecção de defeitos é de 3,0 mm (0,12 in). Se a tensão de projeto é de metade do limite de escoamento e se o valor de Y é de 1,0, determine se um defeito crítico para essa chapa está ou não sujeito a detecção.

- 8.12** Após consultar outras referências, escreva um relatório sucinto sobre uma ou duas técnicas de ensaios não destrutivos usadas para detectar e medir defeitos internos e/ou superficiais em ligas metálicas.

Ensaio de Tenacidade à Fratura

- 8.13** Encontram-se tabulados a seguir os dados coletados a partir de diversos ensaios de impacto Charpy em uma liga de aço 4340 revenida.

Temperatura (°C)	Energia de Impacto (J)
0	105
-25	104
-50	103
-75	97
-100	63
-113	40
-125	34
-150	28
-175	25
-200	24

(a) Trace os dados na forma da energia de impacto em função da temperatura.

(b) Determine a temperatura de transição dúctil-frágil como a temperatura correspondente à média entre as energias de impacto máxima e mínima.

(c) Determine a temperatura de transição dúctil-frágil como a temperatura na qual a energia de impacto é de 50 J.

- 8.14** Encontram-se tabulados, a seguir, os dados coletados a partir de diversos ensaios de impacto Charpy em um aço comercial com baixo teor de carbono.

Temperatura (°C)	Energia de Impacto (J)
50	76
40	76
30	71
20	58
10	38
0	23
-10	14
-20	9
-30	5
-40	1,5

(a) Trace os dados na forma da energia de impacto em função da temperatura.

(b) Determine a temperatura de transição dúctil-frágil como a temperatura correspondente à média entre as energias de impacto máxima e mínima.

(c) Determine a temperatura de transição dúctil-frágil como a temperatura na qual a energia de impacto é de 20 J.

- 8.15** Qual é o teor máximo de carbono, possível para um aço-carbono comum que deve possuir uma energia de impacto de pelo menos 200 J a -50°C ?

Tensões Cíclicas

A Curva S-N

- 8.16** Um ensaio de fadiga foi conduzido de tal modo que a tensão média foi de 70 MPa (10.000 psi) e a amplitude de tensão foi de 210 MPa (30.000 psi).

(a) Calcule os níveis de tensão máximo e mínimo.

(b) Calcule a razão entre as tensões.

(c) Calcule a magnitude do intervalo de tensões.

- 8.17** Uma barra cilíndrica em ferro fundido dúctil é submetida a ensaios giratórios com dobramento e alternados; os resultados dos ensaios (isto é, o comportamento $S-N$) estão mostrados na Figura 8.20. Se o diâmetro da barra é de 9,5 mm, determine a carga cíclica máxima que pode ser aplicada para assegurar que não irá ocorrer uma falha por fadiga. Assuma um fator de segurança de 2,25 e que a distância entre os pontos de suporte da carga seja de 55,5 mm.

- 8.18** Uma barra cilíndrica em aço 4340 é submetida a ciclos de tensão giratórios com dobramento alternados, cujos resultados do ensaio estão apresentados na Figura 8.20. Se a carga máxima aplicada é de 5.000 N, calcule o diâmetro mínimo permissível para a barra para assegurar que não irá ocorrer uma falha por fadiga. Considere um fator de segurança de 2,25 e que a distância entre os pontos de suporte da carga seja de 55,5 mm.

- 8.19** Uma barra cilíndrica em liga de alumínio 2014-T6 é submetida a um ciclo de tensões de tração e de compressão ao longo do seu eixo; os resultados desses testes estão mostrados na Figura 8.20. Se o diâmetro da barra é de 12,0 mm, calcule a amplitude de carga máxima permissível (em N) para assegurar que não ocorrerá uma falha por fadiga em 10^7 ciclos. Assuma um fator de segurança de 3,0, que os dados na Figura 8.20 foram tomados a partir de ensaios alternados axiais de tração e de compressão, e que T seja a amplitude da tensão.

- 8.20** Uma barra cilíndrica com 6,7 mm de diâmetro, fabricada a partir de uma liga de latão 70Cu-30Zn, é submetida a um ciclo de aplicação de cargas giratórias com dobramento; os resultados dos ensaios (na forma do comportamento $S-N$) estão mostrados na Figura 8.20. Se as cargas máxima e mínima são de +120 N e -120 N, respectivamente, determine a sua vida em fadiga. Considere que a distância de separação entre os pontos de suporte da carga seja de 67,5 mm.

- 8.21** Uma barra cilíndrica com 14,7 mm de diâmetro, fabricada a partir de uma liga de titânio Ti-5Al-2,5Sn (Figura 8.20), é submetida a um ciclo de aplicação de cargas repetidas de tração e de compressão ao longo do seu eixo. Calcule as cargas máxima e mínima que deverão ser aplicadas para produzir uma vida em fadiga de $1,0 \times 10^6$ ciclos. Assuma que os dados na Figura 8.20 tenham sido tomados a partir de ensaios com cargas axiais repetidas de tração e de compressão, que a tensão indicada no eixo vertical seja a amplitude de tensão, e que os dados tenham sido obtidos para uma tensão média de 50 MPa.

8.22 Os dados de fadiga para um latão são fornecidos a seguir.

Amplitude de Tensão (MPa)	Ciclos até a Falha
170	$3,7 \times 10^4$
148	$1,0 \times 10^5$
130	$3,0 \times 10^5$
114	$1,0 \times 10^6$
92	$1,0 \times 10^7$
80	$1,0 \times 10^8$
74	$1,0 \times 10^9$

(a) Trace um gráfico $S-N$ (amplitude de tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a falha) usando esses dados.

(b) Determine a resistência à fadiga a 4×10^6 ciclos.

(c) Determine a vida em fadiga para 120 MPa.

8.23 Suponha que os dados de fadiga para o latão no Problema 8.22 tenham sido obtidos a partir de ensaios giratórios com dobramento e que um eixo feito dessa liga deva ser usado como um eixo de automóvel que gira a uma velocidade de rotação média de 1800 revoluções por minuto. Determine a amplitude de tensão máxima de torção que é possível para cada uma das seguintes vidas do eixo:

(a) 1 ano

(b) 1 mês

(c) 1 dia

(d) 1 hora

8.24 Os dados de fadiga para um aço estão fornecidos a seguir.

Amplitude de Tensão [MPa (ksi)]	Ciclos até a Falha
470 (68,0)	10^4
440 (63,4)	3×10^4
390 (56,2)	10^5
350 (51,0)	3×10^5
310 (45,3)	10^6
290 (42,2)	3×10^6
290 (42,2)	10^7
290 (42,2)	10^8

(a) Trace um gráfico $S-N$ (amplitude da tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a falha) usando esses dados.

(b) Qual é o limite de resistência à fadiga dessa liga?

(c) Determine as vidas em fadiga para as amplitudes de tensão de 415 MPa (60.000 psi) e 275 MPa (40.000 psi).

(d) Estime as resistências à fadiga a 2×10^4 e 6×10^5 ciclos.

8.25 Suponha que os dados de fadiga para o aço no Problema 8.24 tenham sido obtidos a partir de ensaios giratórios com dobramento e que uma barra dessa liga deva ser utilizada em um eixo de automóvel que gira a uma velocidade de rotação média de 600 rpm. Determine as vidas máximas admissíveis para uma direção contínua para os seguintes níveis de tensão:

(a) 450 MPa (65.000 psi)

(b) 380 MPa (55.000 psi)

(c) 310 MPa (45.000 psi)

(d) 275 MPa (40.000 psi)

8.26 Três corpos de provas de fadiga idênticos (identificados como A, B e C) são fabricados a partir de uma liga não ferrosa. Cada um é submetido a um dos ciclos de tensão máxima-mínima listados na tabela a seguir; a frequência é a mesma em todos os três ensaios.

Corpo de Provas	σ_{\max} (MPa)	σ_{\min} (MPa)
A	+450	-150
B	+300	-300
C	+500	-200

(a) Classifique em ordem decrescente (da mais longa para a mais curta) as vidas em fadiga desses três corpos de provas.

(b) Agora justifique essa classificação usando um gráfico $S-N$ esquemático.

8.27 Cite cinco fatores que podem levar à dispersão em dados da vida em fadiga.

Iniciação e Propagação de Trincas

Fatores que Afetam a Vida em Fadiga

8.28 Explique sucintamente a diferença entre as estrias de fadiga e as marcas de praia em termos (a) do tamanho e (b) da origem.

8.29 Liste quatro medidas que podem ser tomadas para aumentar a resistência à fadiga de uma liga metálica.

Comportamento Geral em Fluência

8.30 Determine a temperatura aproximada na qual a deformação por fluência se torna uma consideração importante para cada um dos seguintes metais: estanho, molibdênio, ferro, ouro, zinco e cromo.

8.31 Os seguintes dados de fluência foram obtidos para uma liga de alumínio a 480°C (900°F) sob uma tensão constante de 2,75 MPa (400 psi). Trace um gráfico mostrando os dados em termos da deformação em função do tempo e, então, determine a taxa de fluência estacionária ou taxa de fluência mínima. *Observação:* A deformação inicial e instantânea não está incluída.

Tempo (min)	Deformação	Tempo (min)	Deformação
0	0,00	18	0,82
2	0,22	20	0,88
4	0,34	22	0,95
6	0,41	24	1,03
8	0,48	26	1,12
10	0,55	28	1,22
12	0,62	30	1,36
14	0,68	32	1,53
16	0,75	34	1,77

Efeitos da Tensão e da Temperatura

8.32 Um corpo de provas com 975 mm (38,4 in) de comprimento feito em uma liga S-590 (Figura 8.32) deve ser exposto a uma tensão de tração de 300 MPa (43.500 psi), a 730°C (1350°F). Determine seu alongamento após 4 horas. Assuma que o valor total do alongamento instantâneo mais o alongamento da fluência primária seja de 2,5 mm (0,10 in).

8.33 Qual é a carga de tração necessária para produzir um alongamento total de 52,7 mm (2,07 in) após 1.150 horas a 650°C (1200°F) para um corpo de provas cilíndrico da liga S-590 (Figura 8.32), originalmente com 14,5 mm (0,57 in) de diâmetro e 400 mm (15,7 in) de comprimento? Assuma que a soma dos alongamentos instantâneo e da fluência primária seja de 4,3 mm (0,17 in).

8.34 Um componente cilíndrico com 50 mm de comprimento, construído a partir de uma liga S-590 (Figura 8.32), deve ser exposto a uma carga de tração de 70.000 N. Qual é o diâmetro mínimo exigido para que ele não apresente um alongamento superior a 8,2 mm após uma exposição durante 1.500 horas a 650°C? Considere que a soma dos alongamentos instantâneo e da fluência primária como de 0,6 mm.

8.35 Um corpo de provas cilíndrico com 13,2 mm de diâmetro, de uma liga S-590, deve ser exposto a uma carga de tração de 27.000 N. Em aproximadamente qual temperatura a fluência estacionária será de 10^{-3} h^{-1} ?

8.36 Se um componente fabricado da liga S-590 (Figura 8.31) deve ser exposto a uma tensão de tração de 100 MPa (14.500 psi) a 815°C (1500°F), estime seu tempo de vida até a ruptura.

8.37 Um componente cilíndrico construído a partir de uma liga S-590 (Figura 8.31) possui um diâmetro de 14,5 mm (0,57 in). Determine a carga máxima que pode ser aplicada para que esse componente sobreviva 10 horas a 925°C (1700°F).

8.38 Um componente cilíndrico construído a partir de uma liga S-590 (Figura 8.31) deve ser exposto a uma carga de tração de 20.000 N. Qual é o diâmetro mínimo necessário para que ele possua um tempo de vida, até a ruptura, de pelo menos 100 horas a 925°C?

8.39 A partir da Equação 8.24, se o logaritmo de $\dot{\epsilon}_r$ for traçado em função do logaritmo de σ , o resultado deverá ser então uma linha reta, cuja inclinação equivale ao expoente de tensão n . Considerando a Figura 8.32, determine o valor de n para a liga S-590 a 925°C e para os segmentos de linha reta iniciais (isto é, para temperaturas mais baixas) nas temperaturas de 650°C, 730°C e 815°C.

8.40 (a) Estime a energia de ativação para a fluência (isto é, Q_f na Equação 8.25) para a liga S-590 que apresenta o comportamento de fluência estacionária mostrado na Figura 8.32. Use os dados obtidos sob um nível de tensão de 300 MPa (43.500 psi) e nas temperaturas de 650°C e 730°C. Assuma que o expoente de tensão n seja independente da temperatura.

(b) Estime $\dot{\epsilon}_r$ para 600°C (873 K) e 300 MPa.

8.41 Na tabela a seguir são fornecidos os dados da taxa de fluência estacionária para uma liga de níquel a 538°C (811 K):

$\dot{\epsilon}_r \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$\sigma \text{ (MPa)}$
10^{-7}	22,0
10^{-6}	36,1

Calcule a tensão na qual a fluência estacionária é de 10^{-5} h^{-1} (também a 538°C).

8.42 Na tabela a seguir são fornecidos os dados da taxa de fluência estacionária para uma dada liga à temperatura de 200°C (473 K):

$\dot{\epsilon}_r \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$\sigma \text{ [MPa (psi)]}$
$2,5 \times 10^{-3}$	55 (8000)
$2,4 \times 10^{-2}$	69 (10.000)

Se a energia de ativação para a fluência é de 140.000 J/mol, calcule a taxa de fluência estacionária a uma temperatura de 250°C (523 K) e um nível de tensão de 48 MPa (7000 psi).

8.43 Os dados obtidos para a fluência estacionária de um ferro sob um nível de tensão de 140 MPa (20.000 psi) são os seguintes:

$\dot{\epsilon}_r \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$T \text{ (K)}$
$6,6 \times 10^{-4}$	1090
$8,8 \times 10^{-2}$	1200

Se o valor do expoente de tensão n para essa liga vale 8,5, calcule a taxa de fluência estacionária a 1300 K e sob um nível de tensão de 83 MPa (12.000 psi).

8.44 (a) Usando a Figura 8.31, calcule a vida, até a ruptura, de uma liga S-590 que está exposta a uma tensão de tração de 400 MPa a 815°C.

(b) Compare esse valor ao determinado a partir do gráfico de Larson-Miller na Figura 8.33, que é para essa mesma liga S-590.

Ligas para Uso em Altas Temperaturas

8.45 Cite três técnicas metalúrgicas/de processamento empregadas para melhorar a resistência à fluência de ligas metálicas.

Problemas com Planilha Eletrônica

8.1PE Tendo em vista um conjunto de dados para a amplitude de tensão de fadiga e o número de ciclos até a falha, desenvolva uma planilha eletrônica que permitirá ao usuário gerar um gráfico de T em função do log N .

8.2PE Com base em um conjunto de dados para a deformação de fluência e o tempo, desenvolva uma planilha eletrônica que permitirá ao usuário gerar um gráfico da deformação em função do tempo e , então, calcular a taxa de fluência estacionária.

PROBLEMAS DE PROJETO

8.P1 Cada aluno (ou grupo de alunos) deve obter um objeto/estrutura/componente que tenha falhado, e que pode vir da sua casa, de uma oficina mecânica de automóveis, de uma oficina de usinagem, e assim por diante. Conduza uma investigação para determinar a causa e o tipo de falha (isto é, fratura simples, fadiga, fluência). Além disso, proponha medidas para prevenir futuros incidentes com esse tipo de falha. Finalmente, apresente um relatório que aborde essas questões.

Princípios da Mecânica da Fratura

8.P2 (a) Para o tanque esférico de paredes finas que foi discutido no Exemplo de Projeto 8.1, com base no critério do tamanho crítico da trinca [conforme abordado no item (a)], classifique os seguintes polímeros em ordem decrescente do comprimento crítico da trinca: náilon 6,6 (50% de umidade relativa), policarbonato, poli(etileno tereftalato) e

poli(metil metacrilato). Comente a respeito da faixa de magnitudes dos valores calculados, usados para a classificação, em comparação com aqueles tabulados para as ligas metálicas na Tabela 8.3. Para esses cálculos, use os dados contidos nas Tabelas B.4 e B.5, no Apêndice B.

- (b) Agora, classifique esses mesmos quatro polímeros em relação à pressão máxima admissível de acordo com o critério de vazamento antes de romper, conforme descrito no item (b) do Exemplo de Projeto 8.1. Da mesma forma que anteriormente, comente sobre esses valores em comparação aos relacionados para as ligas metálicas na Tabela 8.4.

A Curva S-N de Fadiga

8.P3 Uma barra metálica cilíndrica deve ser submetida a um ciclo de tensões giratórias com dobramento e alternadas. Não deve ocorrer uma falha por fadiga até pelo menos 10^7 ciclos quando a carga máxima for de 250 N. Possíveis materiais para essa aplicação são as sete ligas que possuem os comportamentos S-N mostrados na Figura 8.20. Classifique essas ligas da mais barata para a mais cara para essa aplicação. Considere um fator de segurança de 2,0 e que a distância entre os pontos de suporte de carga seja de 80,0 mm (0,0800 m). Utilize os dados de custo encontrados no Apêndice C para as seguintes ligas:

Designação da liga (Figura 8.20)	Designação da liga (Dados de custo para uso – Apêndice C)
EQ21A-T6 Mg	Mg AZ31B (extrudado)
Latão 70Cu-30Zn	Liga C26000
2014-T6 Al	Liga 2024-T3
Ferro fundido dúctil	Ferros dúcteis (todas as classes)
Aço 1045	Chapa de aço 1040, laminada a frio
Aço 4340	Barra de aço 4340, normalizada
Titânio Ti-5Al-2,5Sn	Liga Ti-5Al-2,5Sn

Dados úteis também podem ser encontrados no Apêndice B.

Métodos de Extrapolação de Dados

- 8.P4** Um componente em ferro S-590 (Figura 8.33) deve possuir um tempo de vida até a ruptura por fluência de pelo menos 20 dias a 650°C (923 K). Calcule o nível máximo de tensão admissível.
- 8.P5** Considere um componente em ferro S-590 (Figura 8.33) que está submetido a uma tensão de 55 MPa (8000 psi). Em qual temperatura o seu tempo de vida, até a ruptura, será de 200 horas?
- 8.P6** Para um aço inoxidável 18-8 Mo (Figura 8.35), estime o tempo de vida até a ruptura para um componente que está sujeito a uma tensão de 100 MPa (14.500 psi) a 600°C (873 K).
- 8.P7** Considere um componente em aço inoxidável 18-8 Mo (Figura 8.35) que está exposto a uma temperatura de 650°C (923 K). Qual é o nível máximo de tensão admissível para um tempo de vida útil, até a ruptura, de 1 ano? E para 15 anos?

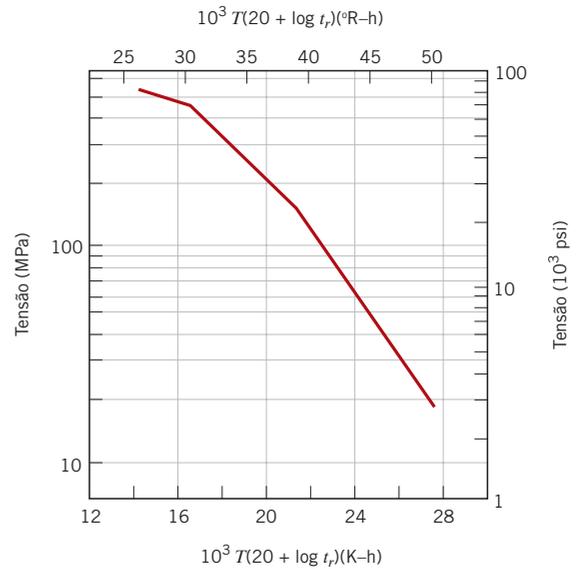


Figura 8.35 Logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para um aço inoxidável 18-8 Mo. (De F. R. Larson e J. Miller, *Trans. ASME*, **74**, 765, 1952. Reimpressa com permissão da ASME.)

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 8.1FE** O seguinte corpo de provas metálico foi testado em tração até a ruptura.



Qual tipo de metal experimentaria esse tipo de falha?

- (A) Muito dúctil (C) Frágil
(B) Indeterminado (D) Moderadamente dúctil

- 8.2FE** Qual tipo de fratura está associado à propagação intergranular de uma trinca?

- (A) Dúctil (C) Tanto dúctil como frágil
(B) Frágil (D) Nem dúctil nem frágil

- 8.3FE** Estime a resistência à fratura teórica (em MPa) de um material frágil, se é de conhecimento que a fratura ocorre pela propagação de uma trinca superficial com formato elíptico que possui 0,25 mm de comprimento e um raio de curvatura na extremidade da trinca de 0,004 mm, quando uma tensão de 1060 MPa é aplicada.

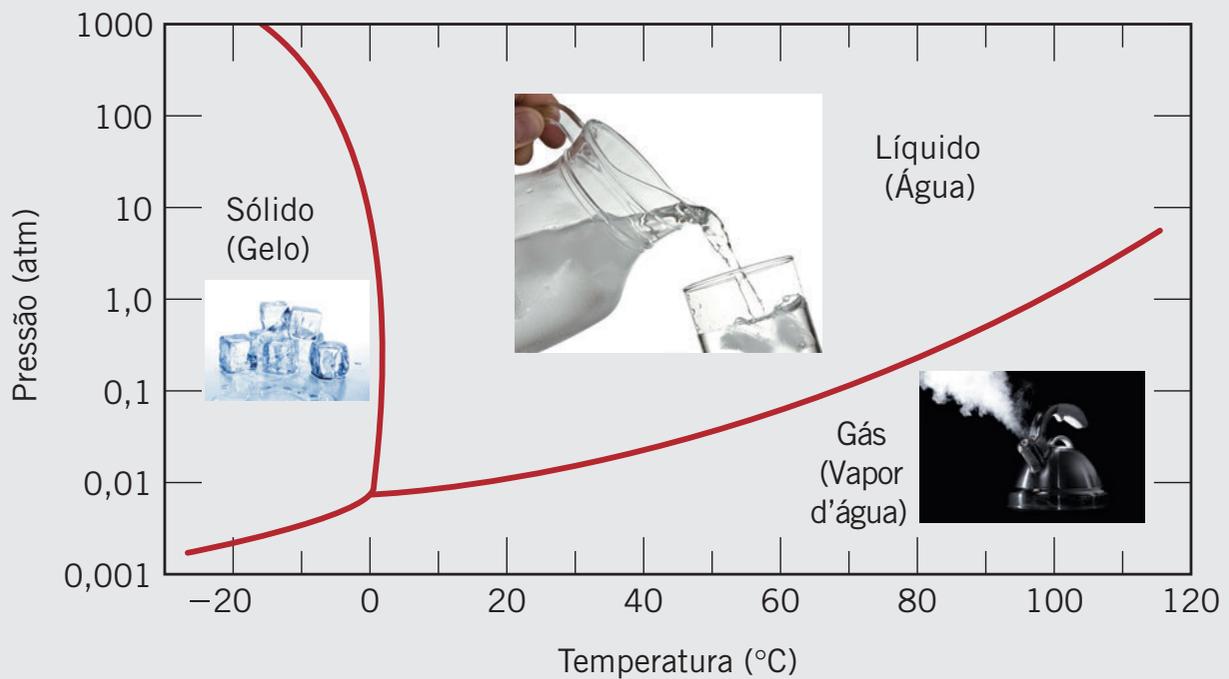
- (A) 16.760 MPa (C) 132.500 MPa
(B) 8.380 MPa (D) 364 MPa

- 8.4FE** Uma barra cilíndrica em aço 1045 (Figura 8.20) é submetida a um ciclo repetido de tensões de tração e de compressão ao longo do seu eixo. Se a amplitude de carga é de 23.000 N, calcule o diâmetro mínimo admissível para a barra (em mm) para assegurar que não irá ocorrer uma falha por fadiga. Considere um fator de segurança de 2,0.

- (A) 19,4 mm (C) 17,4 mm
(B) 9,72 mm (D) 13,7 mm

Capítulo 9 Diagramas de Fases

O gráfico abaixo é o diagrama de fases para a água pura. Os parâmetros no gráfico são a pressão externa (eixo vertical, em escala logarítmica) em função da temperatura. Em certo sentido, esse diagrama é um mapa em que são delimitadas as regiões para as três fases familiares – sólida (gelo), líquida (água) e gasosa (vapor). As três curvas representam as fronteiras entre as fases, as quais definem as regiões. Uma fotografia localizada em cada região mostra um exemplo da sua fase – cubos de gelo, água líquida sendo despejada em um copo, e vapor saindo de uma chaleira. (As fotografias, da esquerda para a direita: © AlexStar/iStockphoto, © Canbalci/iStockphoto, © Ijzendoorn/iStockphoto.)



© Achim Baqué/iStockphoto/

As três fases para o sistema H_2O estão mostradas nesta fotografia: gelo (o iceberg), água (o oceano ou mar), e vapor (as nuvens). Essas três fases não estão em equilíbrio umas com as outras.

POR QUE ESTUDAR *Diagramas de Fases?*

Uma das razões pelas quais o conhecimento e a compreensão dos diagramas de fases são importantes para o engenheiro está relacionada com o projeto e o controle dos procedimentos utilizados em tratamentos térmicos; algumas das propriedades dos materiais são funções de sua microestrutura e, consequentemente, de sua história térmica. Embora a maioria dos diagramas de fases represente estados e microestruturas

estáveis (ou em equilíbrio), eles são, ainda assim, úteis na compreensão do desenvolvimento e na preservação de estruturas fora de equilíbrio, assim como de suas respectivas propriedades. Ocorre, com frequência, de essas propriedades serem mais desejáveis que aquelas associadas ao estado de equilíbrio. Isso pode ser ilustrado convenientemente pelo fenômeno do endurecimento por precipitação (Seção 11.9).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. (a) Esboçar esquematicamente diagramas de fases iso-morfos e eutéticos simples.
(b) Nesses diagramas, identificar as diferentes regiões das fases.
(c) Identificar as curvas *liquidus*, *solidus* e *solvus*.
2. Dado um diagrama de fases binário, a composição de uma liga, a sua temperatura, e supondo que a liga esteja em equilíbrio, determinar:
(a) qual(is) fase(s) está(ão) presente(s),
(b) a(s) composição(ões) da(s) fase(s), e
(c) a(s) fração(ões) mássica(s) da(s) fase(s).
3. Para um dado diagrama de fases binário, fazer o seguinte:
(a) localizar as temperaturas e as composições de todos os eutéticos, eutetoídes, peritéticos e transformações de fases congruentes; e
(b) escrever reações para todas essas transformações, tanto no aquecimento quanto no resfriamento.
4. Dada a composição de uma liga ferro-carbono contendo entre 0,022 %p C e 2,14 %p C, seja capaz de
(a) especificar se a liga é hipoeutetoíde ou hipereutetoíde,
(b) identificar a fase proeutetoíde,
(c) calcular as frações mássicas da fase proeutetoíde e de perlita, e
(d) fazer um diagrama esquemático da microestrutura em uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoíde.

9.1 INTRODUÇÃO

A compreensão dos diagramas de fases para sistemas de ligas é extremamente importante, pois existe uma forte correlação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas; e o desenvolvimento da microestrutura de uma liga está relacionado com as características de seu diagrama de fases. Além disso, os diagramas de fases fornecem informações valiosas sobre os fenômenos da fusão, fundição e cristalização, entre outros.

Este capítulo apresenta e discute os seguintes tópicos: (1) a terminologia que está associada aos diagramas de fases e às transformações de fases; (2) os diagramas de fases pressão-temperatura para materiais puros; (3) a interpretação dos diagramas de fases; (4) alguns dos diagramas de fases binários mais comuns e relativamente simples, incluindo aquele para o sistema ferro-carbono; e (5) o desenvolvimento de microestruturas em equilíbrio, no resfriamento, para diversas situações.

Definições e Conceitos Básicos

componente

É necessário estabelecer um alicerce de definições e conceitos básicos relacionados com as ligas, as fases e o equilíbrio antes de se dedicar à interpretação e à utilização dos diagramas de fases. O termo **componente** é empregado com frequência nessa discussão; os componentes são metais puros e/ou compostos que compõem uma liga. Por exemplo, em um latão cobre-zinco, os componentes são Cu e Zn. *Soluto* e *solvente*, que também são termos comuns, foram definidos na Seção 4.3. Outro termo usado nesse contexto é **sistema**, que possui dois significados. Em primeiro lugar, *sistema* pode referir-se a um corpo específico do material que está sendo considerado (por exemplo, um cadinho de aço fundido). Ou, então, sistema pode estar relacionado com a série de possíveis ligas compostas pelos mesmos componentes, porém de maneira independente à composição da liga (por exemplo, o sistema ferro-carbono).

sistema

O conceito de solução sólida foi introduzido na Seção 4.3. Para fins de revisão, uma solução sólida consiste em átomos de pelo menos dois tipos diferentes; os átomos de soluto ocupam posições substitucionais ou intersticiais na rede do solvente, sem alterar a estrutura cristalina do mesmo.

9.2 LIMITE DE SOLUBILIDADE

limite de solubilidade

Para muitos sistemas de ligas em uma temperatura específica existe uma concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida; isso é chamado de **limite de solubilidade**. A adição de soluto em excesso, além desse limite de solubilidade, resulta na formação de outra solução sólida ou outro composto, com uma composição marcadamente diferente. Para ilustrar esse conceito, considere o sistema açúcar-água ($C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O$). Inicialmente, à medida que o açúcar é adicionado à água, uma solução ou xarope açúcar-água se forma. À medida que mais açúcar é introduzido, a solução fica mais concentrada, até que o limite de solubilidade seja atingido, quando então a solução fica saturada com açúcar. A partir desse momento, a solução não é mais capaz de dissolver qualquer quantidade de açúcar, e as adições subsequentes simplesmente sedimentam no fundo do recipiente. Dessa forma, o sistema agora consiste em duas substâncias separadas: uma solução líquida de xarope açúcar-água e cristais sólidos de açúcar que não foram dissolvidos.

O que É um Limite de Solubilidade?

Esse limite de solubilidade do açúcar na água depende da temperatura da água e pode ser representado na forma de um gráfico, no qual a temperatura é traçada ao longo da ordenada, e a composição (em porcentagem em peso de açúcar) é traçada ao longo da abscissa, como mostrado na Figura 9.1. Ao longo do eixo da composição, o aumento na concentração de açúcar se dá da esquerda para a direita, e a porcentagem de água é lida da direita para a esquerda. Uma vez que apenas dois componentes estão envolvidos (açúcar e água), a soma das concentrações em qualquer composição será igual a 100 %p. O limite de solubilidade é representado pela linha praticamente vertical mostrada na figura. Para composições e temperaturas à esquerda da linha de solubilidade, existe apenas a solução líquida de xarope; à direita da linha, coexistem o xarope e o açúcar sólido. O limite de solubilidade a uma dada temperatura é a composição que corresponde à interseção da respectiva coordenada de temperatura com a linha do limite de solubilidade. Por exemplo, a 20°C, a solubilidade máxima do açúcar na água é de 65 %p. Como a Figura 9.1 indica, o limite de solubilidade aumenta ligeiramente com a elevação da temperatura.

9.3 FASES

fase

O que É uma Fase?

Também crítico para a compreensão dos diagramas de fases é o conceito de **fase**. Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes. Todo material puro é considerado uma fase; da mesma forma, também o são todas as soluções sólidas, líquidas e gasosas. Por exemplo, a solução de xarope açúcar-água que acabamos de discutir é uma fase, enquanto o açúcar sólido é outra fase. Cada fase possui propriedades físicas diferentes (uma é um líquido, enquanto a outra é um sólido); além disso, cada uma é quimicamente diferente (isto é, possui uma composição química diferente); uma é virtualmente açúcar puro, enquanto a outra é uma solução de H_2O e $C_{12}H_{22}O_{11}$. Se mais de uma fase estiver presente em um dado sistema, cada uma terá sua propriedade individual, e haverá uma fronteira separando as fases, por meio da qual ocorrerá uma mudança descontínua e abrupta nas características físicas e/ou químicas. Quando duas fases estão presentes em um sistema, não é necessário que existam

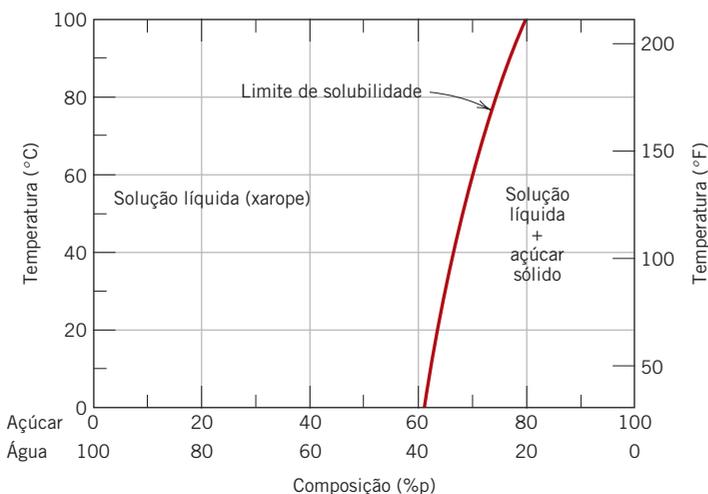


Figura 9.1 Solubilidade do açúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em um xarope açúcar-água.

diferenças tanto nas propriedades físicas quanto nas propriedades químicas; uma disparidade em um ou outro conjunto de propriedades é suficiente. Quando água e gelo estão presentes em um recipiente, existem duas fases separadas; elas são fisicamente diferentes (uma fase é um sólido, enquanto a outra é um líquido), porém ambas são idênticas em composição química. Além disso, quando uma substância pode existir em duas ou mais formas polimórficas (por exemplo, possuindo tanto a estrutura CFC quanto a CCC), cada uma dessas estruturas será uma fase separada, pois suas características físicas são diferentes.

Algumas vezes, um sistema monofásico é denominado *homogêneo*. Os sistemas compostos por duas ou mais fases são denominados *misturas* ou *sistemas heterogêneos*. A maioria das ligas metálicas e, dentro desse contexto, os sistemas cerâmicos, poliméricos e compósitos são heterogêneos. Normalmente, as fases interagem de tal maneira que a combinação das propriedades do sistema multifásico é diferente e mais atrativa que as propriedades de qualquer uma das fases individualmente.

9.4 MICROESTRUTURA

Muitas vezes, as propriedades físicas e, em particular, o comportamento mecânico de um material dependem da microestrutura. A microestrutura está sujeita a uma observação direta por meio de um microscópio, com a utilização de aparelhos ópticos ou eletrônicos. Esse assunto foi abordado nas Seções 4.9 e 4.10. Nas ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, por suas proporções e pela maneira segundo a qual elas estão distribuídas ou arrançadas. A microestrutura de uma liga depende de variáveis tais como os elementos de liga presentes, suas concentrações e, ainda, o tratamento térmico da liga (isto é, a temperatura, o tempo de aquecimento a essa temperatura, e a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente).

O procedimento de preparo da amostra para o exame ao microscópico foi descrito sucintamente na Seção 4.10. Após um polimento e um ataque químico apropriados, as diferentes fases podem ser distinguidas por suas aparências. Por exemplo, para uma liga bifásica, uma fase pode aparecer clara, enquanto a outra fase aparece escura. Quando somente uma única fase ou uma solução sólida está presente, a textura será uniforme, exceto pelos contornos dos grãos que poderão ser revelados (Figura 4.15b).

9.5 EQUILÍBIOS DE FASES

equilíbrio energia livre

Equilíbrio é outro conceito essencial, o qual pode ser mais bem descrito em termos de uma grandeza termodinâmica chamada **energia livre**. Sucintamente, a *energia livre* é uma função da energia interna de um sistema e, também, da aleatoriedade ou desordem dos átomos ou moléculas (ou *entropia*). Um sistema está em equilíbrio se sua energia livre está em um valor mínimo sob uma combinação específica de temperatura, pressão e composição. Em um sentido macroscópico, isso significa que as características do sistema não mudam ao longo do tempo, mas persistem indefinidamente; isto é, o sistema é estável. Uma alteração na temperatura, pressão e/ou composição de um sistema em equilíbrio resultará em um aumento na energia livre e em uma possível mudança espontânea para outro estado no qual a energia livre é reduzida.

equilíbrio de fases

O termo **equilíbrio de fases**, empregado com frequência no contexto dessa discussão, refere-se ao equilíbrio na medida em que este se aplica a sistemas nos quais pode existir mais que uma única fase. O equilíbrio de fases se reflete por uma constância nas características das fases de um sistema ao longo do tempo. Talvez um exemplo ilustre melhor esse conceito. Suponha que um xarope açúcar-água esteja contido em um vaso fechado e que a solução esteja em contato com açúcar sólido a 20°C. Se o sistema estiver em equilíbrio, a composição do xarope será de 65 %p $C_{12}H_{22}O_{11}$ -35 %p H_2O (Figura 9.1), e a quantidade e a composição do xarope e do açúcar sólido permanecerão constantes ao longo do tempo. Se a temperatura do sistema for aumentada repentinamente — digamos, para 100°C — esse equilíbrio ou balanço ficará temporariamente perturbado, no sentido de que o limite de solubilidade foi aumentado para 80 %p $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Figura 9.1). Dessa forma, uma parte do açúcar sólido entrará em solução no xarope. Esse fenômeno prosseguirá até que a nova concentração de equilíbrio do xarope seja estabelecida para a temperatura mais elevada.

Esse exemplo açúcar-xarope ilustra o princípio do equilíbrio de fases usando um sistema líquido-sólido. Em muitos sistemas metalúrgicos e de materiais de interesse, o equilíbrio de fases envolve apenas fases sólidas. Nesse sentido, o estado do sistema é refletido nas características da microestrutura, o que inclui necessariamente não apenas as fases presentes e suas composições, mas, também, a quantidade relativa das fases e seus arranjos ou distribuições espaciais.

Considerações em relação à energia livre e diagramas semelhantes à Figura 9.1 fornecem informações sobre as características de equilíbrio de um sistema específico, o que é importante; entretanto, não indicam o tempo necessário para que um novo estado de equilíbrio seja atingido.

metaestável

Ocorre com frequência, especialmente nos sistemas sólidos, que um estado de equilíbrio nunca seja completamente atingido, pois a taxa para alcançar o equilíbrio é extremamente baixa; diz-se que um sistema desse tipo não está em um estado de equilíbrio ou é **metaestável**. Um estado ou microestrutura metaestável pode persistir indefinidamente, apresentando apenas mudanças extremamente pequenas e praticamente imperceptíveis com o passar do tempo. Às vezes, estruturas metaestáveis têm uma importância prática maior que estruturas em equilíbrio. Por exemplo, a resistência de alguns aços e ligas de alumínio depende do desenvolvimento de microestruturas metaestáveis durante tratamentos térmicos cuidadosamente projetados (Seções 10.5 e 11.9).

Dessa forma, é importante não apenas compreender os estados de equilíbrio e das suas estruturas, mas também a velocidade ou a taxa na qual essas estruturas são estabelecidas e os fatores que afetam essa taxa. Este capítulo está dedicado quase exclusivamente às estruturas em equilíbrio; a abordagem das taxas de reação e das estruturas fora do equilíbrio será adiada até o Capítulo 10 e a Seção 11.9.



Verificação de Conceitos 9.1 Qual é a diferença entre os estados de equilíbrio de fases e de metaestabilidade?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

9.6 DIAGRAMAS DE FASES DE UM COMPONENTE (OU UNÁRIOS)

diagrama de fases

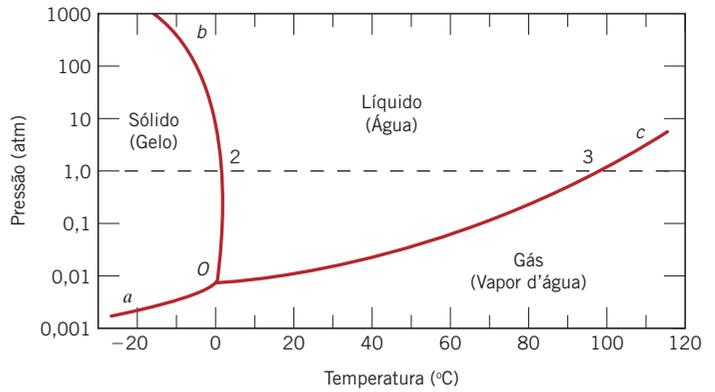
Muitas das informações sobre o controle da estrutura das fases de um sistema específico são mostradas de maneira conveniente e concisa no chamado **diagrama de fases**, que também é denominado, com frequência, *diagrama de equilíbrio*. Existem três parâmetros que podem ser controlados externamente e que afetarão a estrutura das fases — temperatura, pressão e composição — e os diagramas de fases são construídos quando várias combinações desses parâmetros são traçadas umas em função das outras.

Provavelmente, o tipo mais simples e mais fácil de diagrama de fases para ser compreendido é aquele para um sistema com um único componente, no qual a composição é mantida constante (isto é, o diagrama de fases para uma substância pura); isso significa que a pressão e a temperatura são as variáveis. Esse diagrama de fases para um único componente (ou *diagrama de fases unário*) [algumas vezes também chamado de *diagrama pressão-temperatura* (ou $P-T$)] é representado como um gráfico bidimensional da pressão (nas ordenadas, ou eixo vertical) em função da temperatura (nas abscissas, ou eixo horizontal). Mais frequentemente, o eixo da pressão é traçado em escala logarítmica.

Ilustramos esse tipo de diagrama de fases e demonstramos sua interpretação usando como exemplo o diagrama para a água pura, que está mostrado na Figura 9.2. Pode-se observar que as regiões para três fases diferentes — sólido, líquido e gás — estão indicadas no gráfico. Cada uma das fases existirá sob condições de equilíbrio ao longo das faixas de temperatura-pressão da sua área correspondente. Além disso, as três curvas mostradas no gráfico (identificadas como aO , bO e cO) são as fronteiras entre as fases; em qualquer ponto sobre uma dessas curvas, as duas fases em ambos os lados da curva estão em equilíbrio entre si (ou coexistem). Isto é, o equilíbrio entre as fases sólido e gás ocorre ao longo da curva aO — de maneira análoga, para as fases sólido e líquido, sobre a curva bO , e para líquido e gás sobre a curva cO . Além disso, quando se cruza uma fronteira (conforme a temperatura e/ou a pressão é alterada), uma fase se transforma na outra. Por exemplo, sob 1 atm de pressão, durante o aquecimento, a fase sólido se transforma na fase líquido (isto é, ocorre fusão) no ponto identificado como 2 na Figura 9.2 (ou seja, na interseção da linha horizontal tracejada com a fronteira entre as fases sólido e líquido); esse ponto corresponde a uma temperatura de 0°C . Obviamente, a transformação inversa (líquido para sólido, ou *solidificação*) ocorre no mesmo ponto durante o resfriamento. De maneira semelhante, na interseção da linha tracejada com a fronteira entre as fases líquido e vapor [ponto 3 (Figura 9.2), a 100°C], o líquido se transforma na fase gasosa (ou *vaporiza*) no aquecimento; a condensação ocorre no resfriamento. Finalmente, o gelo sólido sublima ou vaporiza ao cruzar a curva identificada como aO .

Como também pode ser observado a partir da Figura 9.2, todas as três curvas das fronteiras entre fases se interceptam em um ponto comum, identificado como O (e, para esse sistema H_2O , em uma temperatura de $273,16\text{ K}$ e uma pressão de $6,04 \times 10^{-3}\text{ atm}$). Isso significa que apenas nesse ponto todas as fases — sólido, líquido e gás — estão simultaneamente em equilíbrio entre si. Appropriadamente, esse, e qualquer outro ponto em um diagrama de fases $P-T$ no qual três fases

Figura 9.2 Diagrama de fases pressão-temperatura para a água. A interseção da linha horizontal tracejada, na pressão de 1 atm com a fronteira entre as fases sólido-líquido (ponto 2), é o ponto de fusão nessa pressão ($T = 0^\circ\text{C}$). De maneira semelhante, o ponto 3, na interseção com a fronteira entre as fases líquido-vapor, representa o ponto de ebulição ($T = 100^\circ\text{C}$).



estão em equilíbrio, é chamado *ponto triplo*; algumas vezes, ele também é denominado *ponto invariante*, uma vez que sua posição é definida, ou fixada, por valores definidos de pressão e temperatura. Qualquer desvio desse ponto por causa da variação na temperatura e/ou na pressão causará o desaparecimento de pelo menos uma das fases.

Os diagramas de fases pressão-temperatura para diversas substâncias foram determinados experimentalmente, nos quais também estão presentes as regiões para as fases sólido, líquido e gás. Nos casos em que existem múltiplas fases sólidas (isto é, quando existem alótropos, Seção 3.6), o diagrama irá possuir uma região para cada fase sólida e também outros pontos triplos.

Diagramas de Fases Binários

Outro tipo de diagrama de fases extremamente comum é aquele em que a temperatura e a composição são os parâmetros variáveis, enquanto a pressão é mantida constante — normalmente em 1 atm. Existem vários tipos de diagramas diferentes; na presente discussão, vamos nos concentrar nas ligas binárias — aquelas com dois componentes. Se mais de dois componentes estiverem presentes, os diagramas de fases se tornam extremamente complicados e difíceis de serem representados. Uma explicação dos princípios que regem os diagramas de fases e sua interpretação pode ser obtida por meio das ligas binárias, apesar de a maioria das ligas conter mais de dois componentes.

Os diagramas de fases binários são mapas que representam as relações entre a temperatura e as composições e quantidades das fases em equilíbrio, as quais influenciam a microestrutura de uma liga. Muitas microestruturas se desenvolvem a partir de *transformações de fases*, que são as alterações que ocorrem quando a temperatura é modificada (normalmente, durante o resfriamento). Isso pode envolver a transição de uma fase em outra, ou o aparecimento ou desaparecimento de uma fase. Os diagramas de fases binários são úteis para prever as transformações de fases e as microestruturas resultantes, que podem ser de equilíbrio ou fora de equilíbrio.

9.7 SISTEMAS ISOMORFOS BINÁRIOS

Possivelmente, o tipo de diagrama de fases binário mais fácil de ser compreendido e interpretado é aquele caracterizado pelo sistema cobre-níquel (Figura 9.3a). A temperatura é traçada ao longo da ordenada, enquanto a abscissa representa a composição da liga, em porcentagem em peso (escala inferior) e em porcentagem atômica (escala superior) de níquel. A composição varia entre 0 %p Ni (100 %p Cu), na extremidade horizontal à esquerda, e 100 %p Ni (0 %p Cu), à direita. Três regiões, ou *campos*, de fases diferentes aparecem no diagrama: um campo alfa (α), um campo líquido (L) e um campo bifásico $\alpha + L$. Cada região é definida pela fase ou pelas fases que existe(m) ao longo das faixas de temperaturas e composições delimitadas pelas curvas de fronteira entre as fases.

O líquido L é uma solução líquida homogênea composta tanto por cobre quanto por níquel. A fase α é uma solução sólida substitucional contendo átomos de Cu e de Ni, e possui estrutura cristalina CFC. Em temperaturas abaixo de aproximadamente 1080°C , o cobre e o níquel são mutuamente solúveis um no outro no estado sólido para todas as composições. Essa solubilidade completa é explicada pelo fato de que tanto o Cu quanto o Ni têm a mesma estrutura cristalina (CFC), raios atômicos e eletronegatividades praticamente idênticos, e valências semelhantes, como foi discutido

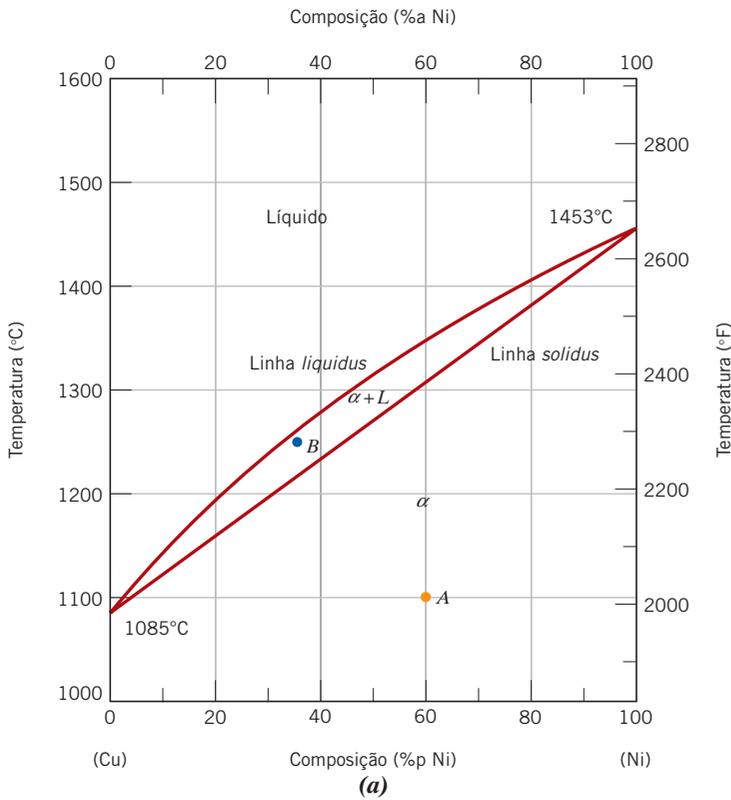
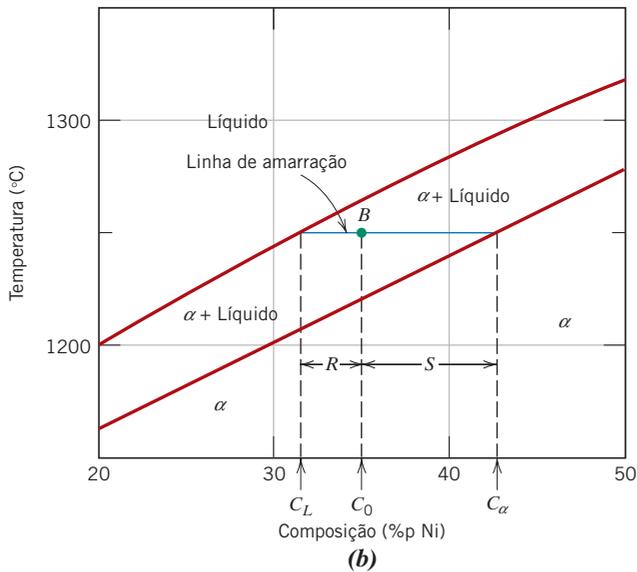


Figura 9.3 (a) O diagrama de fases cobre-níquel. (b) Uma parte do diagrama de fases cobre-níquel no qual as composições e as quantidades das fases estão determinadas para o ponto *B*. (Adaptada de *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Editor, 1991. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



isomorfo

na Seção 4.3. O sistema cobre-níquel é denominado **isomorfo** em razão dessa completa solubilidade dos dois componentes nos estados líquido e sólido.

Alguns comentários são importantes em relação à nomenclatura. Em primeiro lugar, para as ligas metálicas, as soluções sólidas são comumente designadas por meio de letras gregas minúsculas (α , β , γ etc.). Além disso, em relação às fronteiras entre as fases, a curva que separa os campos das fases L e $\alpha + L$ é denominada *linha liquidus*, como indicado na Figura 9.3a; a fase líquida está presente em todas as temperaturas e composições acima dessa curva. A *linha solidus* está localizada entre as regiões α e $\alpha + L$; abaixo dela existe somente a fase sólida α .

Para a Figura 9.3a, as linhas *solidus* e *liquidus* se interceptam nas duas extremidades de composição; esses pontos correspondem às temperaturas de fusão dos componentes puros. Por exemplo, as temperaturas de fusão do cobre puro e do níquel puro são de 1085°C e 1453°C, respectivamente. O aquecimento do cobre puro corresponde a um movimento vertical, para cima, ao longo do eixo

da temperatura à esquerda. O cobre permanece sólido até ser atingida sua temperatura de fusão. A transformação de sólido para líquido ocorre na temperatura de fusão, e nenhum aquecimento adicional é possível até que essa transformação tenha sido completada.

Para qualquer composição que não aquelas dos componentes puros, esse fenômeno de fusão ocorrerá ao longo de uma faixa de temperaturas entre as linhas *solidus* e *liquidus*; as duas fases, sólido α e líquido, estarão em equilíbrio nessa faixa de temperaturas. Por exemplo, quando se aquece uma liga com composição de 50 %p Ni-50 %p Cu (Figura 9.3a), a fusão tem início a aproximadamente 1280°C (2340°F); a quantidade da fase líquida aumenta continuamente com a elevação da temperatura até aproximadamente 1320°C (2410°F), quando a liga fica completamente líquida.



Verificação de Conceitos 9.2 O diagrama de fases para o sistema cobalto-níquel é do tipo isomorfo. Com base nas temperaturas de fusão para esses dois metais, descreva e/ou desenhe um esboço esquemático do diagrama de fases para o sistema Co-Ni.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

9.8 INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Para um sistema binário com composição e temperatura conhecidas e que esteja em equilíbrio, pelo menos três tipos de informações são disponíveis: (1) as fases que estão presentes, (2) as composições dessas fases, e (3) as porcentagens ou frações das fases. Os procedimentos para efetuar essas determinações serão demonstrados considerando o sistema cobre-níquel.

Fases Presentes



Isomorfo
(Sb-Bi)

Estabelecer quais fases estão presentes é relativamente simples. Deve-se apenas localizar o ponto temperatura-composição no diagrama e observar a(s) fase(s) correspondente(s) ao campo de fases identificado. Por exemplo, uma liga com composição de 60 %p Ni-40 %p Cu a 1100°C estaria localizada no ponto *A* da Figura 9.3a; uma vez que esse ponto está na região α , apenas a fase α estará presente. Por outro lado, uma liga com 35 %p Ni-65 %p Cu a 1250°C (ponto *B*) terá tanto a fase α quanto a fase líquida em equilíbrio.

Determinação das Composições das Fases



Isomorfo
(Sb-Bi)

A primeira etapa na determinação das composições das fases (em termos das concentrações dos componentes) é localizar o ponto temperatura-composição no diagrama de fases. São usados diferentes métodos para as regiões monofásicas e bifásicas. Se apenas uma fase estiver presente, o procedimento é trivial: a composição dessa fase é simplesmente a mesma que a composição global da liga. Por exemplo, considere uma liga com 60 %p Ni-40 %p Cu a 1100°C (ponto *A* na Figura 9.3a). Nessa composição e temperatura, apenas a fase α está presente, tendo uma composição de 60 %p Ni-40 %p Cu.

Para uma liga com composição e temperatura localizadas na região bifásica, a situação é mais complicada. Em todas as regiões bifásicas (e somente nas regiões bifásicas) pode-se imaginar a existência de uma série de linhas horizontais, uma para cada temperatura; cada uma dessas linhas é conhecida como **linha de amarração**, ou algumas vezes como *isoterma*. Essas linhas de amarração se estendem pela região bifásica e terminam, em ambas as extremidades, nas curvas de fronteira entre as fases. Para calcular as concentrações de equilíbrio das duas fases, usa-se o seguinte procedimento:

1. Uma linha de amarração é construída pela região bifásica na temperatura em que a liga se encontra.
2. São anotadas as interseções, em ambas as extremidades, da linha de amarração com as fronteiras entre as fases.
3. A partir dessas interseções, são traçadas linhas perpendiculares à linha de amarração, até o eixo horizontal das composições, onde é lida a composição de cada uma das respectivas fases.

linha de amarração

Por exemplo, considere novamente a liga com 35 %p Ni-65 %p Cu a 1250°C, localizada no ponto *B* na Figura 9.3*b* e que está no interior da região $\alpha + L$. Assim, o problema consiste em determinar a composição (em %p Ni e %p Cu) tanto para fase α quanto para fase líquida. A linha de amarração foi construída pela região das fases $\alpha + L$, como mostrado na Figura 9.3*b*. A linha perpendicular traçada a partir da interseção da linha de amarração com a fronteira *liquidus* encontra o eixo das composições em 31,5 %p Ni-68,5 %p Cu, o que corresponde à composição da fase líquida, C_L . De maneira semelhante, para a interseção da linha de amarração com a linha *solidus*, encontramos uma composição para a fase de solução sólida α , C_α , de 42,5 %p Ni-57,5 %p Cu.

Determinação das Quantidades das Fases



Isomorfo
(Sb-Bi)

As quantidades relativas (como fração ou como porcentagem) das fases presentes em equilíbrio também podem ser calculadas com o auxílio dos diagramas de fases. Novamente, as regiões monofásicas e bifásicas devem ser tratadas separadamente. A solução é óbvia para uma região monofásica. Como apenas uma fase está presente, a liga é composta integralmente por essa fase; isto é, a fração da fase é de 1,0 ou, de outra forma, a porcentagem é de 100%. A partir do exemplo anterior para a liga com 60 %p Ni-40 %p Cu a 1100°C (ponto *A* na Figura 9.3*a*), somente a fase α está presente; portanto, a liga é totalmente composta, ou 100% composta, pela fase α .

Se a posição para a combinação de composição e temperatura está localizada em uma região bifásica, a complexidade é maior. A linha de amarração deve ser usada em conjunto com um procedimento chamado, frequentemente, de **regra da alavanca** (ou *regra da alavanca inversa*). Esse procedimento é aplicado da seguinte forma:

regra da alavanca

1. A linha de amarração é construída pela região bifásica na temperatura em que se encontra a liga.
2. A composição global da liga é localizada sobre a linha de amarração.
3. A fração de uma fase é calculada tomando-se o comprimento da linha de amarração desde a composição global da liga até a fronteira entre fases para a *outra* fase e, então, dividindo esse valor pelo comprimento total da linha de amarração.
4. A fração da outra fase é determinada de maneira análoga.
5. Se forem desejadas as porcentagens das fases, a fração de cada fase é multiplicada por 100. Quando o eixo da composição tem sua escala em porcentagem em peso, as frações das fases calculadas usando a regra da alavanca são as *frações mássicas* — a massa (ou peso) de uma fase específica dividida pela massa (ou peso) total da liga. A massa de cada fase é calculada a partir do produto entre a fração de cada fase e a massa total da liga.

A Regra da
Alavanca

No emprego da regra da alavanca, os comprimentos dos segmentos da linha de amarração podem ser determinados ou pela medição direta no diagrama de fases empregando uma escala linear, de preferência graduada em milímetros, ou subtraindo as composições lidas no eixo das composições.

Considere novamente o exemplo mostrado na Figura 9.3*b*, em que a 1250°C ambas as fases, α e líquido, estão presentes para uma liga com 35 %p Ni-65 %p Cu. O problema consiste em calcular a fração de cada uma das fases, α e líquido. Será usada a linha de amarração construída para a determinação das composições das fases α e L . A composição global da liga é localizada ao longo da linha de amarração e é identificada como C_0 , enquanto as frações mássicas são representadas por W_L e W_α para as respectivas fases L e α . A partir da regra da alavanca, W_L pode ser calculado de acordo com

$$W_L = \frac{S}{R + S} \quad (9.1a)$$

ou, pela subtração das composições,

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (9.1b)$$

Para uma liga binária, a composição precisa ser especificada apenas em termos de um dos seus constituintes; para o cálculo acima, a porcentagem em peso de níquel será considerada (isto é, $C_0 = 35$ %p Ni, $C_\alpha = 42,5$ %p Ni e $C_L = 31,5$ %p Ni), e

$$W_L = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica de líquido (de acordo com a Figura 9.3*b*)

De maneira semelhante, para a fase α ,

$$W_{\alpha} = \frac{R}{R + S} \quad (9.2a)$$

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica de fase α (de acordo com a Figura 9.3b)

$$= \frac{C_0 - C_L}{C_{\alpha} - C_L} \quad (9.2b)$$

$$= \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$

Obviamente, respostas idênticas são obtidas se as composições são expressas em porcentagem em peso de cobre em lugar da porcentagem em peso de níquel.

Dessa forma, para uma liga binária, a regra da alavanca poderá ser empregada para determinar a quantidade ou as frações relativas das fases em qualquer região bifásica, se a temperatura e a composição forem conhecidas e se o equilíbrio tiver sido estabelecido. O desenvolvimento da regra da alavanca está apresentada como um problema-exemplo.

É fácil confundir os procedimentos anteriores para determinar as composições das fases e as frações de cada fase; assim, convém fazer um breve resumo. As *composições* das fases são expressas em termos das porcentagens em peso dos componentes (por exemplo, %p Cu, %p Ni). Para qualquer liga monofásica, a composição dessa fase é a mesma que a composição global da liga. Se duas fases estiverem presentes, deverá ser empregada uma linha de amarração, cujas extremidades determinam as composições das respectivas fases. Em relação às *frações das fases* (por exemplo, a fração mássica da fase α ou da fase líquida), quando existe uma única fase, a liga é composta totalmente por essa fase. Por outro lado, para uma liga bifásica, a regra da alavanca é usada, na qual é determinada a razão entre os comprimentos dos segmentos da linha de amarração.



Verificação de Conceitos 9.3 Uma liga cobre-níquel com composição de 70 %p Ni-30 %p Cu é aquecida lentamente a partir de uma temperatura de 1300°C (2370°F).

- Em qual temperatura se forma a primeira fração da fase líquida?
- Qual é a composição dessa fase líquida?
- Em qual temperatura ocorre a fusão completa da liga?
- Qual é a composição da última fração de sólido antes da fusão completa?

Verificação de Conceitos 9.4 É possível haver uma liga cobre-níquel que, no equilíbrio, consista em uma fase α com composição de 37 %p Ni-63 %p Cu e também uma fase líquida com composição de 20 %p Ni-80 %p Cu? Se for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se não for possível, explique por quê.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 9.1

Desenvolvimento da Regra da Alavanca

Desenvolva a regra da alavanca.

Solução

Considere o diagrama de fases para o cobre e o níquel (Figura 9.3b) e a liga de composição C_0 a 1250°C. Os símbolos C_{α} , C_L , W_{α} e W_L representam os mesmos parâmetros descritos anteriormente. Esse desenvolvimento é feito por meio de duas expressões de conservação de massa. Com a primeira expressão, uma vez que apenas duas fases estão presentes, a soma das frações mássicas das duas fases deve ser igual à unidade, isto é,

$$W_{\alpha} + W_L = 1 \quad (9.3)$$

Para a segunda expressão, a massa de um dos componentes (Cu ou Ni), que está presente em ambas as fases, deve ser igual à massa desse componente na liga, ou seja,

$$W_{\alpha}C_{\alpha} + W_L C_L = C_0 \quad (9.4)$$

A solução simultânea dessas duas equações leva às expressões da regra da alavanca para esse caso específico,

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (9.1b)$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \quad (9.2b)$$

Para as ligas multifásicas, com frequência é mais conveniente especificar as quantidades relativas das fases em termos das frações volumétricas, em vez das frações mássicas. As frações volumétricas das fases são preferíveis, uma vez que elas (em vez das frações mássicas) podem ser determinadas a partir de um exame da microestrutura; além disso, as propriedades de uma liga multifásica podem ser estimadas com base nas frações volumétricas.

Para uma liga formada pelas fases α e β , a fração volumétrica da fase α , V_α , é definida como

$$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta} \quad (9.5)$$

Fração volumétrica da fase α — dependência em relação aos volumes das fases α e β

em que v_α e v_β representam os volumes das respectivas fases na liga. Evidentemente, existe uma expressão análoga para V_β ; para uma liga formada apenas por duas fases, temos $V_\alpha + V_\beta = 1$.

Ocasionalmente, é desejada a conversão de fração mássica em fração volumétrica (ou vice-versa). As equações que facilitam essas conversões são as seguintes:

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \quad (9.6a)$$

Conversão das frações mássicas das fases α e β em frações volumétricas

$$V_\beta = \frac{\frac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \quad (9.6b)$$

e

$$W_\alpha = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \quad (9.7a)$$

Conversão das frações volumétricas das fases α e β em frações mássicas

$$W_\beta = \frac{V_\beta \rho_\beta}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \quad (9.7b)$$

Nessas expressões, ρ_α e ρ_β são as massas específicas das respectivas fases; essas podem ser determinadas de forma aproximada usando as Equações 4.10a e 4.10b.

Quando as massas específicas das fases em uma liga bifásica diferem significativamente, existe uma grande disparidade entre as frações mássica e volumétrica; de maneira contrária, se as massas específicas das fases forem as mesmas, as frações mássica e volumétrica serão idênticas.

9.9 DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM LIGAS ISOMORFAS

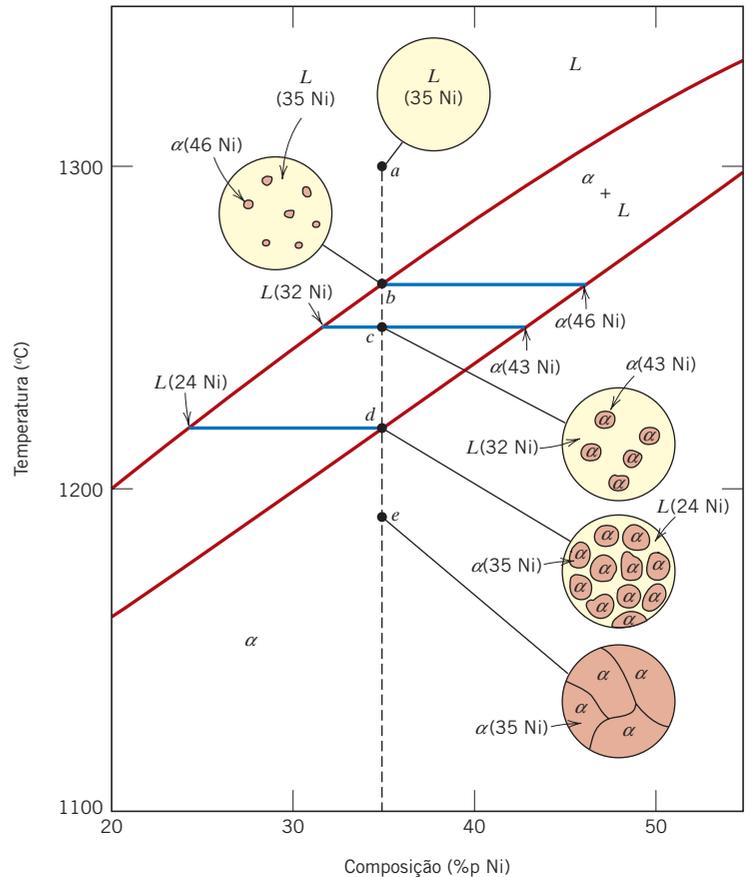


Isomorfo (Sb-Bi)

Resfriamento em Condição de Equilíbrio

Nesse ponto, é conveniente examinar o desenvolvimento da microestrutura que ocorre nas ligas isomorfas durante a solidificação. Em primeiro lugar, vamos tratar da situação em que o resfriamento ocorre muito lentamente, de modo que o equilíbrio entre as fases é mantido continuamente.

Figura 9.4 Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação em condições de equilíbrio para uma liga com 35 %p Ni-65 %p Cu.



Vamos considerar o sistema cobre-níquel (Figura 9.3a), especificamente uma liga com composição de 35 %p Ni-65 %p Cu, conforme essa liga é resfriada a partir de 1300°C. A região do diagrama de fases Cu-Ni na vizinhança dessa composição está mostrada na Figura 9.4. O resfriamento de uma liga com essa composição corresponde a um movimento para baixo, ao longo da linha vertical tracejada. A 1300°C, no ponto *a*, a liga é totalmente líquida (contendo uma composição de 35 %p Ni-65 %p Cu) e tem a microestrutura representada no detalhe da figura. Conforme o resfriamento começa, nenhuma alteração microestrutural ou de composição ocorrerá até que a linha *liquidus* (ponto *b*, ~1260°C) seja alcançada. Nesse ponto, o primeiro sólido α começa a se formar, com a composição especificada pela linha de amarração traçada nessa temperatura [ou seja, 46 %p Ni-54 %p Cu, representada como $\alpha(46 \text{ Ni})$]; a composição do líquido ainda é de aproximadamente 35 %p Ni-65 %p Cu [$L(35 \text{ Ni})$], que é diferente da composição do sólido α . Com a continuação do resfriamento, tanto as composições quanto a quantidade relativa de cada uma das fases mudarão. As composições das fases líquida e α seguirão as linhas *liquidus* e *solidus*, respectivamente. Além disso, a fração da fase α aumentará com a continuação do resfriamento. Observe que a composição global da liga (35 %p Ni-65 %p Cu) permanece inalterada durante o resfriamento, apesar de haver uma redistribuição do cobre e do níquel entre as fases.

A 1250°C, no ponto *c* da Figura 9.4, as composições das fases líquida e α são, respectivamente, 32 %p Ni-68 %p Cu [$L(32 \text{ Ni})$] e 43 %p Ni-57 %p Cu [$\alpha(43 \text{ Ni})$].

O processo de solidificação está virtualmente concluído em aproximadamente 1220°C, ponto *d*; a composição do sólido α é de aproximadamente 35 %p Ni-65 %p Cu (a composição global da liga), enquanto a composição da última fração de líquido remanescente é de 24 %p Ni-76 %p Cu. Ao cruzar a linha *solidus*, esse líquido remanescente se solidifica; o produto final é, então, uma solução sólida policristalina da fase α , com uma composição uniforme de 35 %p Ni-65 %p Cu (ponto *e*, como mostra a Figura 9.4). O resfriamento subsequente não produz nenhuma alteração microestrutural ou de composição.

Resfriamento Fora das Condições de Equilíbrio

As condições da solidificação em equilíbrio e o desenvolvimento de microestruturas, como foram descritos na seção anterior, são obtidos somente para taxas de resfriamento extremamente lentas.

A razão para tal é que, com as mudanças na temperatura, deverá haver reajustes nas composições das fases líquida e sólida, de acordo com o diagrama de fases (isto é, com as linhas *liquidus* e *solidus*), como foi discutido. Esses reajustes são obtidos por meio de processos difusionais, ou seja, por difusão, tanto na fase sólida quanto na fase líquida, e também por meio da interface sólido-líquido. Uma vez que a difusão é um fenômeno dependente do tempo (Seção 5.3), para manter o equilíbrio durante o resfriamento o sistema deve permanecer tempo suficiente em cada temperatura, para que ocorram os reajustes de composição apropriados. As *taxas de difusão* (isto é, as magnitudes dos coeficientes de difusão) são especialmente baixas para a fase sólida e, para ambas as fases, diminuem com a redução na temperatura. Em virtualmente todos os casos práticos de solidificação, as taxas de resfriamento são muito rápidas para permitir que ocorram esses reajustes na composição e para manter o equilíbrio; conseqüentemente, são desenvolvidas microestruturas distintas das que foram descritas anteriormente.

Algumas das conseqüências de uma solidificação fora do equilíbrio para as ligas isomorfas vão ser discutidas agora, considerando uma liga 35 %p Ni-65 %p Cu, a mesma composição usada para o resfriamento em equilíbrio da seção anterior. A parte do diagrama de fases próxima a essa composição está mostrada na Figura 9.5; adicionalmente, as microestruturas e as composições das fases associadas às diferentes temperaturas durante o resfriamento estão destacadas nos círculos. Para simplificar essa discussão, assumiremos que as taxas de difusão na fase líquida são suficientemente elevadas, de modo a manter o equilíbrio no líquido.

Vamos começar o resfriamento em uma temperatura de aproximadamente 1300°C; essa condição é indicada pelo ponto *a'* na região do líquido. Esse líquido tem uma composição de 35 %p Ni-65 %p Cu [representada como *L*(35 Ni) na figura], e nenhuma mudança ocorre enquanto o resfriamento se dá por meio da região da fase líquida (ao se mover verticalmente para baixo a partir do ponto *a'*). No ponto *b'* (aproximadamente a 1260°C), partículas da fase α começam a se formar, as quais, a partir da linha de amarração construída, têm uma composição de 46 %p Ni-54 %p Cu [α (46 Ni)].

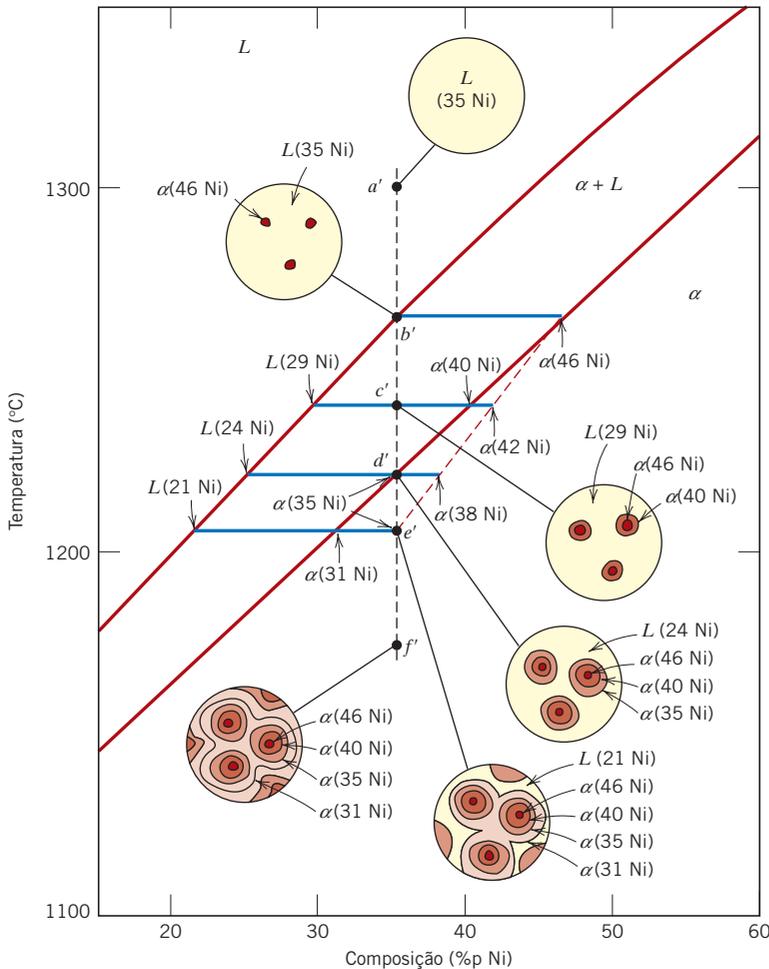


Figura 9.5 Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação em condições sem equilíbrio para a liga 35 %p Ni-65 %p Cu.

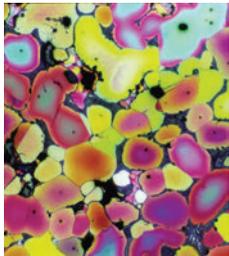
Com o prosseguimento do resfriamento até o ponto c' (aproximadamente a 1240°C), a composição do líquido variou para 29 %p Ni-71 %p Cu; além disso, nessa temperatura a composição da fase α que se solidificou é de 40 %p Ni-60 %p Cu [$\alpha(40\text{ Ni})$]. Entretanto, uma vez que a difusão na fase sólida α é relativamente lenta, a fase α que se formou no ponto b' não mudou sua composição apreciavelmente — isto é, ela ainda é de aproximadamente 46 %p Ni — e a composição dos grãos da fase α mudou continuamente ao longo da posição radial, desde 46 %p Ni no centro dos grãos até 40 %p Ni nos perímetros externos dos grãos. Assim, no ponto c' , a *composição média* dos grãos de α formados é uma composição média ponderada em relação ao volume, ficando entre 46 e 40 %p Ni. Para fins de argumentação, vamos considerar que essa composição média seja de 42 %p Ni-58 %p Cu [$\alpha(42\text{ Ni})$]. Adicionalmente, também determinaremos que, com base nos cálculos pela regra da alavanca, uma proporção maior de líquido está presente nessas condições fora de equilíbrio do que em um resfriamento em equilíbrio. A implicação desse fenômeno da solidificação fora das condições de equilíbrio é que a linha *solidus* no diagrama de fases foi deslocada para maiores teores de Ni — para as composições médias da fase α (por exemplo, 42 %p Ni a 1240°C) — e está representada pela linha tracejada na Figura 9.5. Não existe uma alteração equivalente na linha *liquidus*, pois está sendo considerado que o equilíbrio é mantido na fase líquida durante o resfriamento, como consequência de taxas de difusão suficientemente elevadas.

No ponto d' (~1220°C) e para taxas de resfriamento em condições de equilíbrio, a solidificação deveria estar concluída. Entretanto, para essa situação de solidificação fora de equilíbrio, ainda existe uma proporção apreciável de líquido remanescente, e a fase α que está se formando tem uma composição de 35 %p Ni [$\alpha(35\text{ Ni})$]; além disso, a *composição média* da fase α nesse ponto é de 38 %p Ni [$\alpha(38\text{ Ni})$].

A solidificação fora do equilíbrio atinge finalmente o seu fim no ponto e' (~1205°C). A composição da última porção de fase α a se solidificar nesse ponto é de aproximadamente 31 %p Ni; a *composição média* da fase α ao final da solidificação é de 35 %p Ni. O detalhe para o ponto f' mostra a microestrutura do material totalmente solidificado.

O grau de deslocamento da linha *solidus* fora da condição de equilíbrio em relação à linha de equilíbrio dependerá da taxa de resfriamento. Quanto mais lenta for a taxa de resfriamento, menor será esse deslocamento; isto é, a diferença entre a linha *solidus* de equilíbrio e a *composição média* do sólido será menor. Além disso, se a taxa de difusão na fase sólida aumentar, esse deslocamento diminuirá.

Existem algumas consequências importantes para as ligas isomorfas que foram solidificadas sob condições fora de equilíbrio. De acordo com o que foi abordado anteriormente, a distribuição dos dois elementos nos grãos não é uniforme, um fenômeno denominado *segregação*; isto é, são estabelecidos gradientes de concentração ao longo dos grãos, os quais estão apresentados nos detalhes da Figura 9.5. O centro de cada grão, que é a primeira fração a solidificar, é rico no elemento com maior ponto de fusão (por exemplo, o níquel para esse sistema Cu-Ni), enquanto a concentração do elemento com menor ponto de fusão aumenta de acordo com a posição a partir dessa região central até o contorno de grão. Essa estrutura é conhecida como *zonada*, e dá origem a propriedades inferiores às ótimas. Conforme um fundido tendo uma estrutura zonada é reaquecido, as regiões dos contornos dos grãos se fundirão em primeiro lugar, uma vez que são mais ricas no componente com menor temperatura de fusão. Isso produz uma perda repentina na integridade mecânica em razão da fina película de líquido que separa os grãos. Além disso, essa fusão pode começar em uma temperatura abaixo da temperatura *solidus* de equilíbrio para a liga. As estruturas zonadas podem ser eliminadas por um tratamento térmico de homogeneização, conduzido em uma temperatura abaixo do ponto *solidus* para a composição específica da liga. Durante esse processo, ocorre difusão atômica que produz grãos com composição homogênea.



Micrografia, datada do século XIX a.C., mostrando a microestrutura de uma liga de bronze fundida que foi encontrada na Síria. O procedimento de ataque químico revelou as estruturas zonadas como variações nos matizes de cor ao longo dos grãos. Ampliação de 30×. (Cortesia de George F. Vander Voort, Struers Inc.)

9.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS ISOMORFAS

Agora devemos explorar sucintamente como as propriedades mecânicas das ligas isomorfas sólidas são afetadas pela composição enquanto as demais variáveis estruturais (por exemplo, o tamanho do grão) são mantidas constantes. Para todas as temperaturas e composições abaixo da temperatura de fusão do componente com menor ponto de fusão existirá apenas uma única fase sólida. Portanto, cada componente apresentará um aumento de resistência por formação de solução sólida (Seção 7.9), ou um aumento na resistência e na dureza pelas adições do outro componente. Esse efeito está demonstrado na Figura 9.6a na forma do limite de resistência à tração em função da composição para o sistema cobre-níquel à temperatura ambiente; em determinada composição intermediária, a curva passará necessariamente por um valor máximo. O comportamento ductilidade (%AL)-composição está traçado na Figura 9.6b e é simplesmente o oposto ao exibido pelo limite de resistência à tração; isto é, a ductilidade diminui com a adição do segundo componente, e a curva exibe um valor mínimo.

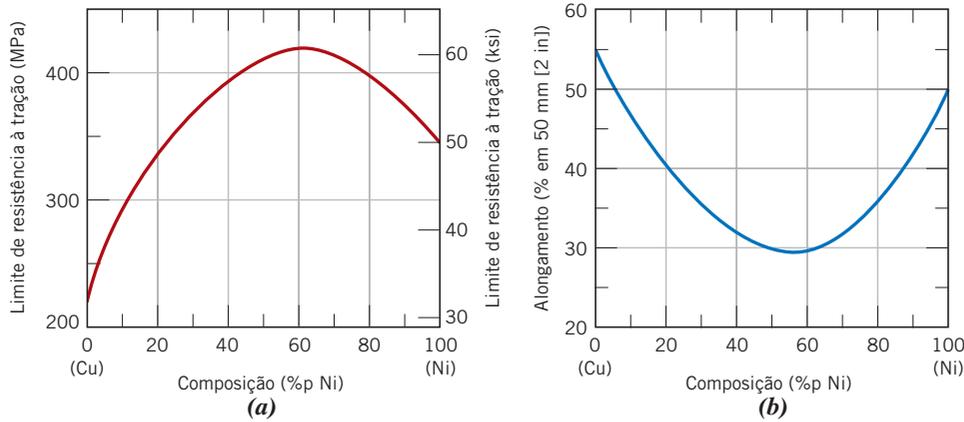


Figura 9.6 Para o sistema cobre-níquel, (a) o limite de resistência à tração em função da composição e (b) a ductilidade (%AL) em função da composição à temperatura ambiente. Existe uma solução sólida para todas as composições nesse sistema.

9.11 SISTEMAS EUTÉTICOS BINÁRIOS

Outro tipo comum e relativamente simples de diagrama de fases encontrado para as ligas binárias está mostrado na Figura 9.7, para o sistema cobre-prata; esse diagrama é conhecido como *diagrama de fases eutético binário*. Diversas características desse diagrama de fases são importantes e dignas de observação. Em primeiro lugar, são encontradas três regiões monofásicas no diagrama: α , β e líquido. A fase α é uma solução sólida rica em cobre; ela tem a prata como o componente soluto, além de uma estrutura cristalina CFC. A solução sólida β também tem uma estrutura CFC, mas nela o cobre é o soluto. O cobre puro e a prata pura também são considerados como as fases α e β , respectivamente.

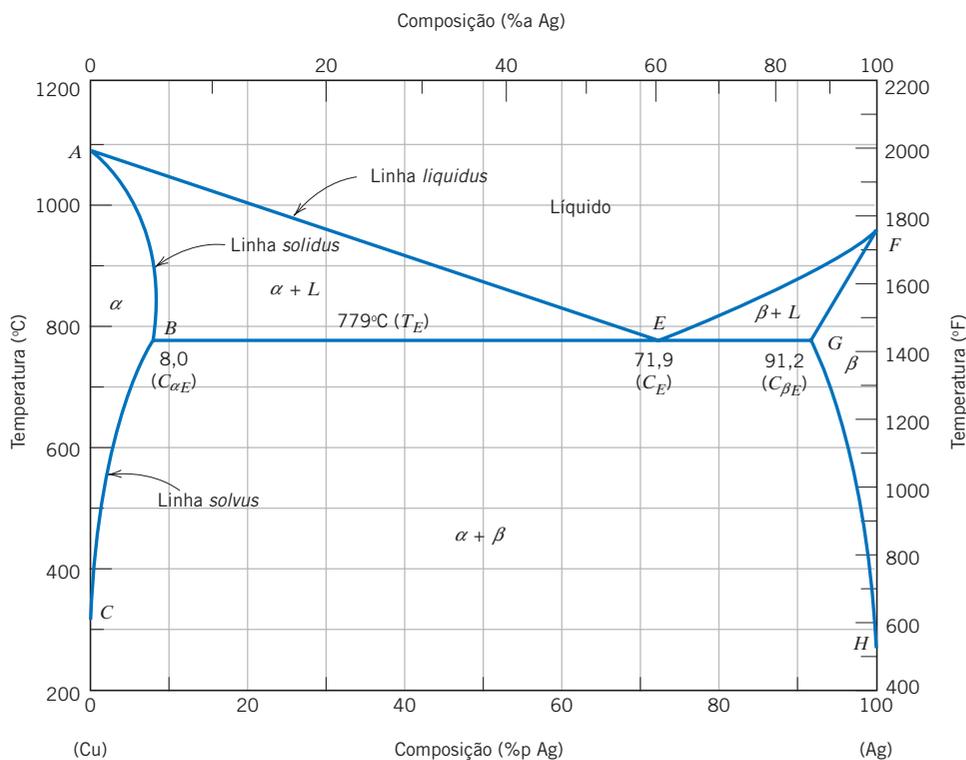


Figura 9.7 O diagrama de fases cobre-prata. [Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2ª edição, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

Dessa forma, a solubilidade em cada uma dessas fases sólidas é limitada, pois em qualquer temperatura abaixo da linha *BEG* apenas uma concentração limitada de prata irá se dissolver no cobre (para a fase α), e de maneira análoga para o cobre na prata (para a fase β). O limite de solubilidade para a fase α corresponde à linha fronteira, identificada por *CBA*, entre as regiões das fases $\alpha/(\alpha + \beta)$ e $\alpha/(\alpha + L)$; ele aumenta com o aumento da temperatura até um valor máximo [8,0 %p Ag a 779°C (1434°F)], no ponto *B*, e diminui novamente a zero na temperatura de fusão do cobre puro, ponto *A* [1085°C (1985°F)]. Nas temperaturas abaixo de 779°C (1434°F), a linha do limite de solubilidade do sólido, separando as regiões das fases α e $\alpha + \beta$ é denominada **linha solvus**; a fronteira *AB* entre os campos α e $\alpha + L$ é a **linha solidus**, como indicado na Figura 9.7. Para a fase β , as linhas *solvus* e *solidus* também existem, e são as linhas *HG* e *GF*, respectivamente, como está mostrado na figura. A solubilidade máxima do cobre na fase β , ponto *G* (8,8 %p Cu), também ocorre a 779°C (1434°F). A linha horizontal *BEG*, que é paralela ao eixo das composições e que se estende entre essas posições de solubilidades máximas, também pode ser considerada uma linha *solidus*; ela representa a temperatura mais baixa na qual pode existir uma fase líquida para qualquer liga cobre-prata que esteja em equilíbrio.

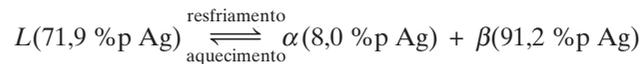
Existem, também, três regiões bifásicas no sistema cobre-prata (veja a Figura 9.7): $\alpha + L$, $\beta + L$ e $\alpha + \beta$. As soluções sólidas das fases α e β coexistem em todas as composições e temperaturas dentro do campo das fases $\alpha + \beta$; as fases $\alpha +$ líquido e $\beta +$ líquido também coexistem nas suas respectivas regiões. Adicionalmente, as composições e a quantidade relativa das fases podem ser determinadas utilizando-se linhas de amarração e a regra da alavanca, como foi descrito anteriormente.

Conforme a prata é adicionada ao cobre, a temperatura na qual a liga se torna totalmente líquida diminui ao longo da **linha liquidus**, curva *AE*; dessa forma, a temperatura de fusão do cobre é reduzida por adições de prata. O mesmo pode ser dito para a prata: a introdução do cobre reduz a temperatura para a fusão completa ao longo da outra linha *liquidus*, *FE*. Essas linhas *liquidus* se encontram no ponto *E* do diagrama de fases, que é designado pela composição C_E e pela temperatura T_E . Para o sistema cobre-prata, os valores desses dois parâmetros, C_E e T_E , são 71,9 %p Ag e 779°C (1434°F), respectivamente. Também deve ser observado que existe uma isoterma horizontal a 779°C e que está representada pela linha identificada como *BEG* que também passa através do ponto *E*.

Uma importante reação ocorre para uma liga com composição C_E conforme ela muda de temperatura ao passar pela temperatura T_E ; essa reação pode ser escrita da seguinte maneira:



Em outras palavras, mediante um resfriamento, uma fase líquida se transforma em duas fases sólidas, α e β , na temperatura T_E ; a reação oposta ocorre quando a liga é aquecida. Essa é chamada **reação eutética** (*eutético* significa “que se funde com facilidade”), e C_E e T_E representam a composição e a temperatura do eutético, respectivamente; $C_{\alpha E}$ e $C_{\beta E}$ são as respectivas composições das fases α e β na temperatura T_E . Dessa forma, para o sistema cobre-prata, a reação eutética, Equação 9.8, pode ser escrita da seguinte maneira:



Com frequência, a linha *solidus* horizontal em T_E é chamada de *isoterma eutética*.

A reação eutética, no resfriamento, é semelhante à solidificação dos componentes puros, no sentido de que a reação prossegue até sua conclusão em uma temperatura constante, ou *isotermicamente*, à T_E . Entretanto, o produto sólido da solidificação eutética consiste sempre em duas fases sólidas, enquanto para o componente puro é formada apenas uma única fase. Por causa dessa reação eutética, os diagramas de fases semelhantes ao da Figura 9.7 são denominados *diagramas de fases eutéticos*; os componentes que exibem esse comportamento formam um *sistema eutético*.

Na construção dos diagramas de fases binários é importante compreender que uma ou, no máximo, duas fases podem estar em equilíbrio em um campo de fases. Isso também é verdadeiro para os diagramas de fases das Figuras 9.3a e 9.7. Para um sistema eutético, três fases (α , β e L) podem estar em equilíbrio, porém somente em pontos ao longo da isoterma eutética. Outra regra geral é a de que as regiões monofásicas estão sempre separadas umas das outras por uma região bifásica, a

linha solvus
linha solidus

linha liquidus

A reação eutética
(de acordo com a
Figura 9.7)

reação eutética

Termos da Reação
Eutética

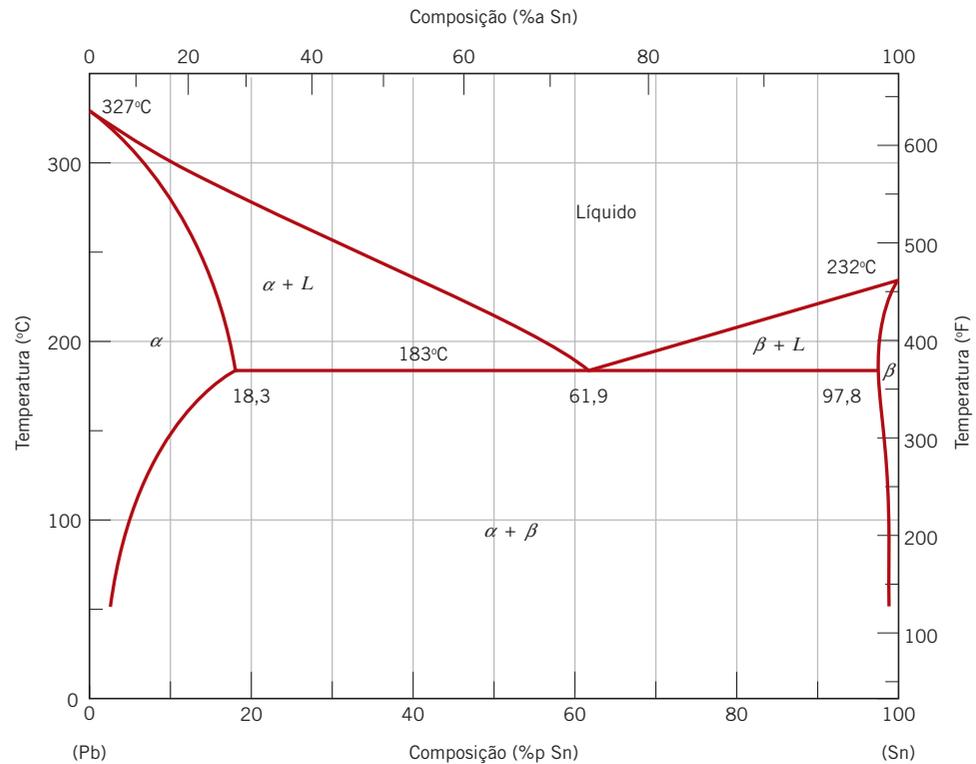


Figura 9.8 Diagrama de fases chumbo-estanho.

[Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2ª edição, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

Como Eu Leio um Diagrama de Fases?

qual é composta pelas duas fases que ela separa. Por exemplo, o campo $\alpha + \beta$ está localizado entre as regiões monofásicas α e β na Figura 9.7.

Outro sistema eutético comum é aquele para o chumbo e o estanho; o diagrama de fases (Figura 9.8) para esse sistema tem um formato geral semelhante ao do sistema cobre-prata. No sistema chumbo-estanho, as fases das soluções sólidas também são designadas por α e β ; nesse caso, α representa uma solução sólida de estanho no chumbo; para β , o estanho é o solvente, e o chumbo é o soluto. O ponto invariante eutético se localiza em 61,9 %p Sn, e a 183°C (361°F). Obviamente, como pode ser observado pela comparação dos seus diagramas de fases, as composições para as solubilidades sólidas máximas, assim como as temperaturas de fusão dos componentes, são diferentes para os sistemas cobre-prata e chumbo-estanho.

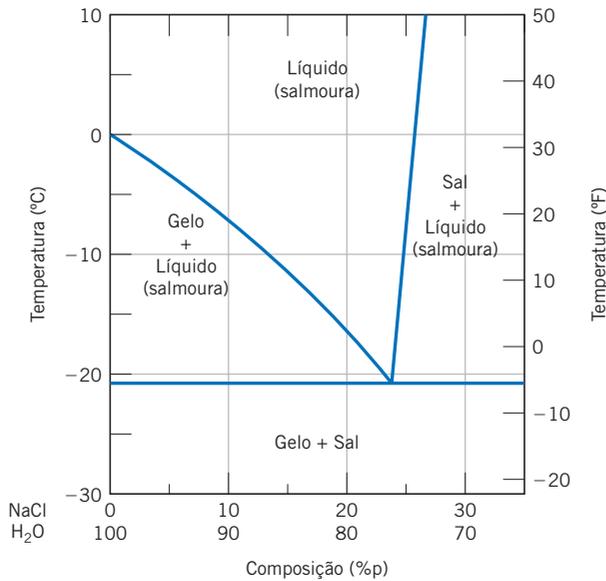
Ocasionalmente, são preparadas ligas com baixas temperaturas de fusão e composições próximas às do eutético. Um exemplo bastante comum é a solda de estanho 60-40, que contém 60 %p Sn e 40 %p Pb. A Figura 9.8 indica que uma liga com essa composição está completamente fundida a aproximadamente 185°C (365°F), o que torna esse material especialmente atrativo como uma solda para aplicações em baixas temperaturas, uma vez que ela pode ser fundida com facilidade.

Verificação de Conceitos 9.5 A 700°C (1290°F), qual é a solubilidade máxima (a) do cobre na prata? (b) E da prata no cobre?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]



Verificação de Conceitos 9.6 Abaixo está uma parte do diagrama de fases H₂O-NaCl:



- (a) Considerando esse diagrama, explique de maneira sucinta como o espalhamento de sal sobre gelo que se encontra a uma temperatura abaixo de 0°C (32°F) pode causar o derretimento do gelo.
- (b) Em que temperatura o sal não é mais útil para causar o derretimento do gelo?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 9.2

Determinação das Fases Presentes e Cálculos das Composições das Fases

Para uma liga com 40 %p Sn-60 %p Pb a 150°C (300°F), (a) Qual(is) fase(s) está(ão) presente(s)? (b) Qual(is) é(são) a(s) composição(ões) dessa(s) fase(s)?

Solução

- (a) Localize esse ponto temperatura-composição no diagrama de fases (ponto B na Figura 9.9). Uma vez que ele está dentro da região $\alpha + \beta$, tanto a fase α quanto a fase β coexistirão.
- (b) Uma vez que duas fases estão presentes, torna-se necessário construir uma linha de amarração pelo campo das fases $\alpha + \beta$ a 150°C, como indicado na Figura 9.9. A composição da fase α corresponde à interseção da linha de amarração com a linha *solvus* entre fases $\alpha/(\alpha + \beta)$ — em aproximadamente 11 %p Sn-89 %p Pb, representada como C_α . De maneira semelhante para a fase β , sua composição será de aproximadamente 98 %p Sn-2 %p Pb (C_β).

Cálculos para um Diagrama de Fases Eutético Binário

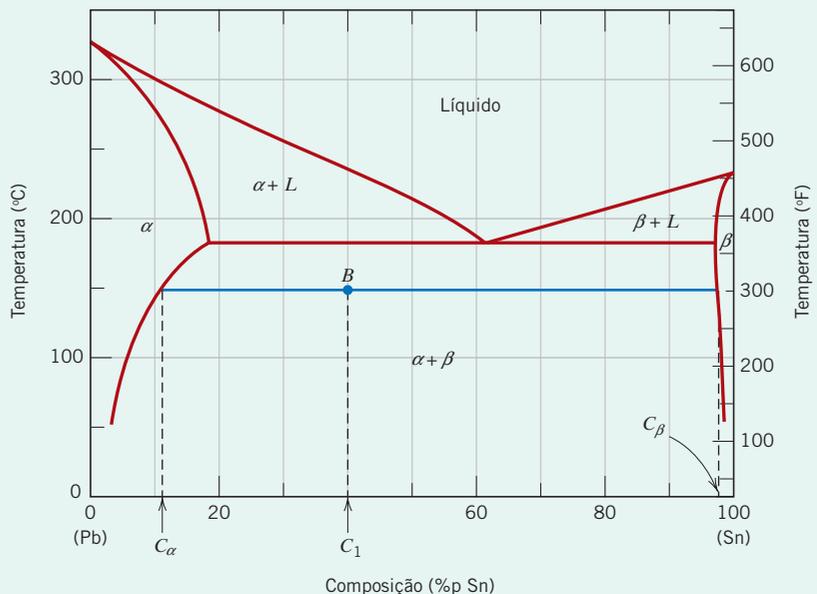


Figura 9.9 Diagrama de fases chumbo-estanho. Nos Problemas-Exemplo 9.2 e 9.3, as composições e as quantidades relativas das fases são calculadas para a liga 40 %p Sn-60 %p Pb a 150°C (ponto B).

PROBLEMA-EXEMPLO 9.3

Determinações das Quantidades Relativas das Fases — Frações Mássicas e Volumétricas

Para a liga chumbo-estanho do Problema-Exemplo 9.2, calcule as quantidades relativas de cada fase presente em termos **(a)** da fração mássica e **(b)** da fração volumétrica. As massas específicas do Pb e do Sn a 150°C são 11,23 e 7,24 g/cm³, respectivamente.

Solução

(a) Uma vez que a liga consiste em duas fases, torna-se necessário empregar a regra da alavanca. Se C_1 representa a composição global da liga, as frações mássicas podem ser calculadas pela subtração das composições, em termos da porcentagem em peso de estanho, da seguinte maneira:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{98 - 40}{98 - 11} = 0,67$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{98 - 11} = 0,33$$

(b) Para calcular as frações volumétricas é necessário, em primeiro lugar, determinar a massa específica de cada fase empregando-se a Equação 4.10a. Dessa forma,

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{C_{\text{Sn}(\alpha)}}{\rho_{\text{Sn}}} + \frac{C_{\text{Pb}(\alpha)}}{\rho_{\text{Pb}}}}$$

em que $C_{\text{Sn}(\alpha)}$ e $C_{\text{Pb}(\alpha)}$ representam as concentrações em porcentagem em peso de estanho e de chumbo na fase α , respectivamente. A partir do Problema-Exemplo 9.2, esses valores são de 11 %p e 89 %p. A incorporação desses valores, juntamente com as massas específicas dos dois componentes, leva a

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{11}{7,24 \text{ g/cm}^3} + \frac{89}{11,23 \text{ g/cm}^3}} = 10,59 \text{ g/cm}^3$$

De maneira semelhante para a fase β :

$$\begin{aligned} \rho_\beta &= \frac{100}{\frac{C_{\text{Sn}(\beta)}}{\rho_{\text{Sn}}} + \frac{C_{\text{Pb}(\beta)}}{\rho_{\text{Pb}}}} \\ &= \frac{100}{\frac{98}{7,24 \text{ g/cm}^3} + \frac{2}{11,23 \text{ g/cm}^3}} = 7,29 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Agora, torna-se necessário empregar as Equações 9.6a e 9.6b para determinar V_α e V_β , da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} V_\alpha &= \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \\ &= \frac{\frac{0,67}{10,59 \text{ g/cm}^3}}{\frac{0,67}{10,59 \text{ g/cm}^3} + \frac{0,33}{7,29 \text{ g/cm}^3}} = 0,58 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_\beta &= \frac{\frac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \\ &= \frac{\frac{0,33}{7,29 \text{ g/cm}^3}}{\frac{0,67}{10,59 \text{ g/cm}^3} + \frac{0,33}{7,29 \text{ g/cm}^3}} = 0,42 \end{aligned}$$

Como Eu
Determino
a Fração
Volumétrica de
Cada Fase?

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Soldas Isentas de Chumbo

Soldas são ligas metálicas empregadas para colar ou unir dois ou mais componentes (geralmente, outras ligas metálicas). As soldas são usadas extensivamente na indústria eletrônica para unir fisicamente componentes uns a outros. Além disso, elas devem permitir a expansão e a contração dos vários componentes, transmitir sinais elétricos e também dissipar qualquer calor que seja gerado. A ação de união é obtida com a fusão do material da solda, de maneira que este flua entre os componentes a serem unidos (os quais não se fundem), e, finalmente, ao se solidificar, forme uma união física com todos esses componentes.

No passado, a ampla maioria das soldas eram ligas chumbo-estanho. Esses materiais são confiáveis, baratos e apresentam temperaturas de fusão relativamente baixas. A solda chumbo-estanho mais comum é composta de 63 %p Sn-37 %p Pb. De acordo com o diagrama de fases chumbo-estanho (Figura 9.8), essa composição está próxima da composição do eutético e tem temperatura de fusão de aproximadamente 183°C, a menor temperatura possível com a existência de uma fase líquida (em equilíbrio) para o sistema chumbo-estanho. Consequentemente, essa liga é, com frequência, chamada de “solda eutética chumbo-estanho”.

Infelizmente, o chumbo é um metal moderadamente tóxico, e há uma séria preocupação em relação ao impacto ambiental causado pelo descarte de produtos contendo chumbo; isso pode percolar para os lençóis freáticos a partir de aterros sanitários ou poluir o ar quando os produtos são incinerados. Em alguns países, portanto, foram criadas leis que banem o uso de soldas contendo chumbo. Isso forçou o desenvolvimento de soldas isentas de chumbo, as quais, entre outras coisas, devem apresentar temperaturas (ou faixas de temperaturas) de fusão relativamente baixas. Muitas dessas soldas consistem em ligas de estanho que contêm concentrações relativamente baixas de cobre, prata, bismuto, e/ou antimônio. As composições, assim como as temperaturas *liquidus* e *solidus* de várias soldas isentas de chumbo, estão listadas na Tabela 9.1. Duas soldas que contêm chumbo também estão incluídas nessa tabela.

As temperaturas (ou faixas de temperaturas) de fusão são importantes no desenvolvimento e seleção dessas novas ligas para soldas; essa informação se encontra disponível nos diagramas de fases. Por exemplo, uma fração do lado rico em estanho do diagrama de fases prata-estanho está mostrada na Figura 9.10. Observa-se, nesse diagrama, que existe um eutético em 96,5 %p Sn e 221°C; essas são, de fato, a composição e a temperatura de fusão, respectivamente, da solda 96,5 Sn-3,5 Ag (Tabela 9.1).

Tabela 9.1 Composições, Temperaturas *Solidus* e Temperaturas *Liquidus* para Duas Soldas Contendo Chumbo e Cinco Soldas Isentas de Chumbo

Composição (%p)	Temperatura <i>Solidus</i> (°C)	Temperatura <i>Liquidus</i> (°C)
Soldas Contendo Chumbo		
63 Sn-37 Pb ^a	183	183
50 Sn-50 Pb	183	214
Soldas Isentas de Chumbo		
99,3 Sn-0,7 Cu ^a	227	227
96,5 Sn-3,5 Ag ^a	221	221
95,5 Sn-3,8 Ag-0,7 Cu	217	220
91,8 Sn-3,4 Ag-4,8 Bi	211	213
97,0 Sn-2,0 Cu-0,85 Sb-0,2 Ag	219	235

^aAs composições dessas ligas são composições eutéticas; portanto, suas temperaturas *solidus* e *liquidus* são idênticas.

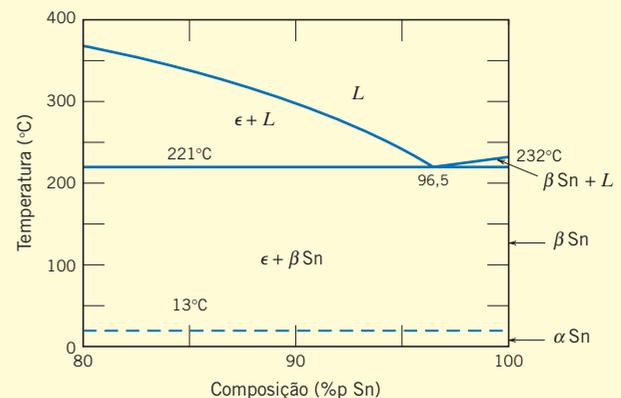


Figura 9.10 O lado rico em estanho do diagrama de fases prata-estanho.

[Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, H. Baker (Editor), ASM International, 1992. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

9.12 DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM LIGAS EUTÉTICAS

Dependendo da composição, é possível haver vários tipos de microestruturas diferentes para o resfriamento lento de ligas que pertencem aos sistemas eutéticos binários. Essas possibilidades serão consideradas em termos do diagrama de fases chumbo-estanho (Figura 9.8).

O primeiro caso se aplica às composições que variam entre um componente puro e a solubilidade sólida máxima para aquele componente à temperatura ambiente [20°C (70°F)]. Para o sistema chumbo-estanho, isso inclui as ligas ricas em chumbo que contêm entre 0 e aproximadamente 2 %p Sn (a solução sólida da fase α) e, também, entre aproximadamente 99 %p Sn e o estanho puro (para a fase β). Por exemplo, considere uma liga com composição C_1 (Figura 9.11) conforme ela é resfriada lentamente a partir de uma temperatura na região da fase líquida, digamos, 350°C; isso corresponde a um deslocamento vertical para baixo ao longo da linha tracejada ww' na figura. A liga permanece totalmente líquida e com composição C_1 até a linha *liquidus* ser cruzada em aproximadamente 330°C, quando a fase α sólida começa a se formar. Ao passar por essa estreita região bifásica $\alpha + L$, a solidificação prossegue da mesma maneira como foi descrito para a liga cobre-níquel na seção anterior; isto é, com o prosseguimento do resfriamento, uma quantidade maior da fase α sólida se forma. Além disso, as composições das fases líquida e sólida são diferentes, seguindo, respectivamente, ao longo das fronteiras das linhas *liquidus* e *solidus*. A solidificação atinge seu término no ponto em que a linha ww' cruza a linha *solidus*. A liga resultante é policristalina, com uma composição uniforme C_1 , e nenhuma mudança subsequente ocorrerá no resfriamento até a temperatura ambiente. Essa microestrutura está representada esquematicamente no detalhe no ponto c da Figura 9.11.

O segundo caso considerado aplica-se às composições que se encontram na faixa entre o limite de solubilidade à temperatura ambiente e a solubilidade sólida máxima na temperatura do eutético. Para o sistema chumbo-estanho (Figura 9.8), essas composições se estendem desde aproximadamente 2 %p Sn até 18,3 %p Sn (para as ligas ricas em chumbo), e desde 97,8 %p Sn até aproximadamente 99 %p Sn (para as ligas ricas em estanho). Vamos examinar uma liga com composição C_2 , à medida que ela é resfriada ao longo da linha vertical xx' na Figura 9.12. Até a interseção da linha xx' com a linha *solvus*, as mudanças que ocorrem são semelhantes ao caso anterior, conforme passamos pelas regiões de fases correspondentes (como demonstrado pelos detalhes nos pontos d , e e f). Imediatamente acima da interseção com a linha *solvus*, ponto f , a

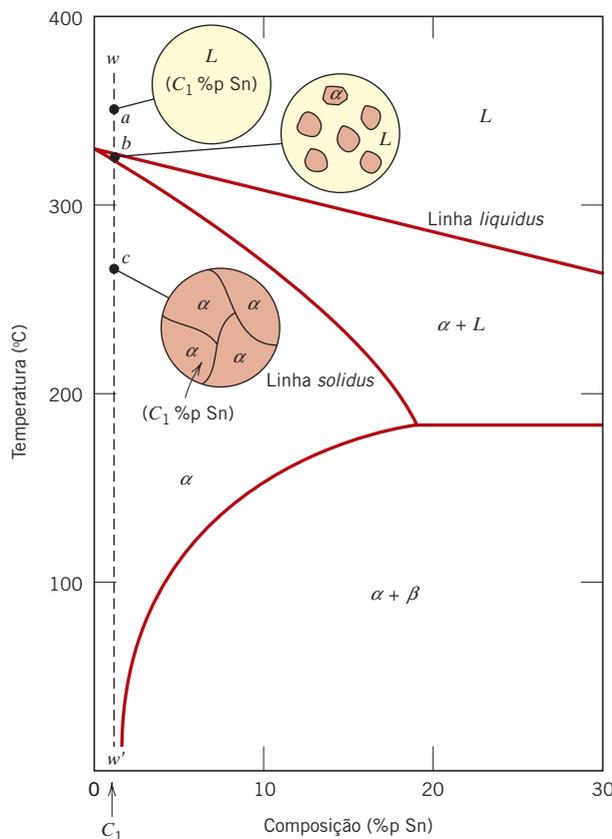
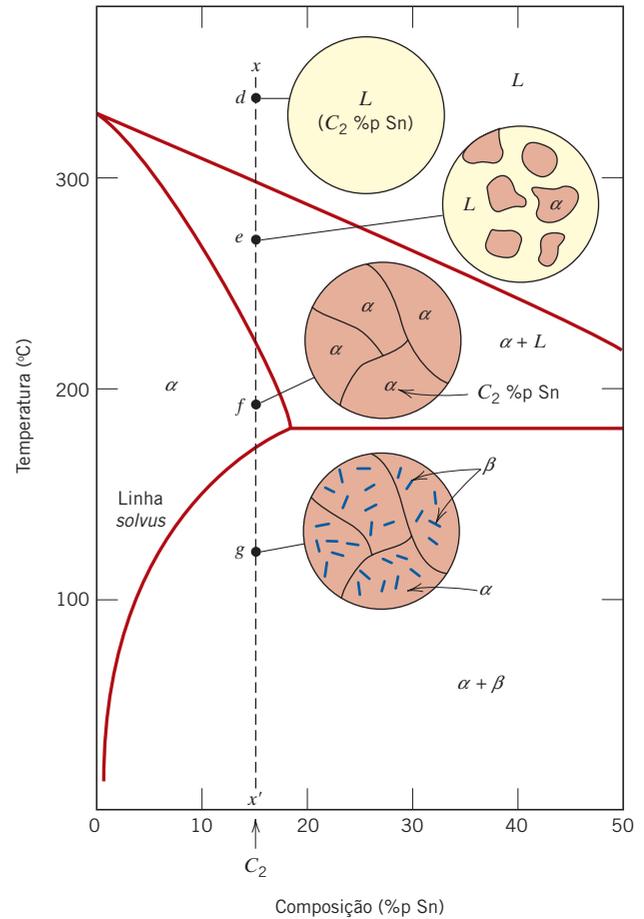


Figura 9.11 Representações esquemáticas das microestruturas em equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com composição C_1 conforme é resfriada a partir da região da fase líquida.

Figura 9.12 Representações esquemáticas das microestruturas em equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com composição C_2 , à medida que ela é resfriada a partir da região da fase líquida.

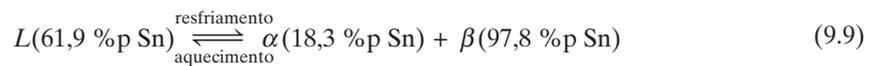


microestrutura consiste em grãos de α com composição C_2 . Ao cruzar a linha *solvus*, a solubilidade sólida de α é excedida, o que resulta na formação de pequenas partículas da fase β ; essas partículas estão indicadas no detalhe da microestrutura no ponto g . Com a continuação do resfriamento, essas partículas crescerão em tamanho, pois a fração mássica da fase β aumenta ligeiramente com a diminuição da temperatura.



Eutético
(Pb-Sn)

O terceiro caso envolve a solidificação da composição eutética, 61,9 %p Sn (C_3 na Figura 9.13). Vamos considerar uma liga com essa composição que seja resfriada a partir de uma temperatura na região da fase líquida (por exemplo, 250°C) ao longo da linha vertical yy' na Figura 9.13. Conforme a temperatura é reduzida, nenhuma alteração ocorre até alcançar a temperatura do eutético, 183°C. Ao cruzar a isoterma eutética, o líquido se transforma nas duas fases α e β . Essa transformação pode ser representada pela reação



em que as composições das fases α e β são ditadas pelos pontos nas extremidades da isoterma eutética.

Durante essa transformação, deve haver necessariamente uma redistribuição dos componentes chumbo e estanho, visto que as fases α e β têm composições diferentes, e nenhuma dessas composições é igual à do líquido (como indicado na Equação 9.9). Essa redistribuição ocorre por difusão atômica. A microestrutura do sólido que resulta dessa transformação consiste em camadas alternadas (algumas vezes chamadas de *lamelas*) das fases α e β , as quais se formam simultaneamente durante a transformação. Essa microestrutura, representada esquematicamente na Figura 9.13, ponto i , é chamada de **estrutura eutética**, e é característica dessa reação. Uma micrografia dessa estrutura para o eutético do sistema chumbo-estanho está mostrada na Figura 9.14. O resfriamento subsequente da liga desde uma posição imediatamente abaixo da temperatura eutética até a temperatura ambiente resultará apenas em alterações microestruturais de menor importância.

estrutura eutética

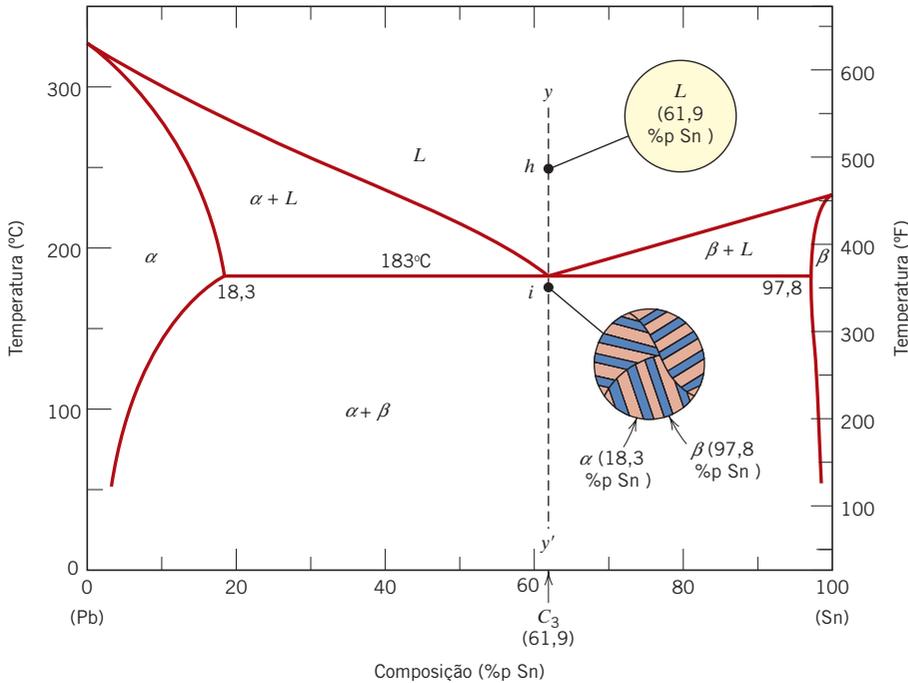


Figura 9.13 Representações esquemáticas das microestruturas em equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com a composição eutética C_3 , acima e abaixo da temperatura do eutético.

Como as Microestruturas Eutéticas se Formam?

A mudança microestrutural que acompanha essa transformação eutética está representada esquematicamente na Figura 9.15, e mostra o crescimento das camadas α e β do eutético para o interior da fase líquida, substituindo-a. O processo de redistribuição do chumbo e do estanho ocorre por difusão no líquido localizado imediatamente à frente da interface eutético-líquido. As setas indicam as direções da difusão dos átomos de chumbo e de estanho; os átomos de chumbo difundem-se em direção às camadas da fase α , uma vez que essa fase α é rica em chumbo (18,3 %p Sn-81,7 %p Pb); de maneira oposta, a difusão dos átomos de estanho se dá em direção às camadas da fase β , rica em estanho (97,8 %p Sn-2,2 %p Pb). A estrutura eutética se forma nessas camadas alternadas, pois nessa configuração lamelar a difusão atômica do chumbo e do estanho deve ocorrer ao longo de distâncias relativamente curtas.

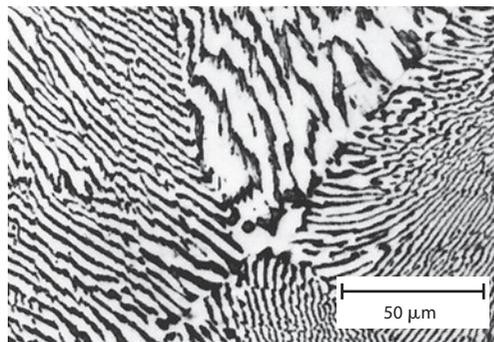


Figura 9.14 Micrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho com a composição eutética. Essa microestrutura consiste em camadas alternadas de uma solução sólida da fase α rica em chumbo (camadas escuras) e de uma solução sólida da fase β rica em estanho (camadas claras). Ampliação de 375 \times . (De *Metals Handbook*, 9ª edição, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

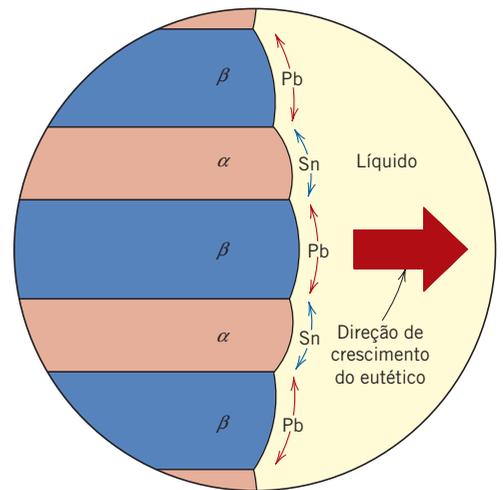


Figura 9.15 Representação esquemática da formação da estrutura eutética para o sistema chumbo-estanho. As direções de difusão dos átomos de estanho e chumbo estão indicadas pelas setas.

Quais Microestruturas Eutéticas Estão Relacionadas com as Regiões de um Diagrama de Fases Eutético?



Micrografia mostrando uma interface de matriz reversível (isto é, uma inversão do padrão preto no branco ao padrão branco no preto à la Escher) para uma liga eutética alumínio-cobre. Ampliação desconhecida.

(De *Metals Handbook*, Vol. 9, 9ª edição, *Metallography and Microstructures*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



Eutético (Pb-Sn)

fase eutética
fase primária

microconstituente

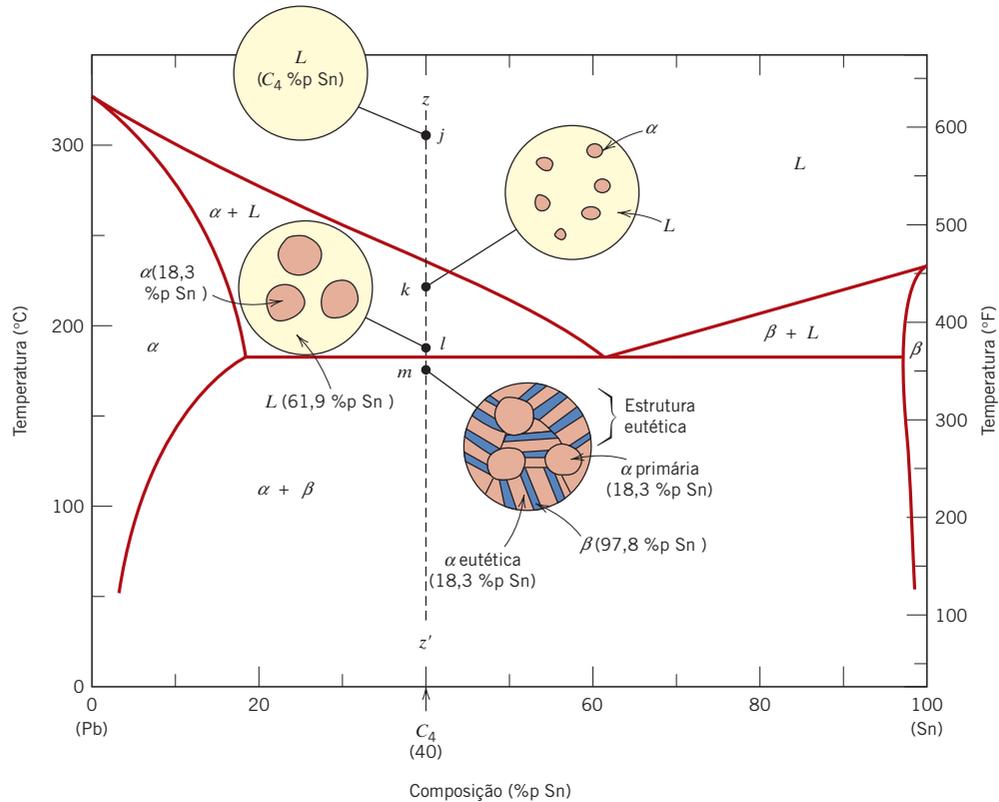


Figura 9.16 Representações esquemáticas das microestruturas em equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com a composição C_4 conforme é resfriada a partir da região da fase líquida.

O quarto e último caso microestrutural para esse sistema inclui todas as composições, à exceção da eutética, que, quando resfriadas, cruzam a isoterma eutética. Considere, por exemplo, a composição C_4 (Figura 9.16), que se encontra à esquerda do eutético. Conforme a temperatura é reduzida, nos movemos para baixo a partir do ponto j , ao longo da linha zz' . O desenvolvimento da microestrutura entre os pontos j e l é semelhante àquele do segundo caso, de modo tal que, imediatamente antes do cruzamento da isoterma eutética (ponto l), as fases α e líquida estão presentes e apresentam composições de aproximadamente 18,3 e 61,9 %p Sn, respectivamente, como determinado a partir da linha de amarração apropriada. Conforme a temperatura é reduzida para imediatamente abaixo daquela do eutético, a fase líquida, que possui a composição eutética, se transforma na estrutura eutética (isto é, lamelas alternadas de α e β); alterações insignificantes ocorrerão com a fase α que se formou durante o resfriamento pela região $\alpha + L$. Essa microestrutura está representada esquematicamente no detalhe do ponto m na Figura 9.16. Dessa forma, a fase α estará presente tanto na estrutura eutética quanto na fase que se formou durante o resfriamento pelo campo das fases $\alpha + L$. Para distinguir uma fase α da outra, a que se encontra na estrutura eutética é denominada α **eutética**, enquanto a outra, que se formou antes do cruzamento da isoterma eutética, é denominada α **primária**; ambas estão identificadas na Figura 9.16. A micrografia da Figura 9.17 é de uma liga chumbo-estanho em que estão mostradas as estruturas α primária e eutética.

Ao lidar com microestruturas, convém sempre usar o termo **microconstituente**, isto é, um elemento da microestrutura que possui uma estrutura característica e identificável. Por exemplo, no detalhe do ponto m (Figura 9.16), existem dois microconstituintes — a fase α primária e a estrutura eutética. Nesse sentido, a estrutura eutética é um microconstituente, apesar de ser uma mistura de duas fases, já que tem uma estrutura lamelar distinta com uma razão fixa entre as duas fases.

É possível calcular a quantidade relativa dos microconstituintes — eutético e α primário. Uma vez que o microconstituente eutético sempre se forma a partir do líquido com a composição eutética, pode-se considerar que esse microconstituente tem uma composição de 61,9 %p Sn. Assim, a regra da alavanca é aplicada utilizando-se uma linha de amarração entre a fronteira entre as fases $\alpha - (\alpha + \beta)$ (18,3 %p Sn) e a composição eutética. Por exemplo, considere a liga com composição C'_4 na Figura 9.18. A fração do microconstituente eutético W_e é simplesmente a mesma que a fração do líquido W_L a partir do qual ele se transformou, ou seja

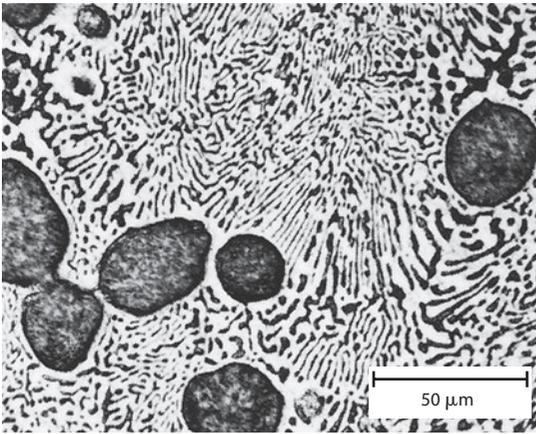


Figura 9.17 Micrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho de composição 50 %p Sn-50 %p Pb. Essa microestrutura é composta por uma fase α primária rica em chumbo (grandes regiões escuras) em uma estrutura eutética lamelar que consiste em uma fase β rica em estanho (camadas claras) e uma fase α rica em chumbo (camadas escuras). Ampliação de 400 \times . (De *Metals Handbook*, Vol. 9, 9ª edição, *Metallography and Microstructures*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

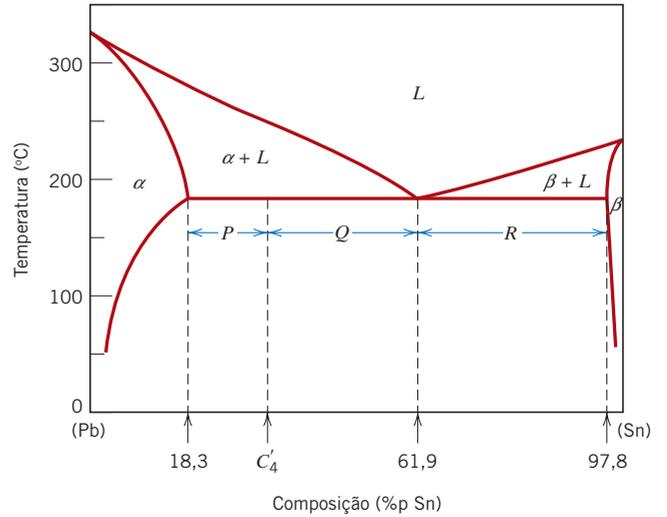


Figura 9.18 O diagrama de fases chumbo-estanho empregado nos cálculos para a quantidade relativa dos microconstituintes α primária e eutético para uma liga com composição C'_4 .

Expressão da regra da alavanca para o cálculo das frações mássicas do microconstituente eutético e da fase líquida (composição C'_4 , conforme a Figura 9.18)

$$W_e = W_L = \frac{P}{P + Q} = \frac{C'_4 - 18,3}{61,9 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{43,6} \quad (9.10)$$

Adicionalmente, a fração de α primária, $W_{\alpha'}$, é simplesmente a fração da fase α que existia antes da transformação eutética; ou, a partir da Figura 9.18,

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica da fase α primária

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q} = \frac{61,9 - C'_4}{61,9 - 18,3} = \frac{61,9 - C'_4}{43,6} \quad (9.11)$$

As frações da fase α total, W_{α} (tanto eutética quanto primária), e também da fase β total, W_{β} , são determinadas usando a regra da alavanca e uma linha de amarração que se estende *totalmente pelo campo das fases $\alpha + \beta$* . Novamente, para uma liga que apresenta a composição C'_4 ,

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica total da fase α

$$W_{\alpha} = \frac{Q + R}{P + Q + R} = \frac{97,8 - C'_4}{97,8 - 18,3} = \frac{97,8 - C'_4}{79,5} \quad (9.12)$$

e

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica total da fase β

$$W_{\beta} = \frac{P}{P + Q + R} = \frac{C'_4 - 18,3}{97,8 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{79,5} \quad (9.13)$$

Transformações e microestruturas análogas resultam para as ligas que apresentam composições à direita do eutético (isto é, entre 61,9 e 97,8 %p Sn). Entretanto, abaixo da temperatura eutética, a microestrutura consistirá nos microconstituintes eutético e β primário, uma vez que no resfriamento, a partir do líquido, passamos pelo campo das fases β + líquido.

Quando, para o quarto caso (representado na Figura 9.16), não são mantidas as condições de equilíbrio ao se passar pela região das fases α (ou β) + líquido, as seguintes consequências resultam para a microestrutura após a isoterma eutética ser atravessada: (1) os grãos do microconstituente primário ficam zonados, isto é, têm uma distribuição não uniforme do soluto em seu interior; e (2) a fração do microconstituente eutético formado é maior do que para a situação de equilíbrio.

9.13 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO CONTENDO FASES OU COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS

solução sólida terminal
solução sólida intermediária

Os diagramas de fases isomorfos e eutéticos discutidos até agora são relativamente simples, mas aqueles para muitos sistemas de ligas binárias são muito mais complexos. Os diagramas de fases eutéticos cobre-prata e chumbo-estanho (Figuras 9.7 e 9.8) têm apenas duas fases sólidas, α e β ; essas são algumas vezes denominadas **soluções sólidas terminais**, pois existem em faixas de composições próximas às extremidades de concentração do diagrama de fases. Em outros sistemas de ligas, podem ser encontradas **soluções sólidas intermediárias** (ou *fases intermediárias*) em outras composições que não nos dois extremos de composições. Esse é o caso para o sistema cobre-zinco. Seu diagrama de fases (Figura 9.19) pode, a princípio, parecer formidável, pois há alguns pontos invariantes e reações semelhantes às do eutético, que ainda não foram discutidos. Além disso, existem seis soluções sólidas diferentes — duas terminais (α e η) e quatro intermediárias (β , γ , δ e ϵ). (A fase β é denominada uma *solução sólida ordenada*, na qual os átomos de cobre e de zinco estão situados em um arranjo específico e ordenado em cada célula unitária.) Algumas linhas de fronteiras entre fases próximas à parte inferior da Figura 9.19 estão tracejadas para indicar que suas posições não foram determinadas com exatidão. A razão para tal é que em baixas temperaturas as taxas de difusão são muito lentas; um tempo excessivamente longo é necessário para alcançar o equilíbrio. Novamente, apenas regiões monofásicas e bifásicas são encontradas no diagrama, e as mesmas regras estabelecidas na Seção 9.8 são aplicadas para calcular a composição e a quantidade relativa das fases. Os latões comerciais são ligas cobre-zinco ricas em cobre; por exemplo, o latão para cartuchos apresenta uma composição de 70 %p Cu-30 %p Zn, e uma microestrutura formada por uma única fase α .

composto intermetálico

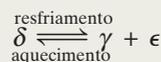
Para alguns sistemas, em vez de soluções sólidas, podem ser encontrados, no diagrama de fases, compostos intermediários discretos, que apresentam fórmulas químicas específicas; nos sistemas metal-metal, esses compostos são chamados de **compostos intermetálicos**. Por exemplo, considere o sistema magnésio-chumbo (Figura 9.20). O composto Mg_2Pb tem uma composição de 19 %p Mg-81 %p Pb (33 %a Pb), e é representado no diagrama como uma linha vertical, em vez de uma região de fases com largura finita; dessa forma, o Mg_2Pb só pode existir isoladamente com essa exata composição.

Nesse sistema magnésio-chumbo, várias outras características merecem ser observadas. Em primeiro lugar, o composto Mg_2Pb se funde aproximadamente a 550°C (1020°F), como indicado pelo ponto *M* na Figura 9.20. Além disso, a solubilidade do chumbo no magnésio é razoavelmente extensa, como indicado pela extensão de composição relativamente grande para o campo da fase α . Por outro lado, a solubilidade do magnésio no chumbo é extremamente limitada. Isso fica evidente a partir da região muito estreita para a solução sólida terminal β , na extremidade direita, ou rica em chumbo, do diagrama. Finalmente, esse diagrama de fases pode ser considerado como se fossem dois diagramas eutéticos simples, unidos lado a lado, um para o sistema Mg- Mg_2Pb e o outro para o sistema Mg_2Pb -Pb. Assim, o composto Mg_2Pb é realmente considerado um componente. Essa separação de diagramas de fases complexos em unidades componentes menores pode simplificá-los e, ainda, acelerar sua interpretação.

9.14 REAÇÕES EUTETOIDES E PERITÉTICAS

Além do eutético, outros pontos invariantes envolvendo três fases diferentes são encontrados em alguns sistemas de ligas. Um desses pontos ocorre para o sistema cobre-zinco (Figura 9.19) a 560°C (1040°F) e para 74 %p Zn-26 %p Cu. Uma parte do diagrama de fases nessa vizinhança aparece ampliada na Figura 9.21. No resfriamento, uma fase sólida δ se transforma em duas outras fases sólidas (γ e ϵ), de acordo com a reação

A reação eutetoide (conforme o ponto *E*, Figura 9.21)



(9.14)

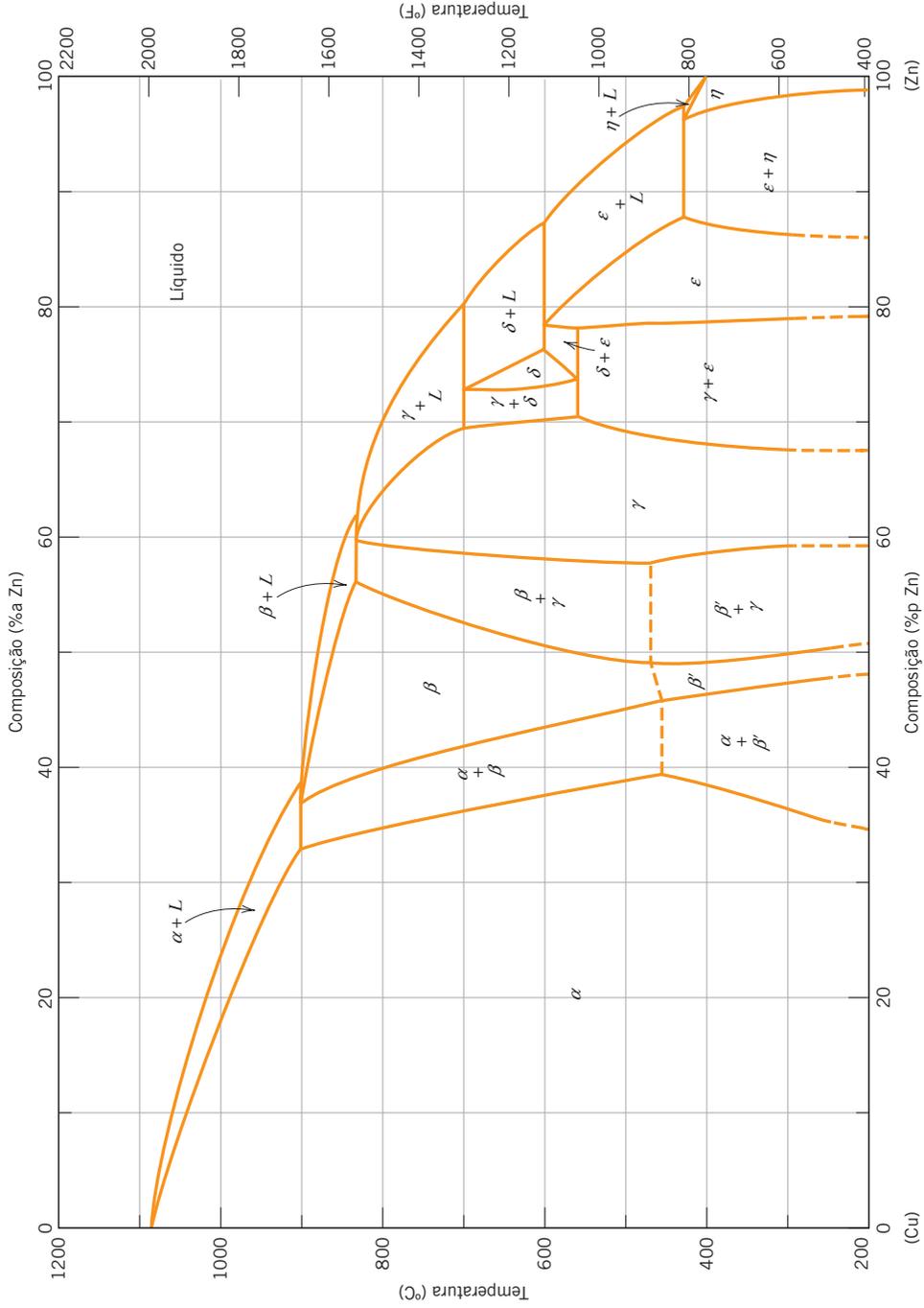


Figura 9.19 Diagrama de fases cobre-zinco. [Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2ª edição, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

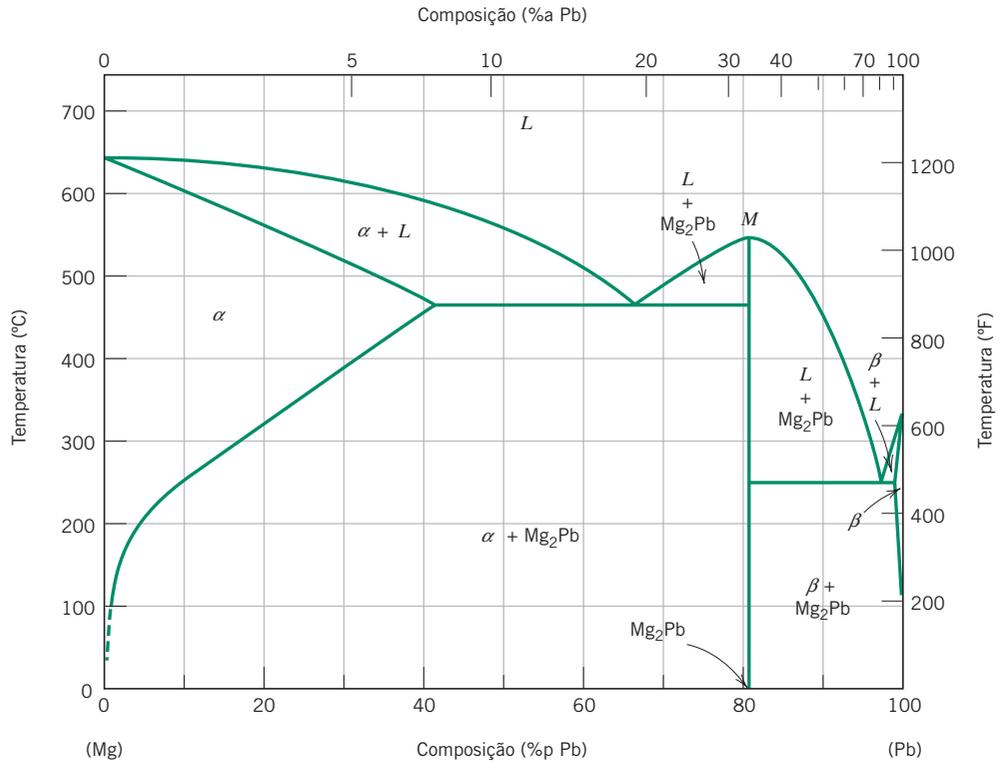


Figura 9.20 Diagrama de fases magnésio-chumbo.

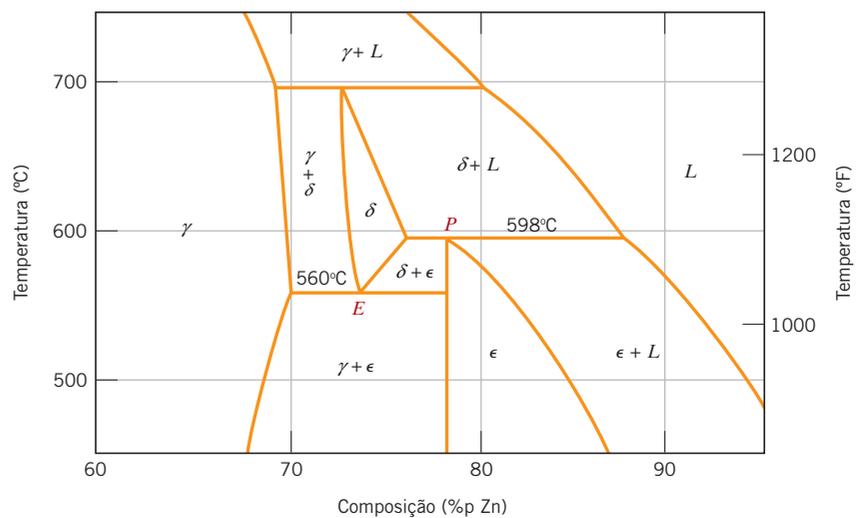
[Adaptada de *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, A. A. Nayeb-Hashemi e J. B. Clark (Editores), 1988. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

reação eutetoide

A reação inversa ocorre no aquecimento. É chamada de **reação eutetoide** (ou semelhante à eutética), e o ponto invariante (ponto *E*, Figura 9.21) e a linha de amarração horizontal a 560°C são denominados *eutetoide* e *isoterma eutetoide*, respectivamente. A característica que distingue um *eutetoide* de um *eutético* é o fato de uma fase sólida, em vez de um líquido, se transformar em duas outras fases sólidas em uma única temperatura. A reação eutetoide é encontrada no sistema ferro-carbono (Seção 9.18) e é muito importante no tratamento térmico dos aços.

Figura 9.21 Uma região do diagrama de fases cobre-zinco que foi ampliada para mostrar os pontos invariantes eutetoide e peritético, identificados como *E* (560°C, 74 %p Zn) e *P* (598°C, 78,6 %p Zn), respectivamente.

[Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2ª edição, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



reação peritética

A **reação peritética** é outra reação invariante envolvendo três fases em equilíbrio. Com essa reação, no aquecimento, uma fase sólida se transforma em uma fase líquida e outra fase sólida. Existe um peritético para o sistema cobre-zinco (Figura 9.21, ponto *P*) a 598°C (1108°F) com 78,6 %p Zn-21,4 %p Cu; essa reação é a seguinte:

A reação peritética (conforme o ponto *P*, Figura 9.21)



Qual É a Diferença entre uma Reação Eutética e uma Eutetoide?

A fase sólida à baixa temperatura pode ser uma solução sólida intermediária (por exemplo, ϵ na reação anterior), ou pode ser uma solução sólida terminal. Um exemplo desse último tipo de peritético existe aproximadamente a 97 %p Zn, a 435°C (815°F) (veja a Figura 9.19), na qual a fase η , quando aquecida, transforma-se nas fases ϵ e líquido. Três outros peritéticos são encontrados no sistema Cu-Zn, cujas reações envolvem as soluções sólidas intermediárias β , δ e γ como as fases à baixa temperatura que se transformam ao serem aquecidas.

9.15 TRANSFORMAÇÕES DE FASES CONGRUENTES

transformação congruente

As transformações de fases podem ser classificadas de acordo com o fato de haver ou não alguma mudança na composição das fases envolvidas. Aquelas transformações para as quais não existem alterações na composição são chamadas **transformações congruentes**. De maneira contrária, nas **transformações incongruentes**, pelo menos uma das fases apresentará uma mudança em sua composição. Exemplos de transformações congruentes incluem as transformações alotrópicas (Seção 3.6) e a fusão de materiais puros. As reações eutéticas e eutetoídes, assim como a fusão de uma liga que pertence a um sistema isomorfo, representam, todas, transformações incongruentes.

As fases intermediárias são algumas vezes classificadas com base no fato de elas se fundirem de maneira congruente ou incongruente. O composto intermetálico Mg_2Pb funde de maneira congruente no ponto designado por *M* no diagrama de fases magnésio-chumbo (Figura 9.20). Ainda, para o sistema níquel-titânio (Figura 9.22), há um ponto de fusão congruente para a solução sólida γ , que é o ponto de tangência para os pares de linhas *liquidus* e *solidus*, a 1310°C e 44,9 %p Ti. Adicionalmente, a reação peritética é um exemplo de fusão incongruente para uma fase intermediária.

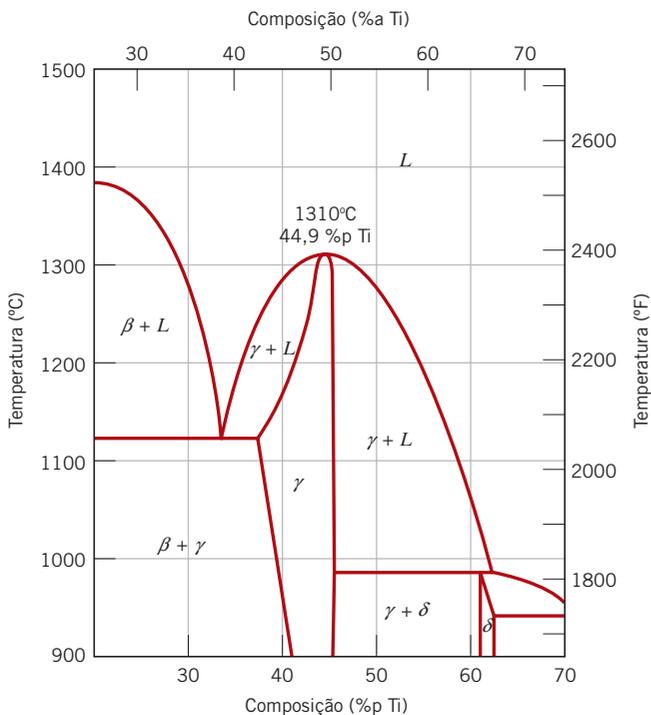
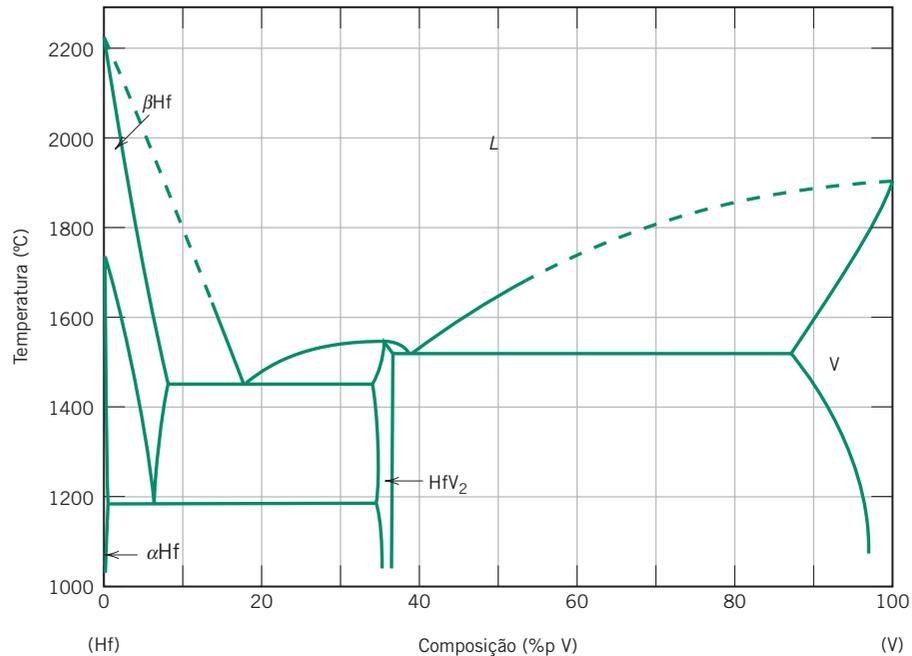


Figura 9.22 Região do diagrama de fases níquel-titânio onde está mostrado um ponto de fusão congruente para a solução sólida da fase γ a 1310°C e 44,9 %p Ti. [Adaptada de *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Editor), 1991. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



Verificação de Conceitos 9.7 Na figura a seguir está o diagrama de fases háfnio-vanádio, em que só as regiões monofásicas estão identificadas. Especifique os pontos temperatura-composição em que ocorrem todos os eutéticos, eutetóides, peritéticos e transformações de fases congruentes. Além disso, para cada um desses pontos, escreva a reação que ocorre no resfriamento. [Diagrama de fases do *ASM Handbook*, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, H. Baker (Editor), 1992, p. 2.244. Reimpresso com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

9.16 DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIOS E DE MATERIAIS CERÂMICOS

Não se deve assumir que os diagramas de fases existem somente para os sistemas metal-metal; na realidade, foram determinados experimentalmente diagramas de fases muito úteis para o projeto e processamento de inúmeros sistemas cerâmicos. Os diagramas de fases para as cerâmicas estão discutidos na Seção 12.7.

Também foram determinados diagramas de fases para sistemas metálicos (assim como cerâmicos) contendo mais de dois componentes; entretanto, a representação e a interpretação desses diagramas podem ser excepcionalmente complexas. Por exemplo, para um diagrama de fases composição-temperatura ternário, ou com três componentes, ser representado em sua totalidade, ele precisa ser retratado por um modelo tridimensional. É possível a representação de características do diagrama ou do modelo em duas dimensões, apesar de ser um tanto complicado.

9.17 A REGRA DAS FASES DE GIBBS

regra das fases de Gibbs

A construção dos diagramas de fases — assim como alguns dos princípios que governam as condições para os equilíbrios entre as fases — é ditada pelas leis da termodinâmica. Uma dessas leis é a **regra das fases de Gibbs**, proposta pelo físico do século XIX, J. Willard Gibbs. Essa regra representa um critério para o número de fases que coexistirão em um sistema em equilíbrio, e é expressa pela equação simples

Forma geral da lei das fases de Gibbs

$$P + F = C + N$$

(9.16)

em que P é o número de fases presentes (o conceito de fases foi discutido na Seção 9.3). O parâmetro F é denominado *número de graus de liberdade*, ou número de variáveis que podem ser controladas externamente (por exemplo, temperatura, pressão, composição), e que deve ser especificado para definir por completo o estado do sistema. Expresso de outra maneira, F é o número dessas variáveis que podem ser modificadas de maneira independente sem alterar o número de fases que coexistem em equilíbrio. O parâmetro C na Equação 9.16 representa o número de componentes no sistema. Os componentes são, em geral, elementos ou compostos estáveis e, no caso dos diagramas de fases, são os materiais nas duas extremidades do eixo horizontal das composições (por exemplo, H_2O e $C_{12}H_{22}O_{11}$, e Cu e Ni, para os diagramas de fases mostrados nas Figuras 9.1 e 9.3a, respectivamente). Finalmente, N na Equação 9.16 é o número de variáveis não relacionadas com a composição (por exemplo, temperatura e pressão).

Vamos demonstrar a regra das fases aplicando-a em diagramas de fases binários, temperatura-composição, especificamente ao sistema cobre-prata (Figura 9.7). Porque a pressão é constante (1 atm), o parâmetro N é igual a 1 (a única variável não relacionada com a composição é a temperatura). A Equação 9.16 toma então a forma

$$P + F = C + 1 \quad (9.17)$$

Além disso, o número de componentes C é igual a 2 (Cu e Ag), e

$$P + F = 2 + 1 = 3$$

ou

$$F = 3 - P$$

Considere o caso de campos monofásicos no diagrama de fases (por exemplo, as regiões α , β e líquida). Uma vez que apenas uma fase está presente, $P = 1$, e

$$\begin{aligned} F &= 3 - P \\ &= 3 - 1 = 2 \end{aligned}$$

Isso significa que, para descrever completamente as características de qualquer liga que exista em um desses campos de fases, devemos especificar dois parâmetros; esses parâmetros são a composição e a temperatura, que localizam, respectivamente, as posições horizontal e vertical da liga no diagrama de fases.

Para a situação em que coexistem duas fases (por exemplo nas regiões das fases $\alpha + L$, $\beta + L$ e $\alpha + \beta$ na Figura 9.7), a regra das fases estipula que existe apenas um grau de liberdade, já que

$$\begin{aligned} F &= 3 - P \\ &= 3 - 2 = 1 \end{aligned}$$

Dessa forma, é preciso especificar a temperatura ou a composição de uma das fases para definir completamente o sistema. Por exemplo, suponha que você decida especificar a temperatura para a região das fases $\alpha + L$, digamos, T_1 na Figura 9.23. As composições das fases α e líquida (C_α e C_L) são assim determinadas pelas extremidades da linha de amarração construída em T_1 pelo campo $\alpha + L$. Observe que apenas a natureza das fases é importante nesse tratamento, e não a quantidade relativa das fases. Isso significa dizer que a composição global da liga pode estar localizada sobre qualquer ponto ao longo dessa linha de amarração construída à temperatura T_1 ; ainda assim, ela fornecerá as composições C_α e C_L para as fases α e líquida.

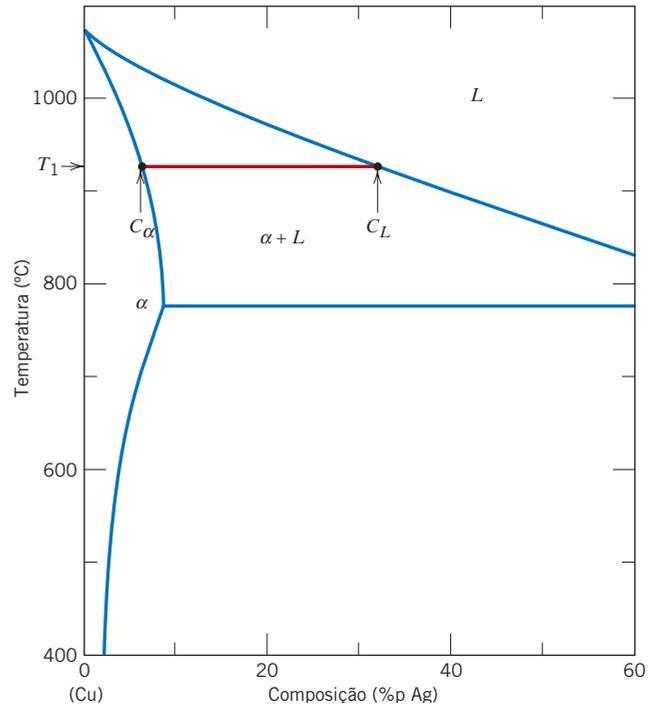
A segunda alternativa consiste em estipular a composição de uma das fases para essa situação bifásica, o que, por sua vez, fixa completamente o estado do sistema. Assim, se tivéssemos especificado C_α como a composição para a fase α que está em equilíbrio com o líquido (Figura 9.23), então tanto a temperatura da liga (T_1) quanto a composição da fase líquida (C_L) estão estabelecidas, novamente pela linha de amarração traçada pelo campo das fases $\alpha + L$, de modo a dar essa composição C_α .

Nos sistemas binários, quando três fases estão presentes, não existem graus de liberdade, uma vez que

$$\begin{aligned} F &= 3 - P \\ &= 3 - 3 = 0 \end{aligned}$$

Isso significa que as composições de todas as três fases, assim como a temperatura, ficam estabelecidas. Em um sistema eutético, essa condição é atendida pela isoterma eutética; no sistema Cu-Ag

Figura 9.23 Ampliação da seção rica em cobre do diagrama de fases Cu-Ag no qual está demonstrada a regra das fases de Gibbs para a coexistência de duas fases (α e L). Uma vez que a composição de qualquer uma das fases (C_α ou C_L), ou a temperatura (T_1), seja especificada, os valores para os dois parâmetros restantes ficam estabelecidos pela construção da linha de amarração apropriada.



(Figura 9.7), essa é a linha horizontal que se estende entre os pontos B e G . Nessa temperatura de 779°C , os pontos em que cada um dos campos das fases α , L e β toca a linha da isoterma correspondem às composições das fases, respectivamente, a saber: a composição da fase α está estabelecida em $8,0\% \text{p Ag}$, da fase líquida em $71,9\% \text{p Ag}$, e a da fase β em $91,2\% \text{p Ag}$. Dessa forma, o equilíbrio trifásico não será representado por um campo de fases, mas em lugar disso pela exclusiva linha isoterma horizontal. Além disso, todas as três fases estarão em equilíbrio para qualquer composição de liga que se encontra localizada ao longo da isoterma eutética (por exemplo, para o sistema Cu-Ag a 779°C e em composições entre $8,0$ e $91,2\% \text{p Ag}$).

Um dos empregos para a regra das fases de Gibbs é na análise de condições fora do equilíbrio. Por exemplo, uma microestrutura para uma liga binária que se desenvolva ao longo de uma faixa de temperaturas e consista em três fases é uma microestrutura fora de equilíbrio; sob essas circunstâncias, três fases só existirão em uma única temperatura.



Verificação de Conceitos 9.8 Em um sistema ternário, três componentes estão presentes; a temperatura também é uma variável. Qual é o número máximo de fases que podem estar presentes em um sistema ternário, supondo que a pressão seja mantida constante?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

O Sistema Ferro-Carbono

De todos os sistemas de ligas binárias, talvez o mais importante seja o formado pelo ferro e pelo carbono. Tanto os aços quanto os ferros fundidos, que são os principais materiais estruturais em toda cultura tecnologicamente avançada, são essencialmente ligas ferro-carbono. Esta seção é dedicada ao estudo do diagrama de fases para esse sistema e ao desenvolvimento de várias das suas possíveis microestruturas. As relações entre o tratamento térmico, a microestrutura e as propriedades mecânicas serão exploradas nos Capítulos 10 e 11.

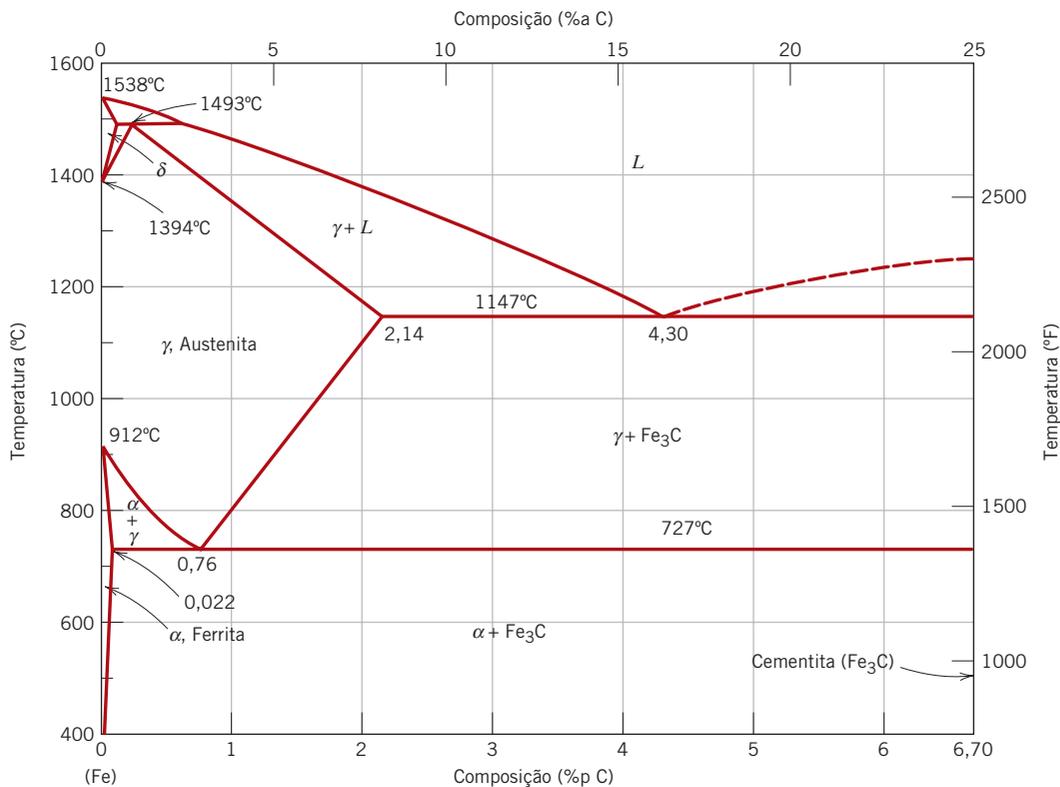


Figura 9.24 Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro.

[Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2ª edição, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

9.18 O DIAGRAMA DE FASES FERRO-CARBETO DE FERRO (Fe-Fe₃C)

ferrita
austenita

Uma parte do diagrama de fases ferro-carbono está apresentada na Figura 9.24. O ferro puro, ao ser aquecido, apresenta duas mudanças de estrutura cristalina antes de se fundir. À temperatura ambiente, a forma estável, chamada de **ferrita**, ou ferro α , apresenta uma estrutura cristalina CCC. A ferrita, a 912°C (1674°F), apresenta uma transformação polimórfica para **austenita** CFC, ou ferro γ . Essa austenita persiste até 1394°C (2541°F), quando a austenita CFC se reverte, novamente, a uma fase CCC, chamada de ferrita δ , e, finalmente, se funde a 1538°C (2800°F). Todas essas mudanças ficam evidentes ao longo do eixo vertical, à esquerda, no diagrama de fases.¹

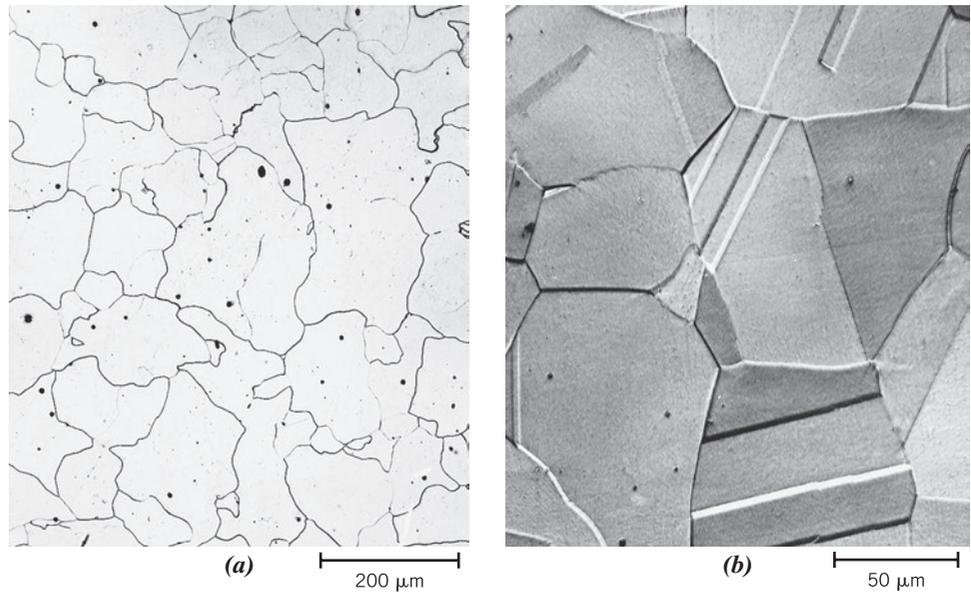
cementita

O eixo das composições na Figura 9.24 se estende apenas até 6,70 %p C; nessa concentração se forma o composto intermediário carbeto de ferro, ou **cementita** (Fe₃C), representado por uma linha vertical no diagrama de fases. (As representações esquemáticas da célula unitária para a cementita a partir de três perspectivas diferentes estão mostradas na capa do livro. As esferas nas cores marrom e azul representam os átomos de ferro e carbono, respectivamente.) Dessa forma, o sistema ferro-carbono pode ser dividido em duas partes: uma fração rica em ferro, como na Figura 9.24; e outra (que não está mostrada na figura) para composições entre 6,70 e 100 %p C (grafita pura). Na prática, todos os aços e ferros fundidos apresentam teores de carbono inferiores a 6,70 %p C; portanto, consideramos apenas o sistema ferro-carbeto de ferro. A Figura 9.24 poderia ser identificada de maneira mais apropriada como o diagrama de fases Fe-Fe₃C, uma vez que o Fe₃C é considerado agora um componente. A convenção e a conveniência ditam que a composição ainda seja expressa em termos de “%p C”, em vez de “%p Fe₃C”; 6,70 %p C corresponde a 100 %p Fe₃C.

¹O leitor pode estar curioso para saber por que não é encontrada uma fase β no diagrama de fases Fe-Fe₃C [Figura 9.24 (o que seria consistente com o esquema de identificação α , β , γ etc., descrito anteriormente)]. Os primeiros investigadores observaram que o comportamento ferromagnético do ferro desaparecia a 768°C, e então atribuíram esse fenômeno a uma transformação de fases; a designação “ β ” foi atribuída para essa fase a alta temperatura. Posteriormente, descobriu-se que essa perda de magnetismo não era resultado de uma transformação de fases (veja a Seção 20.6) e, portanto, a presumida fase β não existia.

Figura 9.25

Micrografias (a) da ferrita α (ampliação de 90 \times) e (b) da austenita (ampliação de 325 \times). (Copyright de 1971 pela United States Steel Corporation.)



O carbono é uma impureza intersticial no ferro e forma uma solução sólida tanto com a ferrita α quanto com a ferrita δ , e também com a austenita, como indicado pelos campos monofásicos α , δ e γ da Figura 9.24. [As representações para a célula unitária da ferrita α a partir de três perspectivas diferentes estão mostradas na contracapa do livro. Cada célula unitária contém um átomo de carbono intersticial (uma esfera azul); as esferas de cor marrom denotam os átomos de ferro.] Na ferrita CCC, somente pequenas concentrações de carbono são solúveis; a solubilidade máxima é de 0,022 %p, a 727°C (1341°F). A solubilidade limitada é explicada pela forma e pelo tamanho das posições intersticiais CCC, que tornam difícil acomodar os átomos de carbono. Embora presente em concentrações relativamente baixas, o carbono influencia de maneira significativa as propriedades mecânicas da ferrita. Essa fase ferro-carbono específica é relativamente macia, pode-se tornar magnética em temperaturas abaixo de 768°C (1414°F), e apresenta massa específica de 7,88 g/cm³. A Figura 9.25a é uma micrografia da ferrita α .

A austenita, ou fase γ do ferro, quando ligada somente com o carbono, não é estável abaixo de 727°C (1341°F), como indicado na Figura 9.24. A solubilidade máxima do carbono na austenita, 2,14 %p, ocorre a 1147°C (2097°F). Essa solubilidade é aproximadamente 100 vezes maior que o valor máximo para a ferrita CCC, uma vez que os sítios octaédricos na estrutura CFC são maiores do que os sítios tetraédricos CCC (compare os resultados dos Problemas 4.8a e 4.9), e, portanto, as deformações impostas sobre os átomos de ferro circunvizinhos são muito menores. Como as discussões a seguir demonstram, as transformações de fases envolvendo a austenita são muito importantes no tratamento térmico dos aços. A propósito, deve ser mencionado que a austenita não é magnética. A Figura 9.25b mostra uma micrografia dessa fase austenítica.²

A ferrita δ é virtualmente a mesma que a ferrita α , exceto pela faixa de temperaturas ao longo da qual cada uma existe. Uma vez que a ferrita δ é estável somente em temperaturas relativamente elevadas, ela não apresenta qualquer importância tecnológica, e não será mais discutida.

A cementita (Fe_3C) forma-se quando o limite de solubilidade para o carbono na ferrita α é excedido abaixo de 727°C (1341°F) (para composições na região das fases $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Como está indicado na Figura 9.24, o Fe_3C também coexistirá com a fase γ entre 727°C e 1147°C (1341°F e 2097°F). Mecanicamente, a cementita é muito dura e frágil; a resistência de alguns aços é aumentada substancialmente por sua presença.

Rigorosamente falando, a cementita é apenas metaestável; isto é, à temperatura ambiente, ela permanecerá indefinidamente como um composto. Entretanto, se aquecida entre 650°C e 700°C (1200°F e 1300°F) durante vários anos, ela gradualmente mudará ou se transformará em ferro α e carbono, na forma de grafita, os quais permanecerão após um resfriamento subsequente até a temperatura ambiente. Dessa forma, o diagrama de fases mostrado na Figura 9.24 não é um verdadeiro

²As maclas de recozimento, encontradas em ligas com estrutura cristalina CFC (Seção 4.6), podem ser observadas nessa micrografia da austenita. Isso não ocorre nas ligas CCC, o que explica sua ausência na micrografia da ferrita (Figura 9.25a).

Termos da Reação
Eutetoide

diagrama de equilíbrio, pois a cementita não é um composto de equilíbrio. Entretanto, uma vez que a taxa de decomposição da cementita é extremamente lenta, virtualmente todo o carbono no aço estará na forma de Fe_3C , em vez de grafita, e o diagrama de fases ferro-carbeto de ferro é válido para todas as finalidades práticas. Como será visto na Seção 11.2, a adição de silício aos ferros fundidos acelera enormemente essa reação de decomposição da cementita para a formação de grafita.

As regiões bifásicas estão identificadas na Figura 9.24. É possível observar que existe um eutético para o sistema ferro-carbeto de ferro em 4,30 %p C e a 1147°C (2097°F); para essa reação eutética,

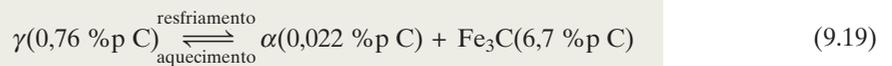
Reação eutética
para o sistema
ferro-carbeto de
ferro



o líquido se solidifica para formar as fases austenita e cementita. Com efeito, o resfriamento subsequente até a temperatura ambiente promoverá mudanças de fases adicionais.

Observe que existe um ponto invariante eutetoide para uma composição de 0,76 %p C e uma temperatura de 727°C (1341°F). Essa reação eutetoide pode ser representada por

Reação eutetoide
para o sistema
ferro-carbeto
de ferro



ou, no resfriamento, a fase sólida γ se transforma em ferro α e cementita. (As transformações de fases eutetoides foram abordadas na Seção 9.14.) As mudanças de fases eutetoides descritas pela Equação 9.19 são muito importantes e fundamentais para o tratamento térmico dos aços, como explicado em discussões subsequentes.

As ligas ferrosas são aquelas nas quais o ferro é o componente principal, mas o carbono, assim como outros elementos de liga, pode estar presente. No esquema de classificação das ligas ferrosas com base no teor de carbono existem três tipos de ligas: ferro, aço e ferro fundido. O ferro comercialmente puro contém menos de 0,008 %p C e, a partir do diagrama de fases, é composto à temperatura ambiente quase exclusivamente pela fase ferrita. As ligas ferro-carbono que contêm entre 0,008 e 2,14 %p C são classificadas como aços. Na maioria dos aços, a microestrutura consiste tanto na fase α quanto na fase Fe_3C . No resfriamento à temperatura ambiente, uma liga nessa faixa de composição deve passar por pelo menos uma porção do campo da fase γ ; subsequentemente, são produzidas microestruturas distintas, como será discutido em breve. Embora um aço possa conter até 2,14 %p C, na prática as concentrações de carbono raramente excedem 1,0 %p. As propriedades e as várias classificações dos aços serão tratadas na Seção 11.2. Os ferros fundidos são classificados como ligas ferrosas que contêm entre 2,14 e 6,70 %p C. Entretanto, os ferros fundidos comerciais contêm normalmente menos de 4,5 %p C. Essas ligas serão mais discutidas na Seção 11.2.

9.19 DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM LIGAS FERRO-CARBONO

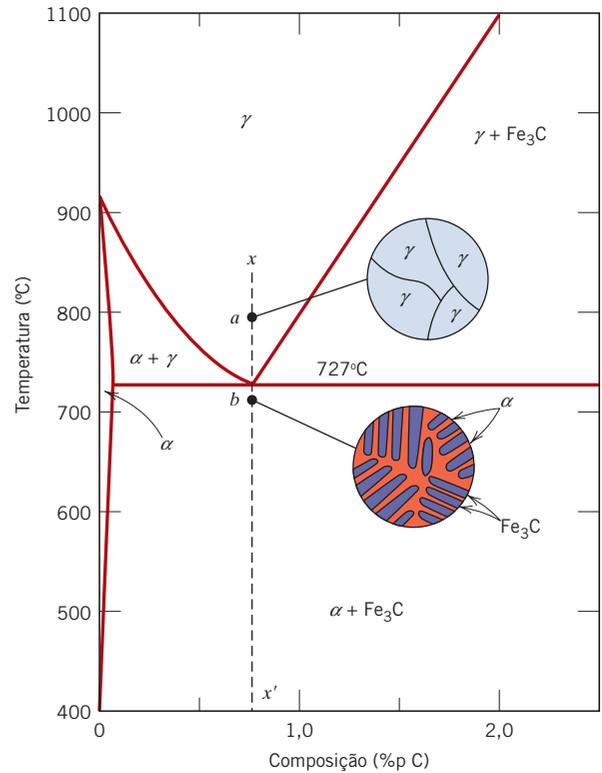
Muitas das várias microestruturas que podem ser produzidas em aços, assim como suas relações com o diagrama de fases ferro-carbeto de ferro, serão agora analisadas, e mostraremos que a microestrutura que se desenvolve depende tanto do teor de carbono quanto do tratamento térmico. Essa discussão ficará restrita ao resfriamento muito lento dos aços, quando o equilíbrio é mantido continuamente. Uma exploração mais detalhada da influência do tratamento térmico sobre a microestrutura e, por fim, sobre as propriedades mecânicas dos aços está incluída no Capítulo 10.

As mudanças de fases que ocorrem quando se passa da região γ para o campo das fases $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (Figura 9.24) são relativamente complexas e semelhantes às descritas para os sistemas eutéticos na Seção 9.12. Considere, por exemplo, uma liga com a composição eutetoide (0,76 %p C) na medida em que ela é resfriada desde uma temperatura na região da fase γ , digamos, 800°C — ou seja, começando no ponto *a* na Figura 9.26 e se movendo para baixo ao longo da linha vertical xx' . Inicialmente, a liga é composta inteiramente pela fase austenita, com uma composição de 0,76 %p C e a microestrutura correspondente, também indicada na Figura 9.26. Com o resfriamento da liga, não haverá mudanças até a temperatura eutetoide (727°C) ser atingida. Ao cruzar essa temperatura e até o ponto *b*, a austenita se transforma de acordo com a Equação 9.19.

A microestrutura para esse aço eutetoide que é lentamente resfriado por meio da temperatura eutetoide consiste em camadas alternadas ou lamelas das duas fases (α e Fe_3C), que se formam simultaneamente durante a transformação. Nesse caso, a espessura relativa das camadas é de aproximadamente 8 para 1. Essa microestrutura, representada esquematicamente na Figura 9.26, ponto *b*, é chamada de **perlita**, em razão de sua aparência de madrepérola quando vista sob um microscópio em baixas ampliações. A Figura 9.27 é uma micrografia de um aço eutetoide exibindo a

perlita

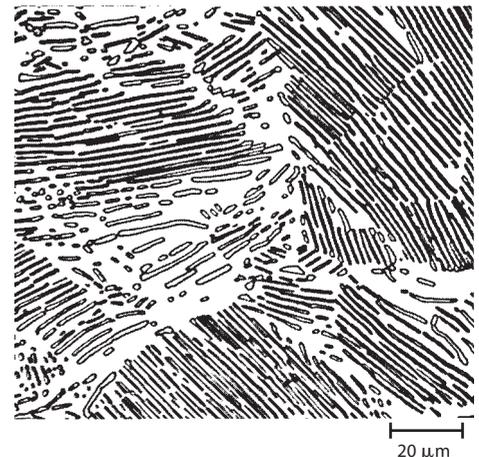
Figura 9.26 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (0,76 %p C) acima e abaixo da temperatura eutetoide.



perlita. A perlita existe como grãos, que se denominam colônias; dentro de cada colônia as camadas estão orientadas essencialmente na mesma direção, que varia de uma colônia para outra. As camadas claras, mais grossas, são a fase ferrita, enquanto a fase cementita aparece como lamelas finas, cuja maioria apresenta coloração escura. Muitas camadas de cementita são tão finas, que as fronteiras entre as fases adjacentes estão próximas de tal modo que não podem ser distinguidas sob essa ampliação e, portanto, aparecem escuras. Mecanicamente, a perlita apresenta propriedades intermediárias entre a ferrita, macia e dúctil, e a cementita, dura e frágil.

As camadas alternadas de α e Fe_3C na perlita se formam como tais pela mesma razão que a estrutura eutética se forma (Figuras 9.13 e 9.14) — porque a composição da fase que lhe deu origem [nesse caso, a austenita (0,76 %p C)] é diferente de ambas as fases geradas como produto [ferrita (0,022 %p C) e cementita (6,70 %p C)], e porque a transformação de fases requer que haja uma redistribuição do carbono por difusão. A Figura 9.28 ilustra esquematicamente as mudanças microestruturais que acompanham essa reação eutetoide; aqui, as direções da difusão do carbono estão indicadas por setas. Os átomos de carbono se difundem para longe das regiões de ferrita, contendo 0,022 %p C, e em direção às camadas de cementita, com 6,70 %p C, conforme a perlita se estende do

Figura 9.27 Micrografia de um aço eutetoide mostrando a microestrutura da perlita, a qual consiste em camadas alternadas de ferrita α (fase clara) e Fe_3C (camadas finas, cuja maioria aparece escura). Ampliação de 470 \times . (De *Metals Handbook*, Vol. 9, 9ª edição, *Metallography and Microstructures*, 1985. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



Como se Formam as Microestruturas Eutetoides?

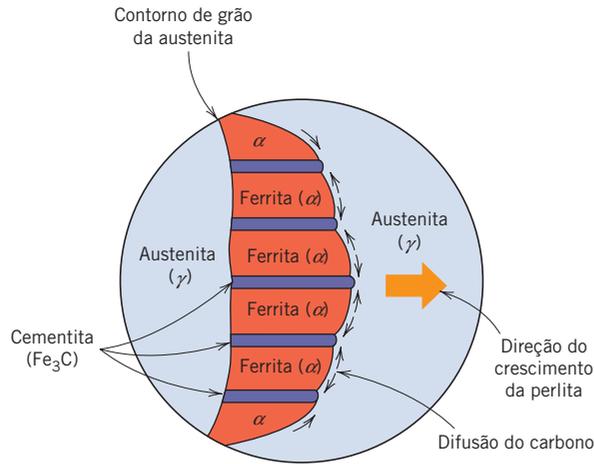


Figura 9.28 Representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita; a direção da difusão do carbono está indicada por setas.

contorno do grão para o interior do grão não reagido de austenita. A perlita se forma em camadas, pois para formar uma estrutura desse tipo os átomos de carbono precisam se difundir ao longo de distâncias mínimas.

O resfriamento subsequente da perlita a partir do ponto *b* na Figura 9.26 produzirá mudanças microestruturais relativamente insignificantes.

Ligas Hipoeutetoides

As microestruturas para as ligas ferro-carbeto de ferro que têm composições diferentes da composição eutetoide serão agora exploradas; elas são análogas ao quarto caso descrito na Seção 9.12, ilustrado na Figura 9.16 para o sistema eutético. Considere uma composição C_0 , à esquerda do eutetoide, entre 0,022 %p C e 0,76 %p C; ela é denominada **liga hipoeutetoide** (“menos que o eutetoide”). O resfriamento de uma liga com essa composição está representado pelo movimento vertical, para baixo, ao longo da linha yy' na Figura 9.29. A aproximadamente 875°C, ponto *c*, a

liga hipoeutetoide

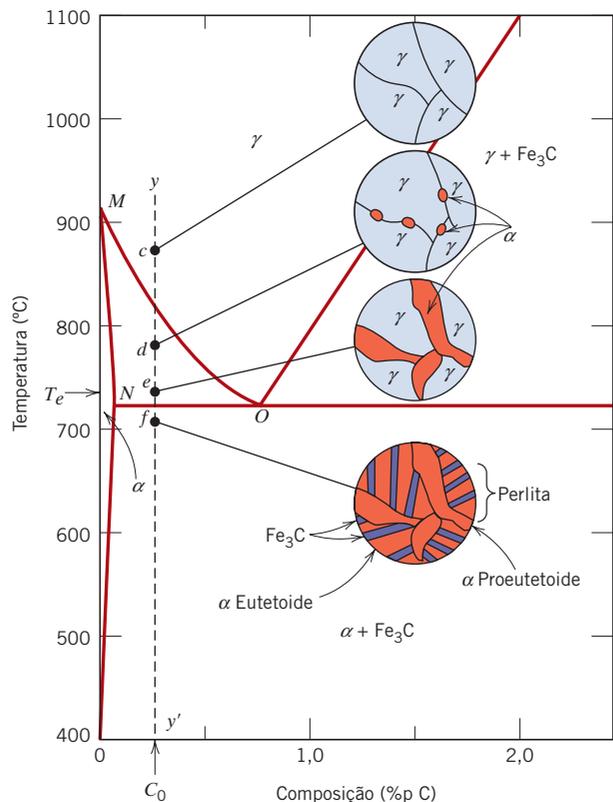
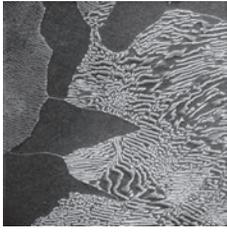


Figura 9.29 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono com uma composição hipoeutetoide C_0 (contendo menos de 0,76 %p C) conforme ela é resfriada desde a região da fase austenita até abaixo da temperatura eutetoide.



Micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura de um aço que contém 0,44 %p C. As grandes áreas escuras são a ferrita proeutetoide. As regiões que possuem a estrutura lamelar alternada clara e escura são a perlita; as camadas escuras e claras na perlita correspondem, respectivamente, às fases ferrita e cementita. Ampliação de 700 \times .

(Essa micrografia é uma cortesia da Republic Steel Corporation.)

ferrita proeutetoide

microestrutura consistirá inteiramente em grãos da fase γ , como está mostrado esquematicamente na figura. Com o resfriamento até o ponto d , em aproximadamente 775°C, e que se encontra na região das fases $\alpha + \gamma$, essas duas fases coexistirão, como mostrado na microestrutura esquemática. A maioria das pequenas partículas α irá se formar ao longo dos contornos originais dos grãos γ . As composições das fases α e γ podem ser determinadas usando a linha de amarração apropriada; essas composições correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0,020 %p C e 0,40 %p C.

Enquanto uma liga se resfria por meio da região das fases $\alpha + \gamma$, a composição da fase ferrita muda com a temperatura ao longo da fronteira entre as fases $\alpha - (\alpha + \gamma)$, linha MN , tornando-se ligeiramente mais rica em carbono. Por outro lado, a mudança na composição da austenita é mais drástica, prosseguindo ao longo da fronteira $(\alpha + \gamma) - \gamma$, linha MO , conforme a temperatura é reduzida.

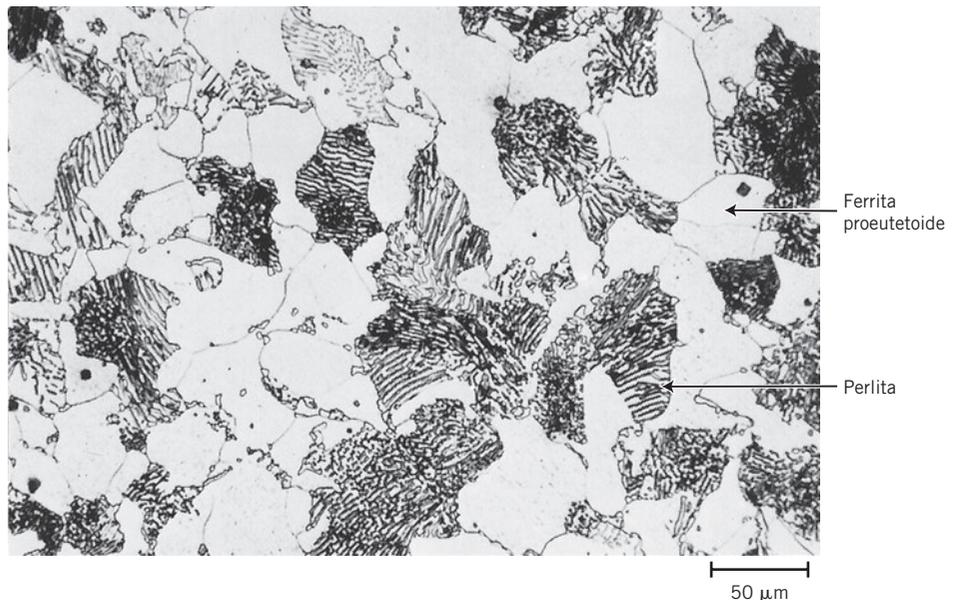
O resfriamento do ponto d até o ponto e , imediatamente acima do eutetoide, mas ainda na região $\alpha + \gamma$, produzirá maior proporção da fase α e uma microestrutura semelhante à que também está mostrada: as partículas α terão crescido. Nesse ponto, as composições das fases α e γ são determinadas pela construção de uma linha de amarração na temperatura T_e ; a fase α conterá 0,022 %p C, enquanto a fase γ terá a composição eutetoide, 0,76 %p C.

Com a redução da temperatura até imediatamente abaixo do eutetoide, ponto f , toda fase γ que estava presente na temperatura T_e (e que possuía a composição eutetoide) se transformará em perlita, de acordo com a reação na Equação 9.19. Ao cruzar a temperatura eutetoide, virtualmente não haverá nenhuma mudança na fase α que existia no ponto e — normalmente, ela estará presente como uma fase matriz contínua envolvendo as colônias isoladas de perlita. A microestrutura no ponto f aparecerá como mostra o detalhe esquemático correspondente da Figura 9.29. Assim, a fase ferrita estará presente tanto na perlita quanto na fase que se formou enquanto se resfriava pela região das fases $\alpha + \gamma$. A ferrita que está presente na perlita é chamada de *ferrita eutetoide*, enquanto a outra, a que se formou acima de T_e , é denominada **ferrita proeutetoide** (significando “pré ou antes do eutetoide”), como identificado na Figura 9.29. A Figura 9.30 é uma micrografia de um aço com 0,38 %p C; as regiões brancas e maiores correspondem à ferrita proeutetoide. Para a perlita, o espaçamento entre as camadas α e Fe_3C varia de grão para grão; uma parte da perlita aparece escura, uma vez que as muitas camadas com pequeno espaçamento entre si não estão definidas na ampliação dessa micrografia. Deve-se observar que dois microconstituintes estão presentes nessa micrografia — a ferrita proeutetoide e a perlita — que aparecerão em todas as ligas ferro-carbono hipoeutetoides resfriadas lentamente até uma temperatura abaixo da temperatura eutetoide.

A quantidade relativa de α proeutetoide e de perlita pode ser determinada de maneira semelhante à descrita na Seção 9.12 para os microconstituintes primário e eutético. Usamos a regra da alavanca em conjunto com uma linha de amarração que se estende da fronteira entre fases

Figura 9.30

Micrografia de um aço com 0,38 %p C com microestrutura composta por perlita e ferrita proeutetoide. Ampliação de 635 \times . (Essa micrografia é cortesia da Republic Steel Corporation.)



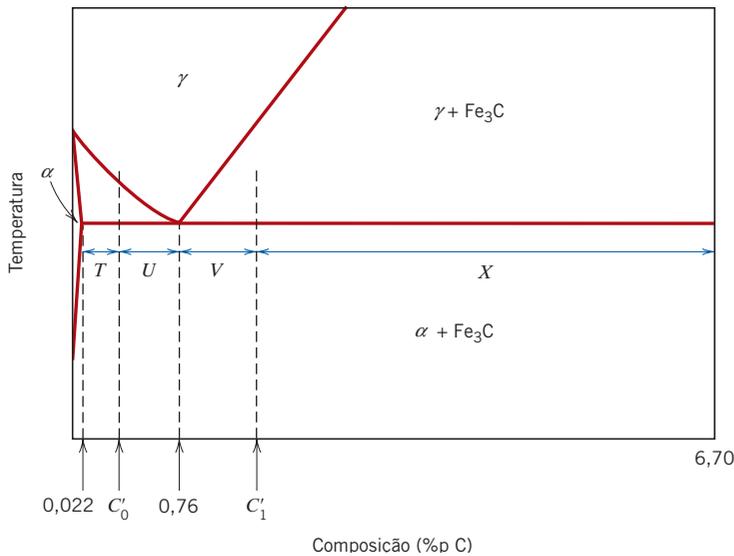


Figura 9.31 Uma parte do diagrama de fases Fe-Fe₃C usada nos cálculos das quantidades relativas dos microconstituintes proeutetoide e perlita para composições hipoeutetóides (C'_0) e hipereutetóides (C'_1).

$\alpha - (\alpha + Fe_3C)$ (0,022 %p C) até a composição eutetoide (0,76 %p C), uma vez que a perlita é o produto da transformação da austenita com essa composição. Por exemplo, vamos considerar uma liga com composição C'_0 na Figura 9.31. A fração de perlita, W_p , pode ser determinada de acordo com

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica de perlita (composição C'_0 , conforme a Figura 9.31)

$$W_p = \frac{T}{T + U} = \frac{C'_0 - 0,022}{0,76 - 0,022} = \frac{C'_0 - 0,022}{0,74} \tag{9.20}$$

A fração de α proeutetoide, $W_{\alpha'}$, é calculada conforme a seguir:

Expressão da regra da alavanca para o cálculo da fração mássica de ferrita proeutetoide

$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T + U} = \frac{0,76 - C'_0}{0,76 - 0,022} = \frac{0,76 - C'_0}{0,74} \tag{9.21}$$

As frações tanto de α total (eutetoide e proeutetoide) quanto de cementita são determinadas usando a regra da alavanca e uma linha de amarração que cruza totalmente a região das fases $\alpha + Fe_3C$, desde 0,022 até 6,70 %p C.

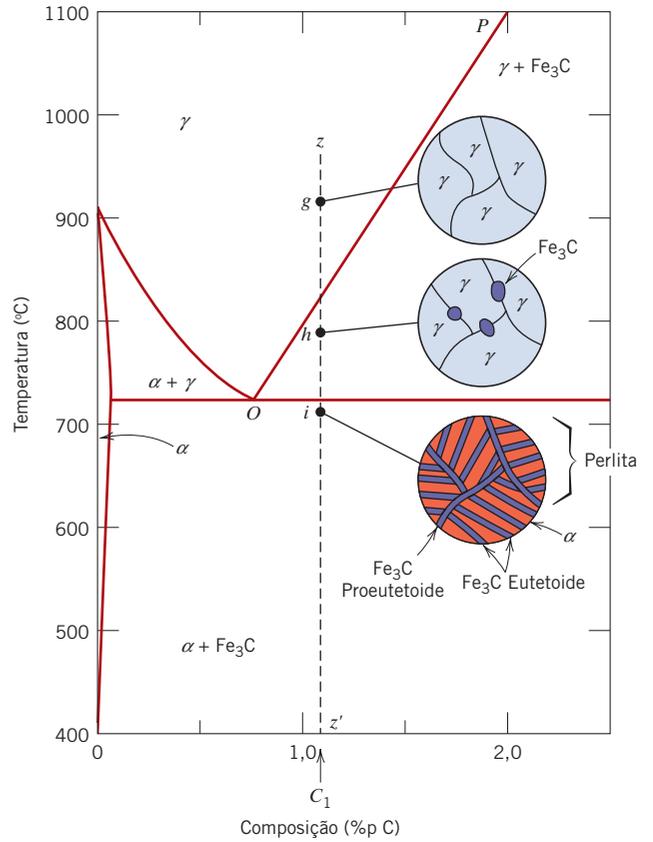
Ligas Hipereutetóides

liga hipereutetoide

Transformações e microestruturas análogas resultam para as **ligas hipereutetóides**, que são aquelas que contêm entre 0,76 e 2,14 %p C, quando resfriadas a partir de temperaturas no campo da fase γ . Considere uma liga com composição C_1 na Figura 9.32, a qual, no resfriamento, move-se verticalmente para baixo ao longo da linha zz' . No ponto g , apenas a fase γ está presente, com uma composição C_1 ; a microestrutura aparecerá como está mostrado, apresentando apenas grãos da fase γ . Com o resfriamento para o campo das fases $\gamma + Fe_3C$ — digamos, até o ponto h — a fase cementita começará a se formar ao longo dos contornos dos grãos da fase γ inicial, de maneira semelhante à fase α na Figura 9.29, ponto d . Essa cementita é chamada de **cementita proeutetoide** — aquela que se forma antes da reação eutetoide. A composição da cementita permanece constante (6,70 %p C) conforme a temperatura varia. Contudo, a composição da fase austenita move-se ao longo da linha PO em direção à composição eutetoide. Conforme a temperatura é reduzida por meio da eutetoide, até o ponto i , toda a austenita restante, com composição eutetoide, é convertida em perlita; dessa forma, a microestrutura resultante consistirá em perlita e cementita proeutetoide como microconstituintes (Figura 9.32). Na micrografia de um aço com 1,4 %p C (Figura 9.33), observe que a cementita

cementita proeutetoide

Figura 9.32 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono com composição hipereutetoide C_1 (contendo entre 0,76 %p C e 2,14 %p C) conforme é resfriada da região da fase austenita até abaixo da temperatura eutetoide.

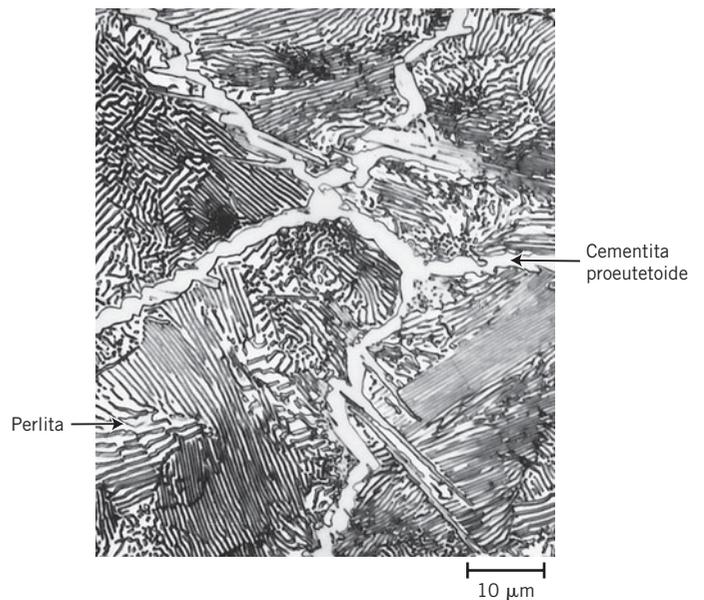


Quais Microestruturas Eutetoides se Relacionam com as Regiões em um Diagrama de Fases Eutetoide?

proeutetoide aparece clara. Uma vez que ela tem aparência semelhante à da ferrita proeutetoide (Figura 9.30), existe alguma dificuldade em distinguir entre os aços hipoeutetoides e hipereutetoides com base na microestrutura.

A quantidade relativa dos microconstituintes perlita e Fe_3C proeutetoide pode ser calculada para os aços hipereutetoides de maneira análoga à empregada para os materiais hipoeutetoides; a

Figura 9.33 Micrografia de um aço contendo 1,4 %p C com microestrutura composta por uma rede de cementita proeutetoide branca que envolve as colônias de perlita. Ampliação de 1000 \times . (Copyright de 1971 pela United States Steel Corporation.)



linha de amarração apropriada estende-se entre 0,76 %p C e 6,70 %p C. Assim, para uma liga com composição C'_1 na Figura 9.31, as frações de perlita, W_p , e cementita proeutetoide, $W_{Fe_3C'}$, são determinadas a partir das seguintes expressões para a regra da alavanca:

$$W_p = \frac{X}{V + X} = \frac{6,70 - C'_1}{6,70 - 0,76} = \frac{6,70 - C'_1}{5,94} \quad (9.22)$$

e

$$W_{Fe_3C'} = \frac{V}{V + X} = \frac{C'_1 - 0,76}{6,70 - 0,76} = \frac{C'_1 - 0,76}{5,94} \quad (9.23)$$



Verificação de Conceitos 9.9 Explique sucintamente por que uma fase proeutetoide (ferrita ou cementita) se forma ao longo dos contornos dos grãos da austenita. *Sugestão:* Consulte a Seção 4.6.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 9.4

Determinação da Quantidade Relativa dos Microconstituintes Ferrita, Cementita e Perlita

Para uma liga com 99,65 %p Fe-0,35 %p C em uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide, determine o seguinte:

- (a) As frações das fases ferrita total e cementita.
- (b) As frações de ferrita proeutetoide e perlita.
- (c) A fração de ferrita eutetoide.

Solução

- (a) Essa parte do problema é resolvida pela aplicação das expressões para a regra da alavanca, com o emprego de uma linha de amarração que se estende ao longo de todo o campo das fases $\alpha + Fe_3C$. Assim, C'_0 é igual a 0,35 %p C, e

$$W_\alpha = \frac{6,70 - 0,35}{6,70 - 0,022} = 0,95$$

e

$$W_{Fe_3C} = \frac{0,35 - 0,022}{6,70 - 0,022} = 0,05$$

- (b) As frações de ferrita proeutetoide e de perlita são determinadas usando a regra da alavanca e uma linha de amarração que se estende apenas até a composição eutetoide (isto é, as Equações 9.20 e 9.21). Temos

$$W_p = \frac{0,35 - 0,022}{0,76 - 0,022} = 0,44$$

e

$$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - 0,35}{0,76 - 0,022} = 0,56$$

- (c) Toda ferrita está como proeutetoide ou como eutetoide (na perlita). Portanto, a soma dessas duas frações de ferrita será igual à fração total de ferrita, ou seja,

$$W_{\alpha'} + W_{\alpha e} = W_{\alpha}$$

em que $W_{\alpha e}$ representa a fração da totalidade da liga composta por ferrita eutetoide. Os valores para W_{α} e $W_{\alpha'}$ foram determinados nos itens (a) e (b) como 0,95 e 0,56, respectivamente. Portanto,

$$W_{\alpha e} = W_{\alpha} - W_{\alpha'} = 0,95 - 0,56 = 0,39$$

Resfriamento Fora do Equilíbrio

Nessa discussão sobre o desenvolvimento microestrutural de ligas ferro-carbono considerou-se que, durante o resfriamento, foram mantidas continuamente as condições de equilíbrio metaestável;³ ou seja, era dado tempo suficiente em cada nova temperatura para qualquer ajuste necessário nas composições e na quantidade relativa das fases, conforme previsto pelo diagrama de fases Fe-Fe₃C. Para a maioria das situações, essas taxas de resfriamento são impraticavelmente lentas e realmente desnecessárias; de fato, em muitas ocasiões são desejáveis condições fora de equilíbrio. Dois efeitos de importância prática de condições fora do equilíbrio são (1) a ocorrência de mudanças ou transformações de fases em temperaturas diferentes daquelas previstas pelas linhas das fronteiras entre as fases no diagrama de fases, e (2) a existência à temperatura ambiente de fases que estão fora de equilíbrio, as quais não aparecem no diagrama de fases. Esses dois efeitos são discutidos no Capítulo 10.

9.20 A INFLUÊNCIA DE OUTROS ELEMENTOS DE LIGA

Adições de outros elementos de liga (Cr, Ni, Ti etc.) causam mudanças drásticas no diagrama de fases binário ferro-carbeto de ferro, Figura 9.24. A extensão dessas mudanças sobre as posições das fronteiras entre as fases e sobre as formas dos campos das fases depende do elemento de liga específico e da sua concentração. Uma das importantes mudanças é o deslocamento da posição do eutetoide em relação à temperatura e à concentração de carbono. Esses efeitos estão ilustrados nas Figuras 9.34 e 9.35, em que a temperatura eutetoide e a composição eutetoide (em %p C) são

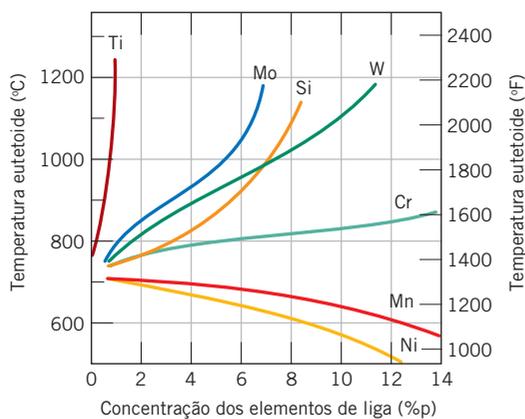


Figura 9.34 Dependência da temperatura eutetoide em relação à concentração de vários elementos de liga no aço. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, 1939. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

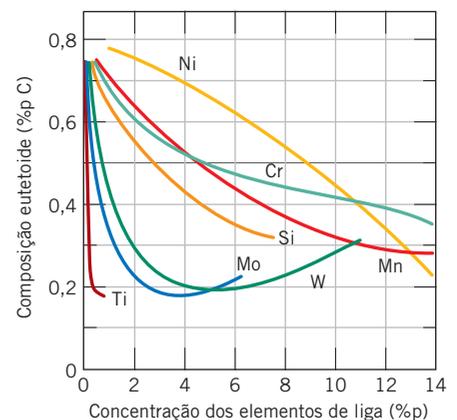


Figura 9.35 Dependência da composição eutetoide (%p C) em relação à concentração de vários elementos de liga no aço. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, 1939. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

³O termo *equilíbrio metaestável* é usado nesta discussão, uma vez que Fe₃C é apenas um composto metaestável.

traçadas, respectivamente, em função da concentração para vários outros elementos de liga. Dessa forma, outras adições não alteram somente a temperatura da reação eutetoide, mas também as frações relativas das fases perlita e proeutetoide que se formam. No entanto, em geral os aços são ligados normalmente por outras razões: ou para melhorar sua resistência à corrosão, ou para torná-los suscetíveis a um tratamento térmico (veja a Seção 11.8).

RESUMO

- Introdução**
- Os diagramas de fases de equilíbrio constituem uma maneira conveniente e concisa de representar as relações mais estáveis entre as fases em sistemas de ligas.
- Fases**
- Uma *fase* é alguma porção de um material por meio da qual as características físicas e químicas são homogêneas.
- Microestrutura**
- Três características microestruturais importantes para as ligas multifásicas são:
 - O número de fases presente
 - As proporções relativas das fases
 - A maneira como as fases estão arranjadas
 - Três fatores afetam a microestrutura de uma liga:
 - Quais elementos de liga estão presentes
 - As concentrações desses elementos de liga
 - O tratamento térmico da liga
- Equilíbrio de Fases**
- Um sistema em equilíbrio está em seu estado mais estável — isto é, as características das suas fases não mudam ao longo do tempo. Termodinamicamente, a condição para o equilíbrio de fases é que a energia livre do sistema seja mínima para uma dada combinação de temperatura, pressão e composição.
 - Os sistemas metaestáveis são sistemas fora de equilíbrio que se mantêm indefinidamente e apresentam mudanças imperceptíveis com o passar do tempo.
- Diagramas de Fases de Um Componente (ou Unários)**
- Nos diagramas de fases para um único componente, o logaritmo da pressão é traçado em função da temperatura; as regiões das fases sólido, líquido e vapor são encontradas nesse tipo de diagrama.
- Diagramas de Fases Binários**
- Para os sistemas binários, a temperatura e a composição são variáveis, enquanto a pressão externa é mantida constante. Áreas, ou regiões de fases, são definidas nesses gráficos temperatura-composição; essas áreas ou regiões possuem uma ou duas fases.
- Sistemas Isomorfos Binários**
- Diagramas isomorfos são aqueles para os quais existe solubilidade completa na fase sólida; o sistema cobre-níquel (Figura 9.3a) exhibe esse comportamento.
- Interpretação dos Diagramas de Fases**
- Para uma liga com uma dada composição, em uma temperatura conhecida e que está em equilíbrio, pode-se determinar o seguinte:
 - Qual(is) fase(s) está(ão) presente(s) — a partir da localização do ponto temperatura-composição no diagrama de fases.
 - A composição ou composições da(s) fase(s) — para o caso bifásico, é empregada uma linha de amarração horizontal.
 - A(s) fração(ões) mássica(s) da(s) fase(s) — a regra da alavanca [que utiliza comprimentos de segmentos de linha de amarração (Equações 9.1 e 9.2)] é aplicada nas regiões bifásicas.
- Sistemas Eutéticos Binários**
- Em uma reação eutética, como a encontrada em alguns sistemas de ligas, uma fase líquida transforma-se isotermicamente em duas fases sólidas diferentes (isto é, $L \rightarrow \alpha + \beta$), no resfriamento. Tal reação é observada nos diagramas de fases cobre-prata e chumbo-estanho (Figuras 9.7 e 9.8, respectivamente).
 - O limite de solubilidade em uma dada temperatura corresponde à concentração máxima de um componente que ficará em solução em uma fase específica. Para um sistema eutético binário, os limites de solubilidade serão encontrados ao longo das fronteiras entre fases, linhas *solidus* e *solvus*.
- Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Eutéticas**
- A solidificação de uma liga (líquido) com composição eutética produz uma microestrutura que consiste em camadas alternadas das duas fases sólidas.
 - Uma fase primária (ou pré-eutética), assim como a estrutura eutética em camadas, será o produto da solidificação para todas as composições (diferentes da composição do eutético) que estão ao longo da isoterma eutética.
 - As frações mássicas da fase primária e do microconstituente eutético podem ser calculadas usando a regra da alavanca e uma linha de amarração que se estende até a composição eutética (por exemplo, Equações 9.10 e 9.11).

Diagramas de Equilíbrio Contendo Fases ou Compostos Intermediários

- Outros diagramas de equilíbrio são mais complexos, no sentido de que podem apresentar fases/soluções sólidas/compostos que não estão localizados nos extremos de concentração (isto é, na horizontal) do diagrama. Esses diagramas incluem soluções sólidas intermediárias e compostos intermetálicos.
- Além da eutética, podem ocorrer outras reações envolvendo três fases nos pontos invariantes em um diagrama de fases:

Em uma reação eutetoide, no resfriamento, uma fase sólida transforma-se em duas outras fases sólidas (por exemplo, $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$).

Em uma reação peritética, no resfriamento, um líquido e uma fase sólida transformam-se em outra fase sólida (por exemplo, $L + \alpha \rightarrow \beta$).

- Uma transformação em que não existe nenhuma mudança na composição para as fases envolvidas é congruente.

A Regra das Fases de Gibbs

- A regra das fases de Gibbs é uma equação simples (Equação 9.16 na sua forma mais geral) que relaciona o número de fases presentes em um sistema em equilíbrio com o número de graus de liberdade, o número de componentes e o número de variáveis diferentes da composição.

O Diagrama de Fases Ferro-Carbeto de Ferro (Fe-Fe₃C)

- As fases importantes encontradas no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Figura 9.24) são ferrita α (CCC), austenita γ (CFC) e o composto intermetálico carbeto de ferro [ou cementita (Fe₃C)].
- Com base na composição, as ligas ferrosas têm três classificações:

Ferros (<0,008 %p C)

Aços (0,008 %p C a 2,14 %p C)

Ferros fundidos (>2,14 %p C)

Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Ferro-Carbono

- O desenvolvimento da microestrutura em muitas ligas ferro-carbono e aços depende de uma reação eutetoide, na qual a fase austenita com composição 0,76 %p C transforma-se isotermicamente (a 727°C) em ferrita α (0,022 %p C) e cementita (isto é, $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).
- O produto microestrutural de uma liga ferro-carbono com composição eutetoide é a perlita, um microconstituente que consiste em camadas alternadas de ferrita e cementita.
- As microestruturas das ligas com teores de carbono inferiores à composição eutetoide (isto é, ligas hipoeutetoides) são compostas por uma fase ferrita proeutetoide além da perlita.
- A perlita e a cementita proeutetoide são os microconstituintes das ligas hipereutetoides — aquelas com teores de carbono superiores à composição eutetoide.
- As frações mássicas de uma fase proeutetoide (ferrita ou cementita) e de perlita podem ser calculadas usando a regra da alavanca e uma linha de amarração que se estende até a composição eutetoide (0,76 %p C) [por exemplo, Equações 9.20 e 9.21 (para as ligas hipoeutetoides) e Equações 9.22 e 9.23 (para as ligas hipereutetoides)].

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
9.1b	$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$	Fração mássica da fase líquida, sistema isomorfo binário	281
9.2b	$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$	Fração mássica da fase de solução sólida α , sistema isomorfo binário	282
9.5	$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta}$	Fração volumétrica de fase α	283
9.6a	$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}}$	Para a fase α , conversão de fração mássica em fração volumétrica	283
9.7a	$W_\alpha = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta}$	Para a fase α , conversão de fração volumétrica em fração mássica	283

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
9.10	$W_e = \frac{P}{P + Q}$	Fração mássica do microconstituente eutético em um sistema eutético binário (segundo a Figura 9.18)	297
9.11	$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q}$	Fração mássica do microconstituente α primário em um sistema eutético binário (segundo a Figura 9.18)	297
9.12	$W_{\alpha} = \frac{Q + R}{P + Q + R}$	Fração mássica de fase α total em um sistema eutético binário (segundo a Figura 9.18)	297
9.13	$W_{\beta} = \frac{P}{P + Q + R}$	Fração mássica de fase β em um sistema eutético binário (segundo a Figura 9.18)	297
9.16	$P + F = C + N$	Regra das fases de Gibbs (forma geral)	302
9.20	$W_p = \frac{C'_0 - 0,022}{0,74}$	Para uma liga Fe-C hipoeutetoide, a fração mássica de perlita (segundo a Figura 9.31)	311
9.21	$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - C'_0}{0,74}$	Para uma liga Fe-C hipoeutetoide, a fração mássica da fase ferrita α proeutetoide (segundo a Figura 9.31)	311
9.22	$W_p = \frac{6,70 - C'_1}{5,94}$	Para uma liga Fe-C hipoeutetoide, a fração mássica de perlita (segundo a Figura 9.31)	313
9.23	$W_{Fe_3C'} = \frac{C'_1 - 0,76}{5,94}$	Para uma liga Fe-C hipoeutetoide, a fração mássica de Fe ₃ C proeutetoide (segundo a Figura 9.31)	313

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
C (Regra das fases de Gibbs)	Número de componentes em um sistema
C_0	Composição de uma liga (em termos de um dos componentes)
C'_0	Composição de uma liga hipoeutetoide (em porcentagem em peso de carbono)
C'_1	Composição de uma liga hipereutetoide (em porcentagem em peso de carbono)
F	Número de variáveis controladas externamente que devem ser especificadas para definir completamente o estado de um sistema
N	Número de variáveis não relacionadas com a composição para um sistema
P, Q, R	Comprimentos dos segmentos das linhas de amarração
P (Regra das fases de Gibbs)	Número de fases presentes em um dado sistema
v_{α}, v_{β}	Volumes das fases α e β
$\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}$	Massas específicas das fases α e β

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Para as ligas ferro-carbono (isto é, os aços), uma compreensão das microestruturas que se desenvolvem durante taxas de resfriamento relativamente lentas (isto é, a perlita e uma fase proeutetoide) é facilitada pelo diagrama de fases ferro-carbeto de ferro. Outros conceitos neste capítulo foram apresentados como um prelúdio à introdução desse diagrama — os conceitos de uma fase, de equilíbrio de fases, metaestabilidade e a reação eutetoide. No Capítulo 10, exploramos outras microestruturas que se formam quando as ligas ferro-carbono são resfriadas a partir de temperaturas elevadas sob taxas mais rápidas. Esses conceitos estão resumidos no seguinte mapa de conceitos:

Ligas Ferro-Carbono (Aços)

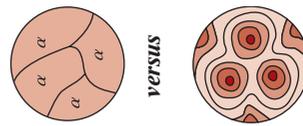
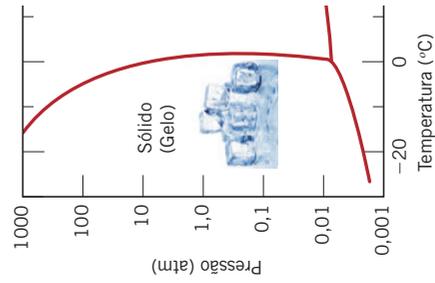
Processamento

Estrutura



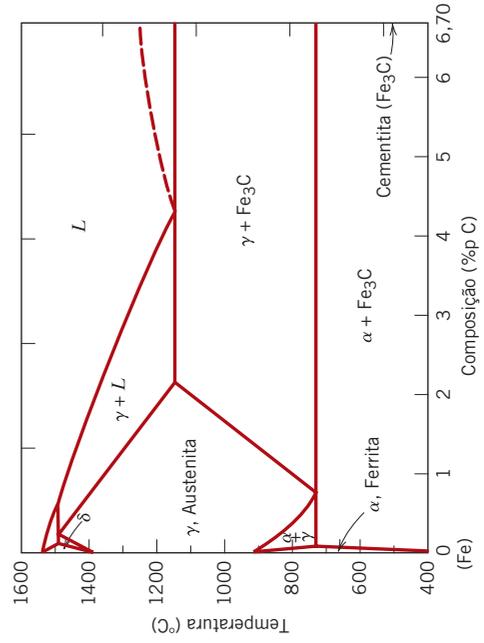
Reação eutetoide (Capítulo 9)

Equilíbrios de fases (Capítulo 9) → Estado metaestável versus Estado de equilíbrio (Capítulo 9)



versus

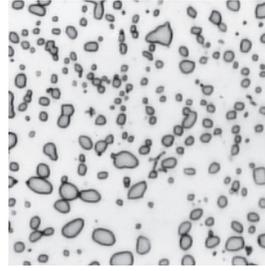
Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Capítulo 9)



Desenvolvimento da microestrutura (perlita e uma fase proeutetoide) (Capítulo 9)



Desenvolvimento de outras microestruturas (Capítulo 10)



Termos e Conceitos Importantes

austenita	fase primária	microconstituente
cementita	ferrita	perlita
cementita proeutetoide	ferrita proeutetoide	reação eutética
componente	isomorfo	reação eutetoide
composto intermetálico	liga hipereutetoide	reação peritética
diagrama de fases	liga hipoeutetoide	regra da alavanca
energia livre	limite de solubilidade	regra das fases de Gibbs
equilíbrio	linha de amarração	sistema
equilíbrio de fases	linha <i>liquidus</i>	solução sólida intermediária
estrutura eutética	linha <i>solidus</i>	solução sólida terminal
fase	linha <i>solvus</i>	transformação congruente
fase eutética	metaestável	

REFERÊNCIAS

- ASM Handbook, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1992.
- ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- Campbell, F. C., *Phase Diagrams: Understanding the Basics*, ASM International, Materials Park, OH, 2012.
- Massalski, T. B., H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak (Editors), *Binary Phase Diagrams*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990. Three volumes. Also on CD-ROM with updates.
- Okamoto, H., *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2010.
- Villars, P., A. Prince, and H. Okamoto (Editors), *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1995. Ten volumes. Also on CD-ROM.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Limite de Solubilidade

- 9.1 Considere o diagrama de fases açúcar-água da Figura 9.1.
- (a) Que quantidade de açúcar dissolverá em 1000 g de água a 80°C (176°F)?
- (b) Se a solução líquida saturada da parte (a) for resfriada até 20°C (68°F), parte do açúcar precipitará como um sólido. Qual será a composição da solução líquida saturada (em %p açúcar) a 20°C?
- (c) Que quantidade do açúcar sólido sairá da solução no resfriamento até 20°C?
- 9.2 A 100°C, qual é a solubilidade máxima:
- (a) do Pb no Sn
- (b) do Sn no Pb

Microestrutura

- 9.3 Cite três variáveis que determinam a microestrutura de uma liga.

Equilíbrios de Fases

- 9.4 Qual é a condição termodinâmica que deve ser atendida para que exista um estado de equilíbrio?

Diagramas de Fases de Um Componente (ou Unários)

- 9.5 Considere uma amostra de gelo a -15°C e 10 atm de pressão. Usando a Figura 9.2, que mostra o diagrama de fases pressão-temperatura para H₂O, determine a

pressão à qual a amostra deve ser elevada ou reduzida para fazer com que ela (a) se funde e (b) se sublima.

- 9.6 A uma pressão de 0,1 atm, determine (a) a temperatura de fusão para o gelo e (b) a temperatura de ebulição para a água.

Sistemas Isomorfos Binários

- 9.7 A seguir são dadas as temperaturas *solidus* e *liquidus* para o sistema cobre-ouro. Construa o diagrama de fases para esse sistema e identifique cada região.

Composição (%p Au)	Temperatura Solidus (°C)	Temperatura Liquidus (°C)
0	1085	1085
20	1019	1042
40	972	996
60	934	946
80	911	911
90	928	942
95	974	984
100	1064	1064

- 9.8 Quantos quilogramas de níquel devem ser adicionados a 1,75 kg de cobre para produzir uma temperatura *liquidus* de 1300°C?

- 9.9 Quantos quilogramas de níquel devem ser adicionados a 5,43 kg de cobre para produzir uma temperatura *solidus* de 1200°C?

Interpretação dos Diagramas de Fases

9.10 Cite as fases presentes e as composições das fases para as seguintes ligas:

- (a) 15 %p Sn-85 %p Pb a 100°C (212°F)
- (b) 25 %p Pb-75 %p Mg a 425°C (800°F)
- (c) 85 %p Ag-15 %p Cu a 800°C (1470°F)
- (d) 55 %p Zn-45 %p Cu a 600°C (1110°F)
- (e) 1,25 kg Sn e 14 kg Pb a 200°C (390°F)
- (f) 7,6 lb_m Cu e 144,4 lb_m Zn a 600°C (1110°F)
- (g) 21,7 mol Mg e 35,4 mol Pb a 350°C (660°F)
- (h) 4,2 mol Cu e 1,1 mol Ag a 900°C (1650°F)

9.11 É possível haver uma liga cobre-prata que, em equilíbrio, consista em uma fase β com composição de 92 %p Ag-8 %p Cu e também uma fase líquida com composição de 76 %p Ag-24 %p Cu? Se isso for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se não for possível, explique a razão.

9.12 É possível haver uma liga cobre-prata que, em equilíbrio, consista em uma fase α com composição de 4 %p Ag-96 %p Cu e também uma fase β com composição de 95 %p Ag-5 %p Cu? Se isso for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se não for possível, explique a razão.

9.13 Uma liga chumbo-estanho com composição de 30%p Sn-70 %p Pb é aquecida lentamente a partir de uma temperatura de 150°C (300°F).

- (a) Em qual temperatura se forma a primeira fração da fase líquida?
- (b) Qual é a composição dessa fase líquida?
- (c) Em qual temperatura ocorre a fusão completa da liga?
- (d) Qual é a composição da última fração de sólido remanescente antes da fusão completa?

9.14 Uma liga com 50%p Ni-50 %p Cu é resfriada lentamente desde 1400°C (2250°F) até 1200°C (2190°F).

- (a) Em qual temperatura se forma a primeira fração da fase sólida?
- (b) Qual é a composição dessa fase sólida?
- (c) Em qual temperatura ocorre a solidificação do líquido?
- (d) Qual é a composição dessa última fração da fase líquida?

9.15 Uma liga cobre-zinco com composição 75 %p Zn-25 %p Cu é aquecida lentamente a partir da temperatura ambiente.

- (a) Em qual temperatura se forma a primeira fração da fase líquida?
- (b) Qual é a composição dessa fase líquida?
- (c) Em qual temperatura ocorre a fusão completa da liga?
- (d) Qual é a composição da última fração da fase sólida remanescente antes da fusão completa?

9.16 Para uma liga com composição de 52 %p Zn-48 %p Cu, cite as fases presentes e as suas frações mássicas nas seguintes temperaturas: 1000°C, 800°C, 500°C e 300°C.

9.17 Determine a quantidade relativa (em termos de frações mássicas) das fases para as ligas e temperaturas dadas no Problema 9.10.

9.18 Uma amostra com 2,0 kg de uma liga com 85 %p Pb-15 %p Sn é aquecida a 200°C (390°F); nessa temperatura, ela consiste totalmente em uma solução sólida da fase α (Figura 9.8). A liga deve ser fundida até que 50% da

amostra fique líquida, permanecendo o restante como fase α . Isso pode ser feito pelo aquecimento da liga ou pela alteração da sua composição enquanto a temperatura é mantida constante.

- (a) Até que temperatura a amostra deve ser aquecida?
- (b) Quanto estanho deve ser adicionado à amostra de 2,0 kg a 200°C para alcançar esse estado?

9.19 Uma liga magnésio-chumbo com massa de 7,5 kg consiste em uma fase α sólida com uma composição ligeiramente abaixo do limite de solubilidade a 300°C (570°F).

- (a) Qual é a massa de chumbo na liga?
- (b) Se a liga for aquecida a 400°C (750°F), qual é a quantidade adicional de chumbo que poderá ser dissolvida na fase α sem exceder o limite de solubilidade dessa fase?

9.20 Considere 2,5 kg de uma liga cobre-prata que contém 80 %p Cu-20 %p Ag a 800°C. Quanto cobre deve ser adicionado a essa liga para fazer com que ela se solidifique completamente a 800°C?

9.21 Uma liga contendo 65 %p Ni-35 %p Cu é aquecida até uma temperatura na região das fases α + líquido. Se a composição da fase α é de 70 %p Ni, determine:

- (a) A temperatura da liga.
- (b) A composição da fase líquida.
- (c) As frações mássicas de ambas as fases.

9.22 Uma liga contendo 40 %p Pb-60 %p Mg é aquecida até uma temperatura na região das fases α + líquido. Se a fração mássica de cada fase é de 0,5, estime

- (a) A temperatura da liga.
- (b) As composições das duas fases em porcentagem em peso.
- (c) As composições das duas fases em porcentagem atômica.

9.23 Uma liga cobre-prata é aquecida a 900°C e é constituída pelas fases α e líquido. Se a fração mássica da fase líquida é de 0,68, determine

- (a) A composição de ambas as fases, tanto em porcentagem em peso quanto em porcentagem atômica.
- (b) A composição da liga, tanto em porcentagem em peso quanto em porcentagem atômica.

9.24 Para ligas de dois metais hipotéticos A e B, existe uma fase α , rica em A, e uma fase β , rica em B. A partir das frações mássicas de ambas as fases para duas ligas diferentes, dadas na tabela a seguir (e que estão na mesma temperatura), determine a composição da fronteira entre as fases (ou o limite de solubilidade) tanto para a fase α quanto para a fase β nessa temperatura.

Composição da Liga	Fração da Fase α	Fração da Fase β
70 %p A-30 %p B	0,78	0,22
35 %p A-65 %p B	0,36	0,64

9.25 Uma liga hipotética A-B com composição de 40 %p B-60 %p A em uma dada temperatura consiste em frações mássicas de 0,66 e 0,34 para as fases α e β , respectivamente. Se a composição da fase α é de 13 %p B-87 %p A, qual é a composição da fase β ?

9.26 É possível haver uma liga cobre-prata com composição de 20 %p Ag-80 %p Cu a qual, em equilíbrio, consista

nas fases α e líquida com frações mássicas de $W_\alpha = 0,80$ e $W_L = 0,20$? Se isso for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se tal liga não for possível, explique a razão.

- 9.27** Para 5,7 kg de uma liga magnésio-chumbo com composição de 50 %p Pb-50 %p Mg, é possível, em equilíbrio, haver as fases α e Mg_2Pb com massas de 5,13 kg e 0,57 kg, respectivamente? Se isso for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se tal liga não for possível, explique a razão.
- 9.28** Desenvolva as Equações 9.6a e 9.7a, que podem ser usadas para converter a fração mássica em fração volumétrica, e vice-versa.
- 9.29** Determine a quantidade relativa (em termos de frações volumétricas) das fases para as ligas e temperaturas dada nos Problemas 9.10a, 9.10b, e 9.10d. A seguinte tabela fornece as massas específicas aproximadas para os vários metais nas temperaturas das ligas:

Metal	Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)
Cu	600	8,68
Mg	425	1,68
Pb	100	11,27
Pb	425	10,96
Sn	100	7,29
Zn	600	6,67

Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Isomorfas

- 9.30 (a)** Descreva sucintamente o fenômeno da formação de estruturas zonadas e por que ele ocorre.
- (b)** Cite uma consequência indesejável da formação de estruturas zonadas.

Propriedades Mecânicas de Ligas Isomorfas

- 9.31** Deseja-se produzir uma liga cobre-níquel que apresente um limite mínimo de resistência à tração sem trabalho a frio de 380 MPa (55.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 45 %AL. Uma liga com essas características pode ser obtida? Em caso positivo, qual deve ser sua composição? Caso tal não seja possível, explique a razão.

Sistemas Eutéticos Binários

- 9.32** Uma liga contendo 60 %p Pb-40 %p Mg é resfriada rapidamente desde uma temperatura elevada até a temperatura ambiente, tal que a microestrutura que existia à temperatura elevada fica preservada. Verificou-se que essa microestrutura é composta pela fase α e por Mg_2Pb , com frações mássicas de 0,42 e 0,58, respectivamente. Determine a temperatura aproximada a partir da qual a liga foi resfriada.

Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Eutéticas

- 9.33** Explique sucintamente por que, na solidificação, uma liga com a composição eutética forma uma microestrutura que consiste em camadas alternadas das duas fases sólidas.
- 9.34** Qual é a diferença entre uma fase e um microconstituente?
- 9.35** Trace as frações mássicas das fases presentes em função da temperatura para uma liga que contém 40 %p

Sn-60 %p Pb na medida em que ela é resfriada lentamente de 250°C a 150°C.

- 9.36** É possível a existência de uma liga magnésio-chumbo a 460°C (860°F) em que as frações mássicas das fases α primária e α total sejam de 0,60 e 0,85, respectivamente? Por que sim, ou por que não?
- 9.37** Para 2,8 kg de uma liga chumbo-estanho a 180°C (355°F), é possível haver massas de β primária e β total de 2,21 kg e 2,53 kg, respectivamente? Por que sim, ou por que não?
- 9.38** Para uma liga chumbo-estanho com composição de 80 %p Sn-20 %p Sn a 180°C (355°F), faça o seguinte:
- (a)** Determine as frações mássicas das fases α e β .
- (b)** Determine as frações mássicas dos microconstituintes β primário e eutético.
- (c)** Determine a fração mássica de β eutético.
- 9.39** A microestrutura de uma liga cobre-prata a 775°C (1425°F) é formada pelas estruturas α primária e eutética. Se as frações mássicas desses dois microconstituintes são de 0,73 e 0,27, respectivamente, determine a composição da liga.
- 9.40** Uma liga magnésio-chumbo é resfriada de 600°C a 450°C, e é determinado que ela consiste nos microconstituintes Mg_2Pb primário e eutético. Se a fração mássica do microconstituente eutético é de 0,28, determine a composição da liga.
- 9.41** Considere um diagrama de fases eutético hipotético para os metais A e B que é semelhante àquele para o sistema chumbo-estanho (Figura 9.8). Assuma que: (1) as fases α e β existem, respectivamente, nas extremidades A e B do diagrama de fases; (2) a composição eutética é de 36 %p A-64 %p B; e (3) a composição da fase α na temperatura eutética é de 88 %p A-12 %p B. Determine a composição de uma liga que irá gerar frações mássicas de β primária e β total de 0,367 e 0,768, respectivamente.
- 9.42** Para uma liga contendo 64 %p Zn-36 %p Cu, faça esboços esquemáticos das microestruturas que seriam observadas em condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 900°C (1650°F), 820°C (1510°F), 750°C (1380°F) e 600°C (1100°F). Identifique todas as fases e indique suas composições aproximadas.
- 9.43** Para uma liga contendo 76 %p Pb-24 %p Mg, faça esboços esquemáticos das microestruturas que seriam observadas em condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 575°C (1070°F), 500°C (930°F), 450°C (840°F) e 300°C (570°F). Identifique todas as fases e indique suas composições aproximadas.
- 9.44** Para uma liga contendo 52 %p Zn-48 %p Cu, faça esboços esquemáticos das microestruturas que seriam observadas em condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 950°C (1740°F), 860°C (1580°F), 800°C (1470°F) e 600°C (1100°F). Identifique todas as fases e indique suas composições aproximadas.
- 9.45** Com base na micrografia (isto é, na quantidade relativa dos microconstituintes) para a liga chumbo-estanho mostrada na Figura 9.17 e no diagrama de fases Pb-Sn (Figura 9.8), estime a composição da liga, e então compare essa estimativa com a composição dada na legenda da Figura 9.17. Faça as seguintes hipóteses: (1) A fração da área de cada fase e microconstituente na micrografia é igual à sua fração volumétrica; (2) as massas específicas das fases α e β , assim como da estrutura eutética,

são de 11,2, 7,3 e 8,7 g/cm³, respectivamente; e (3) essa micrografia representa a microestrutura em equilíbrio a 180°C (355°F).

9.46 Os limites de resistência à tração do cobre puro e da prata pura à temperatura ambiente são de 209 MPa e 125 MPa, respectivamente.

(a) Faça um gráfico esquemático do limite de resistência à tração na temperatura ambiente em função da composição para todas as composições entre o cobre puro e a prata pura. (*Sugestão*: Você pode querer consultar as Seções 9.10 e 9.11, assim como a Equação 9.24 no Problema 9.79.)

(b) Nesse mesmo gráfico, trace esquematicamente o limite de resistência à tração em função da composição a 600°C.

(c) Explique as formas dessas duas curvas, assim como quaisquer diferenças que existam entre elas.

Diagramas de Equilíbrio Contendo Fases ou Compostos Intermediários

9.47 Dois compostos intermetálicos, A₃B e AB₃, existem para os elementos A e B. Se as composições para A₃B e AB₃ são de 91,0 %p A-9,0 %p B e 53,0 %p A-47,0 %p B, respectivamente, e se o elemento A é o zircônio, identifique o elemento B.

9.48 Um composto intermetálico é encontrado no sistema alumínio-zircônio, o qual possui uma composição de 22,8 %p Al-77,2 %p Zr. Especifique a fórmula desse composto.

9.49 Um composto intermetálico é encontrado no sistema ouro-titânio, o qual possui uma composição de 58,0 %p Au-42,0 %p Ti. Especifique a fórmula química desse composto.

9.50 Especifique as temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* para as seguintes ligas:

- (a) 30 %p Ni-70 %p Cu
- (b) 5 %p Ag-95 %p Cu
- (c) 20 %p Zn-80 %p Cu
- (d) 30 %p Pb-70 %p Mg
- (e) 3 %p C-97 %p Fe

Reações Eutetoides e Peritéticas

Transformações de Fases Congruentes

9.51 Qual é a principal diferença entre as transformações de fases congruentes e incongruentes?

9.52 A Figura 9.36 é o diagrama de fases estanho-ouro, para o qual apenas as regiões monofásicas estão identificadas. Especifique os pontos temperatura-composição onde ocorrem todos os eutéticos, eutetoides, peritéticos e transformações de fases congruentes. Além disso, para cada um desses pontos, escreva a reação que ocorre no resfriamento.

9.53 A Figura 9.37 é uma região do diagrama de fases cobre-alumínio para o qual apenas as regiões monofásicas estão identificadas. Especifique todos os pontos temperatura-composição onde ocorrem os eutéticos, eutetoides, peritéticos e transformações de fases congruentes. Além disso, para cada um desses pontos, escreva a reação que ocorre no resfriamento.

9.54 Construa o diagrama de fases hipotético para os metais A e B entre a temperatura ambiente (20°C) e 700°C, fornecidas as seguintes informações:

- A temperatura de fusão do metal A é de 480°C.
- A solubilidade máxima de B em A é de 4 %p B, e ocorre em 420°C.
- A solubilidade de B em A à temperatura ambiente é de 0 %p B.
- Um eutético ocorre a 420°C e 18 %p B-82 %p A.
- Um segundo eutético ocorre a 475°C e 42 %p B-58 %p A.
- O composto intermetálico AB existe em uma composição de 30 %p B-70 %p A, e se funde congruente a 525°C.

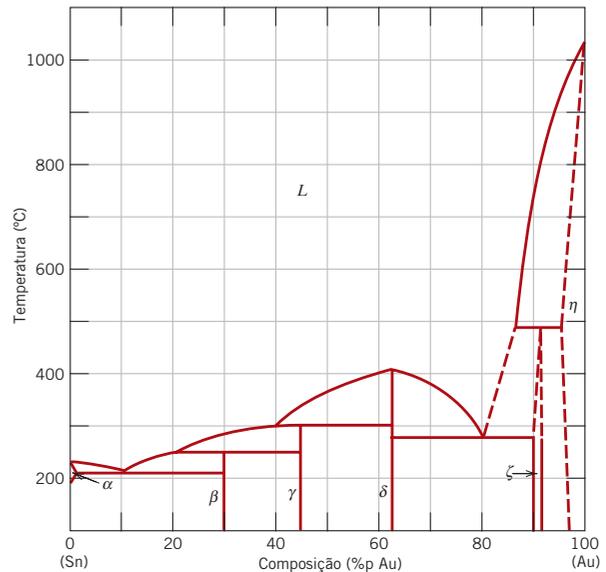


Figura 9.36 Diagrama de fases estanho-ouro. (De *Metals Handbook*, Vol. 8, 8ª edição, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, 1973. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

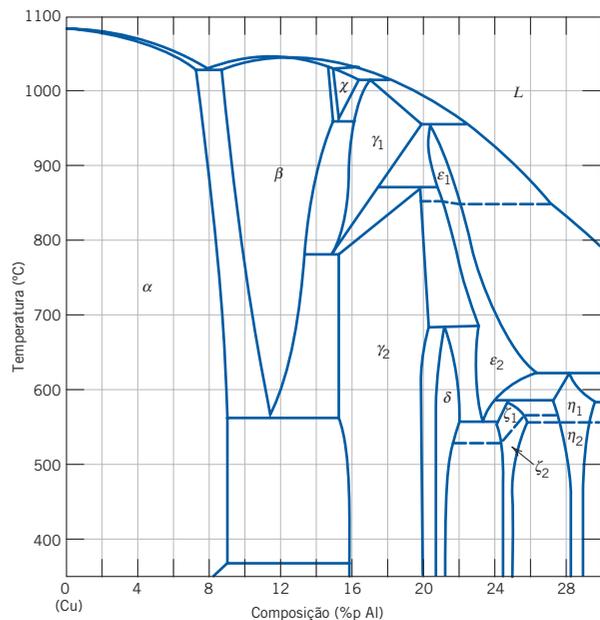


Figura 9.37 Diagrama de fases cobre-alumínio. (De *Metals Handbook*, Vol. 8, 8ª edição, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, 1973. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

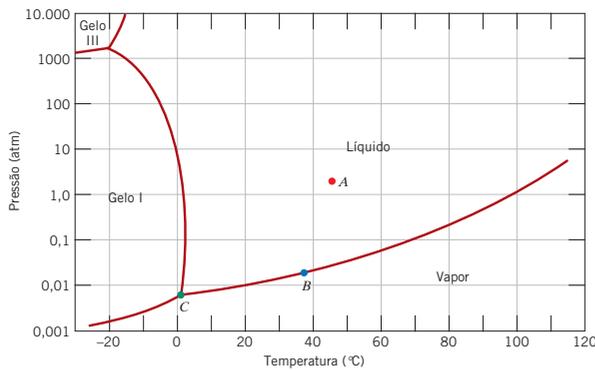


Figura 9.38 Diagrama de fases do logaritmo da pressão em função da temperatura para a água.

- A temperatura de fusão do metal B é de 600°C.
- A solubilidade máxima de A em B é de 13 %p A, e ocorre em 475°C.
- A solubilidade de A em B à temperatura ambiente é de 3 %p A.

A Regra das Fases de Gibbs

- 9.55** A Figura 9.38 mostra o diagrama de fases pressão-temperatura para a água. Aplique a regra das fases de Gibbs para os pontos A, B e C, e especifique o número de graus de liberdade em cada um desses pontos — ou seja, o número de variáveis controláveis externamente que precisam ser especificadas para definir por completo o sistema.
- 9.56** Especifique o número de graus de liberdade para as seguintes ligas:
- (a) 20 %p Ni-80 %p Cu a 1300°C
 - (b) 71,9 %p Ag-28,1 %p Cu a 779°C
 - (c) 52,7 %p Zn-47,3 %p Cu a 525°C
 - (d) 81 %p Pb-19 %p Mg a 545°C
 - (e) 1 %p C-99%p Fe a 1000°C

O Diagrama de Fases Ferro-Carbeto de Ferro (Fe-Fe₃C)

Desenvolvimento da Microestrutura em Ligas Ferro-Carbono

- 9.57** Calcule as frações mássicas da ferrita α e da cementita na perlita.
- 9.58 (a)** Qual é a distinção entre os aços hipoeutetoides e os aços hipereutetoides?
- (b)** Em um aço hipoeutetoide, existe tanto ferrita eutetoide quanto ferrita proeutetoide. Explique a diferença entre elas. Qual será a concentração de carbono em cada uma delas?
- 9.59** Qual é a concentração de carbono em uma liga ferro-carbono para a qual a fração de cementita total é de 0,10?
- 9.60** Qual é a fase proeutetoide para uma liga ferro-carbono em que as frações mássicas de ferrita total e de cementita total são de 0,86 e 0,14, respectivamente? Por quê?
- 9.61** Considere 3,5 kg de austenita contendo 0,95 %p C, e que é resfriada até abaixo de 727°C (1341°F).
- (a)** Qual é a fase proeutetoide?

- (b)** Quantos quilogramas de cementita e de ferrita total se formam?
- (c)** Quantos quilogramas da fase proeutetoide e de perlita se formam?
- (d)** Esboce esquematicamente e identifique a microestrutura resultante.
- 9.62** Considere 6,0 kg de austenita contendo 0,45 %p C, e que é resfriada até abaixo de 727°C (1341°F).
- (a)** Qual é a fase proeutetoide?
- (b)** Quantos quilogramas de cementita e de ferrita total se formam?
- (c)** Quantos quilogramas da fase proeutetoide e de perlita se formam?
- (d)** Esboce esquematicamente e identifique a microestrutura resultante.
- 9.63** Com base na micrografia (isto é, na quantidade relativa dos microconstituintes) para a liga ferro-carbono mostrada na Figura 9.30 e no diagrama de fases Fe-Fe₃C (Figura 9.24), estime a composição da liga, e então compare essa estimativa com a composição informada na legenda da Figura 9.30. Faça as seguintes hipóteses: (1) A fração da área de cada fase e microconstituente na micrografia é igual à sua fração volumétrica; (2) as massas específicas da ferrita proeutetoide e da perlita são de 7,87 e 7,84 g/cm³, respectivamente; e (3) essa micrografia representa a microestrutura em equilíbrio a 725°C.
- 9.64** Com base na micrografia (isto é, na quantidade relativa dos microconstituintes) para a liga ferro-carbono mostrada na Figura 9.33 e no diagrama de fases Fe-Fe₃C (Figura 9.24), estime a composição da liga, e então compare essa estimativa com a composição informada na legenda da Figura 9.33. Faça as seguintes hipóteses: (1) A fração da área de cada fase e microconstituente na micrografia é igual à sua fração volumétrica; (2) a massa específica da cementita proeutetoide e da perlita é de 7,64 e 7,84 g/cm³, respectivamente; e (3) essa micrografia representa a microestrutura em equilíbrio a 725°C.
- 9.65** Calcule as frações mássicas de ferrita proeutetoide e de perlita que se formam em uma liga ferro-carbono contendo 0,35 %p C.
- 9.66** Para uma série de ligas Fe-Fe₃C com composições variando entre 0,022 e 0,76 %p C que foram resfriadas lentamente a partir de 1000°C, trace o seguinte:
- (a)** as frações mássicas de ferrita proeutetoide e de perlita em função da concentração de carbono a 725°C.
 - (b)** as frações mássicas de ferrita e de cementita em função da concentração de carbono a 725°C.
- 9.67** A microestrutura de uma liga ferro-carbono consiste em ferrita proeutetoide e perlita; as frações mássicas desses dois microconstituintes são de 0,174 e 0,826, respectivamente. Determine a concentração de carbono nessa liga.
- 9.68** As frações mássicas de ferrita total e de cementita total em uma liga ferro-carbono são de 0,91 e 0,09, respectivamente. Essa é uma liga hipoeutetoide ou hipereutetoide? Por quê?
- 9.69** A microestrutura de uma liga ferro-carbono consiste em cementita proeutetoide e perlita; as frações mássicas desses microconstituintes são de 0,11 e 0,89, respectivamente. Determine a concentração de carbono nessa liga.

- 9.70** Considere 1,5 kg de uma liga que contém 99,7 %p Fe-0,3 %p C, que é resfriada até uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide.
- (a) Quantos quilogramas de ferrita proeutetoide se formam?
- (b) Quantos quilogramas de ferrita eutetoide se formam?
- (c) Quantos quilogramas de cementita se formam?
- 9.71** Calcule a fração mássica máxima de cementita proeutetoide que é possível para uma liga ferro-carbono hipereutetoide.
- 9.72** É possível haver uma liga ferro-carbono para a qual as frações mássicas de cementita total e de ferrita proeutetoide sejam de 0,057 e 0,36, respectivamente? Por que sim, ou por que não?
- 9.73** É possível haver uma liga ferro-carbono para a qual as frações mássicas de ferrita total e de perlita sejam de 0,860 e 0,969, respectivamente? Por que sim, ou por que não?
- 9.74** Calcule a fração mássica de cementita eutetoide em uma liga ferro-carbono que contém 1,00 %p C.
- 9.75** Calcule a fração mássica de cementita eutetoide em uma liga ferro-carbono que contém 0,87 %p C.
- 9.76** A fração mássica de cementita *eutetoide* em uma liga ferro-carbono é de 0,109. Com base nessa informação, é possível determinar a composição da liga? Caso isso seja possível, qual é a sua composição? Caso isso não seja possível, explique a razão.
- 9.77** A fração mássica de ferrita *eutetoide* em uma liga ferro-carbono é de 0,71. Com base nessa informação, é possível determinar a composição da liga? Se isso for possível, qual é a sua composição? Se isso não for possível, explique a razão.
- 9.78** Para uma liga ferro-carbono com composição de 3%p C-97 %p Fe, faça esboços esquemáticos da microestrutura que seria observada sob condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 1250°C (2280°F), 1145°C (2095°F) e 700°C (1290°F). Identifique as fases e indique as suas composições (aproximadas).
- 9.79** Com frequência, as propriedades das ligas multifásicas podem ser aproximadas pela relação

$$E(\text{liga}) = E_{\alpha}V_{\alpha} + E_{\beta}V_{\beta} \quad (9.24)$$

na qual E representa uma propriedade específica (módulo de elasticidade, dureza etc.), e V é a fração volumétrica. Os subscritos α e β representam as fases ou os microconstituintes existentes. Empregue essa relação para determinar a dureza Brinell aproximada de uma liga com 99,75 %p Fe-0,25 %p C. Assuma durezas Brinell de 80 e 280 para a ferrita e a perlita, respectivamente, e que as frações volumétricas possam ser aproximadas pelas frações mássicas.

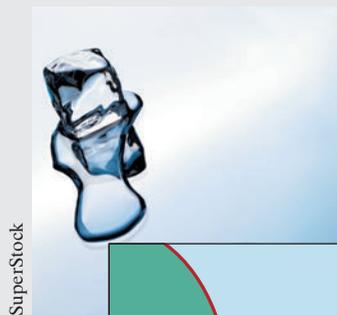
A Influência de Outros Elementos de Liga

- 9.80** Um aço contém 95,7 %p Fe, 4,0 %p W, e 0,3 %p C.
- (a) Qual é a temperatura eutetoide dessa liga?
- (b) Qual é a composição eutetoide?
- (c) Qual é a fase proeutetoide?
- Assuma que não existem alterações nas posições das outras fronteiras entre fases por causa da adição do W.
- 9.81** Sabe-se que um aço contém 93,65 %p Fe, 6,0 %p Mn e 0,35 %p C.
- (a) Qual é a temperatura eutetoide aproximada dessa liga?
- (b) Qual é a fase proeutetoide quando essa liga é resfriada até uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide?
- (c) Calcule a quantidade relativa da fase proeutetoide e de perlita. Assuma que não existem alterações nas posições das outras fronteiras entre fases com a adição do Mn.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 9.1FE** Uma vez que um sistema esteja em um estado de equilíbrio, uma mudança no equilíbrio pode resultar de uma alteração em qual dos seguintes itens?
- (A) Pressão (C) Temperatura
(B) Composição (D) Todos os itens anteriores
- 9.2FE** Um diagrama de fases binário composição-temperatura para um sistema isomorfo será composto por regiões que contêm quais das seguintes fases e/ou combinações de fases?
- (A) Líquida (C) α
(B) Líquida + α (D) α , líquida, e líquida + α
- 9.3FE** A partir do diagrama de fases para o sistema chumbo-estanho (Figura 9.8), quais das seguintes fases/com combinações de fases estão presentes em uma liga com composição de 46 %p Sn-54 %p Pb que se encontra em equilíbrio a 44°C?
- (A) α (C) β + líquida
(B) α + β (D) α + β + líquida
- 9.4FE** Para uma liga chumbo-estanho com composição de 25 %p Sn-75 %p Pb, selecione, a partir da seguinte lista, a(s) fase(s) presente(s) e a(s) sua(s) composição(ões) a 200°C. (O diagrama de fases para o sistema Pb-Sn aparece na Figura 9.8.)
- (A) α = 17 %p Sn-83 %p Pb; L = 55,7 %p Sn-44,3 %p Pb
(B) α = 25 %p Sn-75 %p Pb; L = 25 %p Sn-75 %p Pb
(C) α = 17 %p Sn-83 %p Pb; β = 55,7 %p Sn-44,3 %p Pb
(D) α = 18,3 %p Sn-81,7 %p Pb; β = 97,8 %p Sn-2,2 %p Pb

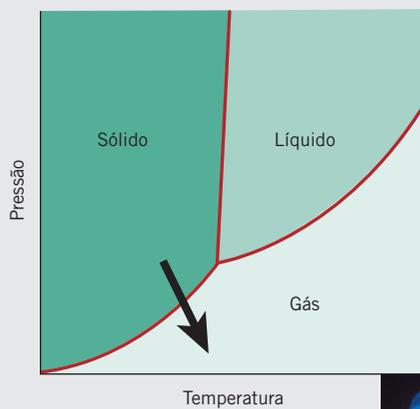
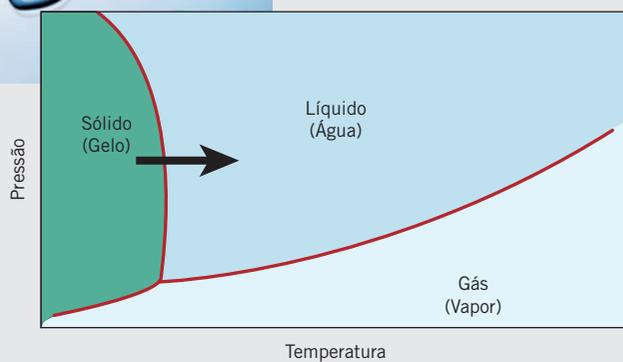
Capítulo 10 Transformações de Fases: Desenvolvimento da Microestrutura e Alteração das Propriedades Mecânicas



SuperStock

Dois diagramas de fases pressão-temperatura são mostrados: para H_2O (acima) e para CO_2 (abaixo). Ocorrem transformações de fases quando são cruzadas as fronteiras entre as fases (curvas) nesses gráficos como consequência de uma variação na temperatura e/ou pressão.

Por exemplo, o gelo derrete (transforma-se em água líquida) quando aquecido, o que corresponde a cruzar a fronteira entre as fases sólido-líquido, como representado pela seta no diagrama de fases para água pura. De maneira semelhante, ao cruzar a fronteira entre as fases sólido-gás do diagrama de fases do CO_2 , o gelo-seco (CO_2 sólido) sublima-se (transforma-se em CO_2 gasoso). Novamente, uma seta delinea essa transformação de fase.



Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc.

POR QUE ESTUDAR *Transformações de Fases?*

O desenvolvimento de um conjunto de características mecânicas desejáveis para um material resulta, com frequência, de uma transformação de fase, decorrente de um tratamento térmico. As dependências em relação ao tempo e à temperatura de algumas transformações de fases são representadas, convenientemente, em diagramas de fases modificados. É importante saber como usar esses diagramas, a fim de projetar

um tratamento térmico, para uma dada liga, que produza as propriedades mecânicas desejadas à temperatura ambiente. Por exemplo, o limite de resistência à tração de uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (0,76 %p C) pode ser variado entre aproximadamente 700 MPa (100.000 psi) e 2000 MPa (300.000 psi), dependendo do tratamento térmico empregado.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Construir um diagrama esquemático da fração transformada em função do logaritmo do tempo para uma transformação típica sólido-sólido; citar a equação que descreve esse comportamento.
2. Descrever sucintamente a microestrutura para cada um dos seguintes microconstituintes encontrados nos aços: perlita fina, perlita grossa, esferoidita, bainita, martensita e martensita revenida.
3. Citar as características mecânicas gerais para cada um dos seguintes microconstituintes: perlita fina, perlita grossa, esferoidita, bainita, martensita, martensita revenida, e explicar sucintamente esses comportamentos em termos da microestrutura (ou da estrutura cristalina).
4. Dado o diagrama de transformações isotérmicas (ou de transformação por resfriamento contínuo) para uma dada liga ferro-carbono, projetar um tratamento térmico que produza uma microestrutura específica.

10.1 INTRODUÇÃO

Uma razão para a versatilidade dos materiais metálicos está no fato de que suas propriedades mecânicas (resistência, dureza, ductilidade etc.) estão sujeitas a um controle e a um manejo ao longo de faixas relativamente amplas. Três mecanismos para o aumento da resistência foram discutidos no Capítulo 7 — o refino do tamanho do grão, o aumento da resistência pela formação de uma solução sólida e o endurecimento por deformação. Existem outras técnicas nas quais o comportamento mecânico de uma liga metálica é influenciado por sua microestrutura.

O desenvolvimento da microestrutura em ligas tanto monofásicas quanto bifásicas envolve, normalmente, algum tipo de transformação de fase — uma mudança no número e/ou na natureza das fases. A primeira parte deste capítulo é dedicada a uma breve discussão de alguns dos princípios básicos relacionados com as transformações envolvendo fases sólidas. Uma vez que a maioria das transformações de fases não ocorre instantaneamente, foram feitas considerações da dependência do progresso da reação em relação ao tempo, ou seja, à **taxa de transformação**. Essa discussão é seguida por uma abordagem do desenvolvimento de microestruturas bifásicas para ligas ferro-carbono. São introduzidos diagramas de fases modificados, que permitem a determinação da microestrutura resultante a partir de um tratamento térmico específico. Finalmente, são apresentados outros microconstituintes além da perlita e, para cada um deles, são discutidas as propriedades mecânicas.

taxa de
transformação

Transformações de Fases

10.2 CONCEITOS BÁSICOS

transformação de
fase

Diversas **transformações de fases** são importantes no processamento de materiais, e geralmente envolvem alguma mudança na microestrutura. Para os objetivos dessa discussão, essas transformações estão divididas em três categorias. Em um grupo estão as transformações simples, que dependem da difusão, nas quais não existe nenhuma mudança na quantidade e nas composições das fases presentes. Essas transformações incluem a solidificação de um metal puro, as transformações alotrópicas, a recristalização e o crescimento dos grãos (veja as Seções 7.12 e 7.13).

Em outro tipo de transformação, também dependente da difusão, existe alguma mudança nas composições das fases e, com frequência, no número de fases presentes; geralmente, a microestrutura final consiste em duas fases. A reação eutetoide, descrita pela Equação 9.19, é desse tipo e receberá atenção adicional na Seção 10.5.

O terceiro tipo de transformação ocorre sem difusão, havendo a geração de uma fase metaestável. Como discutido na Seção 10.5, uma transformação martensítica, que pode ser induzida em alguns aços, se enquadra nessa categoria.

10.3 A CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

nucleação,
crescimento

Nas transformações de fases, normalmente pelo menos uma nova fase é formada, a qual possui características físicas/químicas diferentes e/ou uma estrutura diferente daquela da fase original. Além disso, a maioria das transformações de fases não ocorre instantaneamente. Em vez disso, elas começam pela formação de numerosas pequenas partículas da(s) nova(s) fase(s). Essas partículas aumentam em tamanho até a conclusão da transformação. O progresso de uma transformação de fase pode ser dividido em dois estágios distintos: **nucleação** e **crescimento**. A nucleação envolve o surgimento de partículas, ou núcleos, muito pequenos da nova fase (que consistem, com frequência, em apenas algumas poucas centenas de átomos), os quais são capazes de crescer. Durante o estágio de crescimento, esses núcleos aumentam em tamanho, o que resulta no desaparecimento de parte da fase, ou de toda a fase original. A transformação chega ao seu final se for permitido que o crescimento das partículas da nova fase prossiga até ser alcançada uma fração em equilíbrio. Vamos discutir agora a mecânica desses dois processos e como eles se relacionam com as transformações no estado sólido.

Nucleação

Existem dois tipos de nucleação: nucleação *homogênea* e nucleação *heterogênea*. A distinção entre elas é feita de acordo com o sítio em que ocorrem os eventos de nucleação. Na nucleação homogênea, os núcleos da nova fase se formam uniformemente por toda a fase original, enquanto na nucleação heterogênea os núcleos se formam preferencialmente em heterogeneidades estruturais, como nas superfícies de recipientes, em impurezas insolúveis, nos contornos dos grãos, nas discordâncias, e assim por diante. Vamos começar pela discussão da nucleação homogênea, uma vez que sua descrição e a teoria são mais simples de serem tratadas. Esses princípios são então extrapolados para uma discussão da nucleação heterogênea.

Nucleação Homogênea

energia livre

Uma discussão da teoria da nucleação envolve um parâmetro termodinâmico chamado **energia livre** G (ou *energia livre de Gibbs*). Sucintamente, a energia livre é uma função de outros parâmetros termodinâmicos, um dos quais é a energia interna do sistema (isto é, a *entalpia*, H); outro é uma medida da aleatoriedade ou desordem dos átomos ou moléculas (isto é, a *entropia*, S). Não é nosso objetivo promover uma discussão detalhada dos princípios da termodinâmica na medida em que estes se aplicam aos sistemas de materiais. Entretanto, em relação às transformações de fases, um parâmetro termodinâmico importante é a variação na energia livre ΔG ; uma transformação ocorrerá espontaneamente somente quando ΔG tiver um valor negativo.

Por questões de simplicidade, vamos primeiro considerar a solidificação de um material puro, supondo que os núcleos da fase sólida se formam no interior do líquido, à medida que os átomos se aglomeram para formar um arranjo semelhante ao encontrado na fase sólida. Além disso, vamos considerar que cada núcleo é esférico e tem um raio r . Essa situação está representada esquematicamente na Figura 10.1.

Existem duas contribuições para a variação na energia livre total, as quais ocorrem durante a transformação na solidificação. A primeira é a diferença na energia livre entre as fases sólido e líquido, ou a energia livre de volume, ΔG_v . Seu valor será negativo se a temperatura estiver abaixo

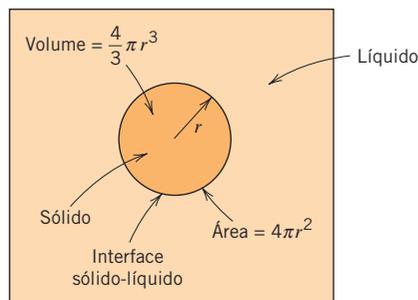


Figura 10.1 Diagrama esquemático mostrando a nucleação de uma partícula sólida esférica em um líquido.

da temperatura de solidificação de equilíbrio, e a magnitude da sua contribuição é o produto de ΔG_v e do volume do núcleo esférico (isto é, $4/3\pi r^3$). A segunda contribuição de energia resulta da formação da interface entre as fases sólido-líquido durante a transformação na solidificação. Uma energia livre de superfície, γ , que é positiva, está associada a essa interface; além disso, a magnitude dessa contribuição é o produto de γ e da área de superfície do núcleo (isto é, $4\pi r^2$). Finalmente, a variação total na energia livre é igual à soma dessas duas contribuições:

Varição na energia livre total para uma transformação de solidificação

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (10.1)$$

Essas contribuições das energias livres de volume, de superfície e total estão traçadas esquematicamente como uma função do raio do núcleo nas Figuras 10.2a e 10.2b. A Figura 10.2a mostra que, para a curva correspondente ao primeiro termo no lado direito da Equação 10.1, a energia livre (a qual é negativa) diminui proporcionalmente à terceira potência de r . Adicionalmente, para a curva devida ao segundo termo na Equação 10.1, os valores de energia são positivos e aumentam com o quadrado do raio. Conseqüentemente, a curva associada à soma de ambos os termos (Figura 10.2b) primeiro aumenta, passa por um valor máximo, e finalmente diminui.

Em um sentido físico, isso significa que, conforme uma partícula sólida começa a se formar como um aglomerado de átomos no interior do líquido, sua energia livre primeiro aumenta. Se esse aglomerado atinge um tamanho correspondente ao do raio crítico r^* , então o crescimento continuará acompanhado de uma diminuição na energia livre. Por outro lado, um aglomerado com raio menor que o crítico vai se contrair e se redissolver na fase líquida. Essa partícula subcrítica é um *embrião*, enquanto a partícula com raio maior que r^* é denominada *núcleo*. Uma energia livre crítica, ΔG^* , ocorre no raio crítico e, conseqüentemente, no ponto máximo da curva na Figura 10.2b. Esse valor de ΔG^* corresponde a uma *energia livre de ativação*, que é a energia livre necessária para a formação de um núcleo estável. De maneira equivalente, essa energia livre de ativação pode ser considerada uma barreira de energia para o processo de nucleação.

Uma vez que r^* e ΔG^* aparecem no ponto máximo da curva da energia livre em função do raio na Figura 10.2b, a obtenção de expressões para esses dois parâmetros é uma questão simples. Para r^* , derivamos a equação para ΔG (Equação 10.1) em relação a r , igualamos a expressão resultante a zero, e então resolvemos para $r (= r^*)$. Isto é,

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3}\pi \Delta G_v (3r^2) + 4\pi\gamma (2r) = 0 \quad (10.2)$$

Para uma nucleação homogênea, o raio crítico de um núcleo de uma partícula sólida estável

o que resulta em

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (10.3)$$

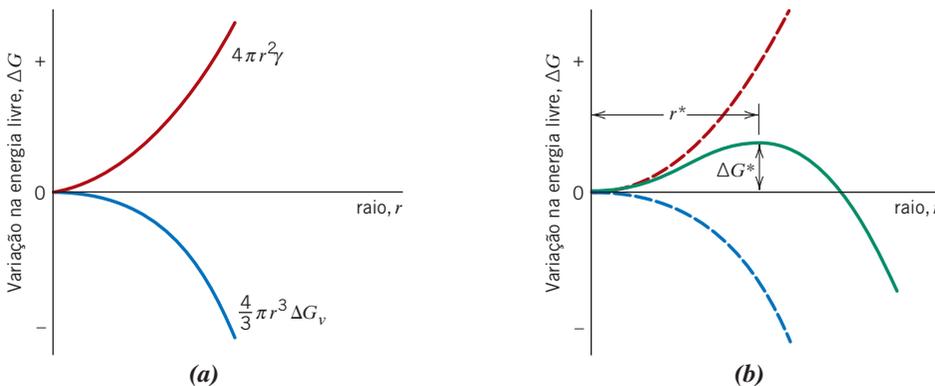


Figura 10.2 (a) Curvas esquemáticas para as contribuições da energia livre de volume e da energia livre de superfície para a variação total na energia livre associada à formação de um embrião/núcleo esférico durante a solidificação. (b) Gráfico esquemático da energia livre em função do raio do embrião/núcleo, em que a variação na energia livre crítica (ΔG^*) e o raio do núcleo crítico (r^*) são mostrados.

Para uma nucleação homogênea, a energia livre de ativação exigida para a formação de um núcleo estável

Agora, a substituição dessa expressão para r^* na Equação 10.1 fornece a seguinte expressão para ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \tag{10.4}$$

Essa variação na energia livre de volume ΔG_v é a força motriz para a transformação durante a solidificação, e sua magnitude é uma função da temperatura. Na temperatura de solidificação de equilíbrio T_f , o valor de ΔG_v é igual a zero, e com a diminuição da temperatura seu valor torna-se cada vez mais negativo.

Pode-se demonstrar que ΔG_v é uma função da temperatura, de acordo com

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_f - T)}{T_f} \tag{10.5}$$

em que ΔH_f é o calor latente de fusão (isto é, o calor liberado durante a solidificação), e T_f e a temperatura T estão em Kelvin. A substituição dessa expressão para ΔG_v nas Equações 10.3 e 10.4 fornece

Dependência do raio crítico em relação à energia livre de superfície, ao calor latente de fusão, à temperatura de fusão e à temperatura de transformação

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_f - T} \right) \tag{10.6}$$

e

Expressão para a energia livre de ativação

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_f - T)^2} \tag{10.7}$$

Dessa forma, a partir dessas duas equações, tanto o raio crítico r^* quanto a energia livre de ativação ΔG^* diminuem conforme a temperatura T diminui. (Os parâmetros γ e ΔH_f nessas expressões são relativamente insensíveis à variação na temperatura.) A Figura 10.3 mostra um gráfico esquemático de ΔG em função de r , para duas curvas com diferentes temperaturas, e ilustra essas relações. Fisicamente, isso significa que, com um abaixamento da temperatura para valores abaixo da temperatura de solidificação em equilíbrio (T_f), a nucleação ocorre de maneira mais imediata. Além disso, o número de núcleos estáveis n^* (aqueles com raios maiores que r^*) é uma função da temperatura, de acordo com

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \tag{10.8}$$

em que a constante K_1 está relacionada com o número total de núcleos da fase sólida. Para o termo exponencial dessa expressão, as variações na temperatura têm um maior efeito sobre a magnitude do

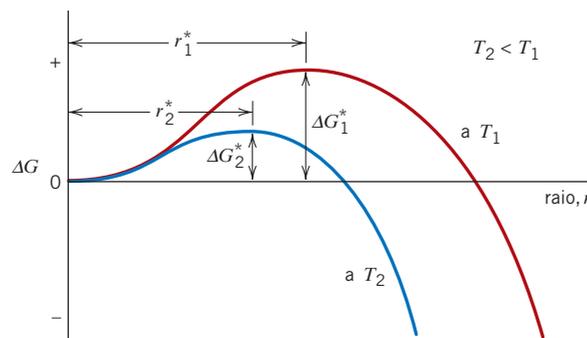
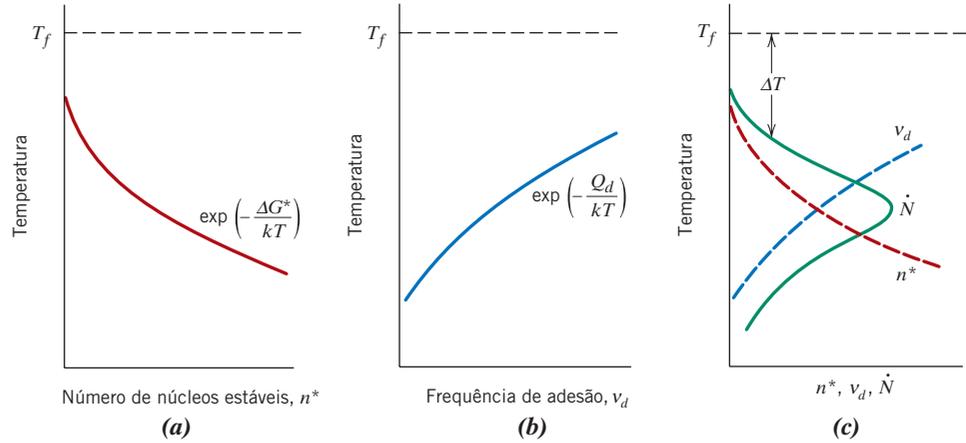


Figura 10.3 Curvas esquemáticas para a energia livre em função do raio do embrião/núcleo para duas temperaturas diferentes. A variação na energia livre crítica (ΔG^*) e o raio do núcleo crítico (r^*) estão indicados para cada temperatura.

Figura 10.4 Para a solidificação, gráficos esquemáticos (a) do número de núcleos estáveis *versus* a temperatura, (b) da frequência de adesão atômica *versus* a temperatura e (c) da taxa de nucleação *versus* a temperatura (em linhas tracejadas estão mostradas as curvas para os itens a e b).



termo ΔG^* no numerador do que sobre o termo T no denominador. Consequentemente, conforme a temperatura é reduzida abaixo de T_f , o termo exponencial na Equação 10.8 também diminui, de modo tal que a magnitude de n^* aumenta. Essa dependência em relação à temperatura (n^* *versus* T) está representada no gráfico esquemático na Figura 10.4a.

Outra etapa importante, que está envolvida e que é dependente da temperatura e também influencia a nucleação é a aglomeração dos átomos pela difusão de curta distância durante a formação dos núcleos. A influência da temperatura sobre a taxa de difusão (isto é, a magnitude do coeficiente de difusão, D) é dada na Equação 5.8. Além disso, esse efeito de difusão está relacionado com a frequência na qual os átomos do líquido aderem ao núcleo sólido, v_d . A dependência de v_d em relação à temperatura é a mesma que para o coeficiente de difusão, qual seja

$$v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad (10.9)$$

em que Q_d é um parâmetro independente da temperatura — a energia de ativação para a difusão — e K_2 é uma constante independente da temperatura. Dessa forma, a partir da Equação 10.9, uma diminuição na temperatura resulta em uma redução em v_d . Esse efeito, representado pela curva mostrada na Figura 10.4b, é simplesmente o inverso daquele observado para n^* , como foi discutido anteriormente.

Os princípios e conceitos que acabaram de ser desenvolvidos são agora estendidos à discussão de outro importante parâmetro para a nucleação: a taxa de nucleação (que tem unidades de núcleos por unidade de volume por segundo). Essa taxa é simplesmente proporcional ao produto de n^* (Equação 10.8) e v_d (Equação 10.9); isto é,

Expressão para a taxa de nucleação em um processo de nucleação homogêneo

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right] \quad (10.10)$$

Aqui, K_3 é o número de átomos na superfície de um núcleo. A Figura 10.4c traça, esquematicamente, a taxa de nucleação em função da temperatura e, além dela, as curvas nas Figuras 10.4a e 10.4b, a partir das quais a curva para \dot{N} é obtida. A Figura 10.4c mostra que, com um abaixamento na temperatura a partir de um ponto abaixo de T_f , a taxa de nucleação primeiro aumenta, atinge um valor máximo e, subsequentemente, diminui.

A forma dessa curva para \dot{N} é explicada da seguinte maneira: Na região superior da curva (um aumento repentino e drástico de \dot{N} com a diminuição de T), ΔG^* é maior que Q_d , o que significa que o termo $\exp(-\Delta G^*/kT)$ na Equação 10.10 é muito menor que $\exp(-Q_d/kT)$. Em outras palavras, a taxa de nucleação é suprimida em temperaturas elevadas por causa de uma pequena força motriz de ativação. Com o prosseguimento da diminuição de temperatura, chega-se a um ponto em que ΔG^* torna-se menor que o parâmetro independente da temperatura Q_d , com o resultado de que $\exp(-Q_d/kT) < \exp(-\Delta G^*/kT)$, ou que, em temperaturas mais baixas, uma baixa mobilidade atômica suprime a taxa de nucleação. Isso é responsável pelo formato do segmento inferior da curva (uma drástica redução em \dot{N} com a continuação do abaixamento da temperatura). Adicionalmente, a

Tabela 10.1
Valores para o Grau de Super-resfriamento (ΔT) (em uma Nucleação Homogênea) para Vários Metais

Metal	ΔT (°C)
Antimônio	135
Germânio	227
Prata	227
Ouro	230
Cobre	236
Ferro	295
Níquel	319
Cobalto	330
Paládio	332

Fonte: D. Turnbull e R. E. Cech, “Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets”, *J. Appl. Phys.*, **21**, 808 (1950).

curva para \dot{N} na Figura 10.4c passa necessariamente por um valor máximo ao longo da faixa intermediária de temperaturas, em que os valores de ΔG^* e Q_d têm aproximadamente a mesma magnitude.

Vários comentários qualitativos são apropriados em relação à discussão anterior. Em primeiro lugar, não obstante considerar uma forma esférica para os núcleos, esse método pode ser aplicado a qualquer forma, com o mesmo resultado final. Além disso, esse tratamento pode ser usado para outros tipos de transformação diferentes da solidificação (isto é, líquido-sólido) — por exemplo, sólido-vapor e sólido-sólido. Entretanto, as magnitudes de ΔG_v e γ , além das taxas de difusão dos componentes atômicos, irão sem dúvida diferir entre os vários tipos de transformação. Adicionalmente, nas transformações sólido-sólido poderá haver mudanças no volume associadas à formação de novas fases. Essas mudanças podem levar à introdução de deformações microscópicas, que devem ser levadas em consideração na expressão para ΔG da Equação 10.1, e que, conseqüentemente, afetarão as magnitudes de r^* e ΔG^* .

Levando em consideração a Figura 10.4c, fica evidente que, durante o resfriamento de um líquido, uma taxa de nucleação apreciável (isto é, solidificação) só terá início após a temperatura ter sido reduzida abaixo da temperatura de solidificação (ou de fusão) de equilíbrio (T_f). Esse fenômeno é conhecido como *super-resfriamento* (ou *sub-resfriamento*), e o grau de super-resfriamento para uma nucleação homogênea pode ser significativo (da ordem de várias centenas de graus Kelvin) para alguns sistemas. A Tabela 10.1 mostra, para vários materiais, os graus típicos de super-resfriamento para uma nucleação homogênea.

PROBLEMA-EXEMPLO 10.1

Cálculo do Raio do Núcleo Crítico e da Energia Livre de Ativação

- (a) Para a solidificação do ouro puro, calcule o raio crítico r^* e a energia livre de ativação ΔG^* se a nucleação é homogênea. Os valores para o calor latente de fusão e para a energia livre de superfície são $-1,16 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ e $0,132 \text{ J/m}^2$, respectivamente. Use o valor de super-resfriamento na Tabela 10.1.
- (b) Agora, calcule o número de átomos encontrados em um núcleo de tamanho crítico. Suponha um parâmetro da rede de $0,413 \text{ nm}$ para o ouro sólido na sua temperatura de fusão.

Solução

- (a) Com o objetivo de calcular o raio crítico, empregamos a Equação 10.6, utilizando a temperatura de fusão de 1064°C para o ouro, levando em conta um valor de super-resfriamento de 230°C (Tabela 10.1) e observando que o valor de ΔH_f é negativo. Dessa forma,

$$\begin{aligned}
 r^* &= \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_f - T} \right) \\
 &= \left[-\frac{(2)(0,132 \text{ J/m}^2)(1064 + 273 \text{ K})}{-1,16 \times 10^9 \text{ J/m}^3} \right] \left(\frac{1}{230 \text{ K}} \right) \\
 &= 1,32 \times 10^{-9} \text{ m} = 1,32 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Para o cálculo da energia livre de ativação, a Equação 10.7 é empregada. Assim,

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_f - T)^2} \\ &= \left[\frac{(16)(\pi)(0,132 \text{ J/m}^2)^3 (1064 + 273 \text{ K})^2}{(3)(-1,16 \times 10^9 \text{ J/m}^3)^2} \right] \left[\frac{1}{(230 \text{ K})^2} \right] \\ &= 9,64 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

- (b) Para calcular o número de átomos em um núcleo com o tamanho crítico (supondo um núcleo esférico com raio r^*), em primeiro lugar é necessário determinar o número de células unitárias, que então multiplicamos pelo número de átomos por célula unitária. O número de células unitárias encontrado nesse núcleo crítico é simplesmente a razão entre o volume do núcleo crítico e o volume da célula unitária. Uma vez que o ouro tem uma estrutura cristalina CFC (e uma célula unitária cúbica), o volume da sua célula unitária é simplesmente a^3 , em que a é o parâmetro da rede (isto é, o comprimento da aresta da célula unitária); seu valor é de 0,413 nm, como foi citado no enunciado do problema. Portanto, o número de células unitárias encontrado em um raio com o tamanho crítico é simplesmente

$$\begin{aligned}\text{número de células} &= \frac{\text{volume do núcleo crítico}}{\text{volume da célula unitária}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{a^3} \\ \text{unitárias/partícula} &= \frac{\left(\frac{4}{3}\right)(\pi)(1,32 \text{ nm})^3}{(0,413 \text{ nm})^3} = 137 \text{ células unitárias}\end{aligned} \quad (10.11)$$

Por existir a equivalência de quatro átomos por célula unitária CFC (Seção 3.4), o número total de átomos por núcleo crítico é, simplesmente,

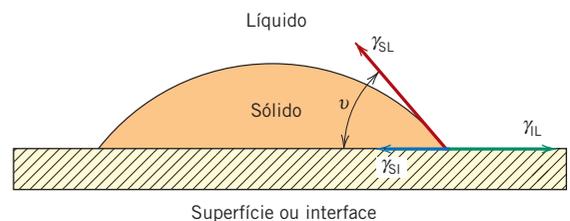
$$(137 \text{ células unitárias/núcleo crítico})(4 \text{ átomos/célula unitária}) = 548 \text{ átomos/núcleo crítico.}$$

Nucleação Heterogênea

Embora os níveis de super-resfriamento para a nucleação homogênea possam ser significativos (ocasionalmente de várias centenas de graus Celsius), em situações práticas eles são, com frequência, da ordem de apenas alguns graus Celsius. A razão para isso é que a energia de ativação (isto é, a barreira energética) para a nucleação (ΔG^* na Equação 10.4) é diminuída quando os núcleos se formam sobre superfícies ou interfaces preexistentes, uma vez que a energia livre de superfície (γ na Equação 10.4) é reduzida. Em outras palavras, é mais fácil para a nucleação ocorrer em superfícies e interfaces que em outros locais. Novamente, esse tipo de nucleação é denominado nucleação *heterogênea*.

Para compreender esse fenômeno, vamos considerar a nucleação de uma partícula sólida sobre uma superfície plana, a partir de uma fase líquida. Supõe-se que tanto a fase líquida quanto a fase sólida “molham” essa superfície plana, isto é, ambas as fases se espalham e cobrem a superfície; essa configuração está representada esquematicamente na Figura 10.5. Também estão destacadas na figura as três energias interfaciais (representadas como vetores) que existem nas fronteiras entre as duas fases — γ_{SL} , γ_{SI} e γ_{IL} —, assim como o ângulo de molhamento θ (o ângulo

Figura 10.5 Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido. As energias interfaciais sólido-superfície (γ_{SI}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-superfície (γ_{IL}) estão representadas por vetores. O ângulo de molhamento (θ) também é mostrado.



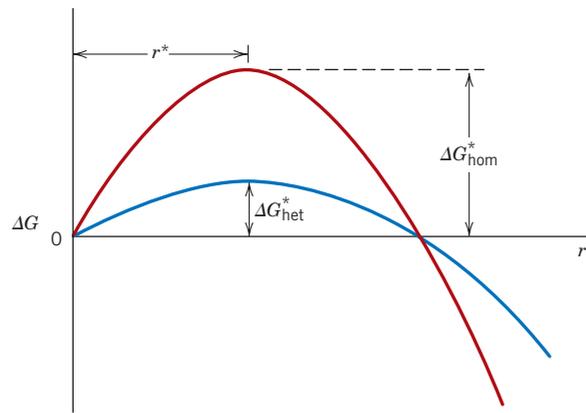


Figura 10.6 Gráfico esquemático para a energia livre em função do raio do embrião/núcleo. São apresentadas curvas tanto para a nucleação homogênea quanto para a nucleação heterogênea. As energias livres críticas e o raio crítico também são mostrados.

Para a nucleação heterogênea de uma partícula sólida, a relação entre as energias interfaciais sólido-superfície, sólido-líquido e líquido-superfície, e o ângulo de molhamento

entre os vetores γ_{SI} e γ_{SL}). Fazendo o balanço das forças de tensão superficial no plano da superfície plana, a seguinte expressão é obtida:

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (10.12)$$

Agora, usando um procedimento envolvido e semelhante àquele apresentado anteriormente para a nucleação homogênea (o qual optamos por omitir), é possível obter equações para r^* e ΔG^* , que são as seguintes:

Para uma nucleação heterogênea, o raio crítico de um núcleo de uma partícula sólida estável

$$r^* = - \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (10.13)$$

Para uma nucleação heterogênea, a energia livre de ativação exigida para a formação de um núcleo estável

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} S(\theta) \quad (10.14)$$

O termo $S(\theta)$ nessa última equação é uma função apenas de θ (isto é, da forma do núcleo) e terá valor numérico entre zero e a unidade.¹

A partir da Equação 10.13, é importante observar que o raio crítico r^* para a nucleação heterogênea é o mesmo que para a nucleação homogênea, uma vez que γ_{SL} é a mesma energia de superfície que γ na Equação 10.3. Também é evidente que a barreira da energia de ativação para a nucleação heterogênea (Equação 10.14) é menor que a barreira para a nucleação homogênea (Equação 10.4) por uma quantidade correspondente ao valor dessa função $S(\theta)$, ou

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* S(\theta) \quad (10.15)$$

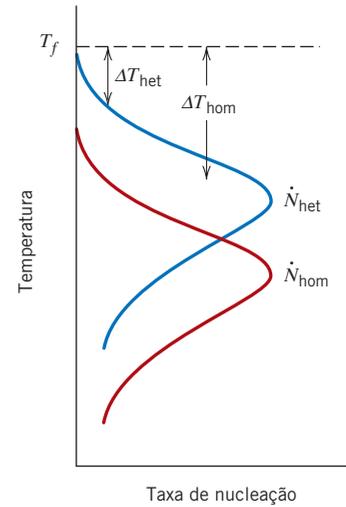
A Figura 10.6 mostra um gráfico esquemático de ΔG em função do raio do núcleo, para ambos os tipos de nucleação e indica a diferença nas magnitudes de ΔG_{het}^* e ΔG_{hom}^* , além da estabilidade de r^* . Esse menor valor de ΔG^* para a nucleação heterogênea significa que uma menor energia deve ser superada durante o processo de nucleação (do que em relação à nucleação homogênea); portanto, a nucleação heterogênea ocorre mais prontamente (Equação 10.10). Em termos da taxa de nucleação, a curva de \dot{N} em função de T (Figura 10.4c) é deslocada para valores de temperatura mais elevados na nucleação heterogênea. Esse efeito está representado na Figura 10.7, a qual mostra que um grau muito menor de super-resfriamento (ΔT) é necessário para a nucleação heterogênea.

Crescimento

A etapa de crescimento em uma transformação de fase começa assim que um embrião tenha excedido o tamanho crítico, r^* , e se torne um núcleo estável. Observe que a nucleação continuará ocorrendo simultaneamente ao crescimento das partículas da nova fase; obviamente, a nucleação

¹Por exemplo, para ângulos θ de 30° e 90°, os valores de $S(\theta)$ são aproximadamente 0,01 e 0,5, respectivamente.

Figura 10.7 Taxa de nucleação em função da temperatura tanto para a nucleação homogênea quanto para a nucleação heterogênea. Também são mostrados os graus de super-resfriamento (ΔT) para cada curva.



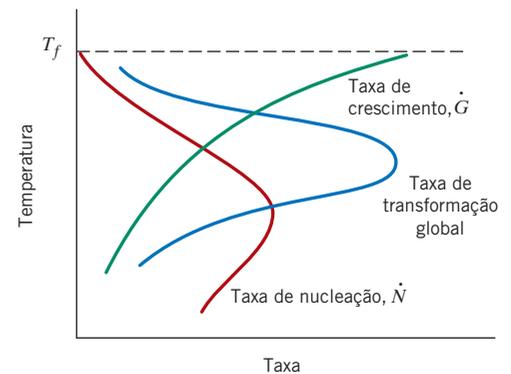
não pode ocorrer nas regiões que já se transformaram na nova fase. Além disso, o processo de crescimento cessará em qualquer região em que partículas da nova fase se encontrem, uma vez que aqui a transformação terá sido concluída.

O crescimento da partícula ocorre por difusão atômica de longa distância, o que envolve normalmente várias etapas — por exemplo, a difusão pela fase original, através de um contorno entre fases, e então para o interior do núcleo. Conseqüentemente, a taxa de crescimento é determinada pela taxa de difusão, e sua dependência em relação à temperatura é a mesma que para o coeficiente de difusão (Equação 5.8), qual seja

$$\dot{G} = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (10.16)$$

em que Q (a energia de ativação) e C (um termo pré-exponencial) são independentes da temperatura.² A dependência de \dot{G} quanto à temperatura é representada por uma das curvas na Figura 10.8; é também mostrada uma curva para a taxa de nucleação, \dot{N} (novamente, quase sempre a taxa para nucleação heterogênea). Agora, em uma dada temperatura, a taxa de transformação global é igual a algum produto de \dot{N} e \dot{G} . A terceira curva na Figura 10.8, que representa a taxa total, mostra esse efeito combinado. A forma geral dessa curva é a mesma da curva para a taxa de nucleação, no sentido de que ela possui um pico ou valor máximo que se deslocou para cima em relação à curva para \dot{N} .

Figura 10.8 Gráfico esquemático mostrando as curvas para a taxa de nucleação (\dot{N}), a taxa de crescimento (\dot{G}) e a taxa de transformação global em função da temperatura.



Dependência da taxa de crescimento das partículas em relação à energia de ativação para difusão e temperatura

transformação termicamente ativada

²Os processos cujas taxas dependem da temperatura, como na Equação 10.16, são, algumas vezes, denominados **termicamente ativados**. Uma equação para a taxa com essa forma (isto é, que possui uma dependência exponencial em relação à temperatura) é denominada *equação de Arrhenius para a taxa*.

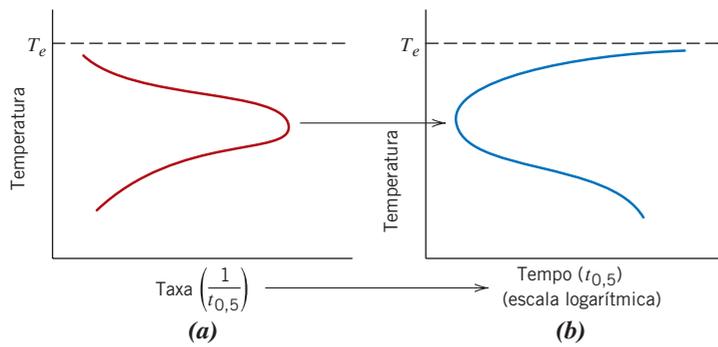


Figura 10.9 Gráficos esquemáticos (a) da taxa de transformação em função da temperatura e (b) do logaritmo do tempo [até certo grau de transformação (por exemplo, uma fração de 0,5)] em função da temperatura. As curvas tanto em (a) quanto em (b) são geradas a partir do mesmo conjunto de dados — isto é, para eixos horizontais, o tempo [em escala logarítmica no gráfico (b)] é simplesmente o inverso da taxa no gráfico (a).

Embora esse tratamento sobre as transformações tenha sido desenvolvido para a solidificação, os mesmos princípios gerais também se aplicam às transformações sólido-sólido e sólido-gás.

Como veremos mais adiante, a taxa de transformação e o tempo necessário para que a transformação prossiga até certo grau de conclusão (por exemplo, o tempo para que 50% da reação sejam completados, $t_{0,5}$) são inversamente proporcionais um ao outro (Equação 10.18). Dessa forma, se o logaritmo desse tempo de transformação (isto é, $\log t_{0,5}$) for traçado em função da temperatura, resultará uma curva com o formato geral mostrado na Figura 10.9b. Essa curva em forma de “C” é uma imagem especular (por meio de um plano vertical) da curva para a taxa de transformação da Figura 10.8, como demonstra a Figura 10.9. Com frequência, a cinética das transformações de fases é representada usando gráficos do logaritmo do tempo (até determinado grau de transformação) em função da temperatura (por exemplo, veja a Seção 10.5).

Vários fenômenos físicos podem ser explicados em termos da curva da taxa de transformação em função da temperatura na Figura 10.8. Em primeiro lugar, o tamanho das partículas da fase resultante depende da temperatura da transformação.

Por exemplo, nas transformações que ocorrem em temperaturas próximas a T_f , que correspondem a baixas taxas de nucleação e altas taxas de crescimento, há a formação de poucos núcleos, os quais crescem rapidamente. Dessa forma, a microestrutura resultante consistirá em poucas e relativamente grandes partículas da fase (por exemplo, grãos de grandes dimensões). De maneira oposta, para as transformações em temperaturas mais baixas, as taxas de nucleação são altas e as taxas de crescimento são baixas, o que resulta em muitas partículas pequenas (por exemplo, grãos finos).

Além disso, a partir da Figura 10.8, quando um material é resfriado muito rapidamente por meio da faixa de temperaturas abrangida pela curva da taxa de transformação até uma temperatura relativamente baixa, em que a taxa é extremamente pequena, é possível produzir estruturas de fase fora de equilíbrio (por exemplo, veja as Seções 10.5 e 11.9).

Considerações Cinéticas sobre as Transformações no Estado Sólido

A discussão anterior, nesta seção, enfocou as dependências em relação à temperatura das taxas de nucleação, crescimento e transformação. A dependência da taxa em relação ao tempo (que é, com frequência, denominada **cinética** de uma transformação) também é uma consideração importante, especialmente no tratamento térmico de materiais. Além disso, uma vez que muitas transformações de interesse para os cientistas e engenheiros de materiais envolvem apenas fases sólidas, decidimos dedicar a próxima discussão à cinética das transformações no estado sólido.

Com muitas investigações cinéticas, a fração da reação que ocorreu é medida como uma função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. O progresso da transformação é verificado geralmente, ou por meio de um exame microscópico, ou por meio da medição de alguma propriedade física (tal como a condutividade elétrica) cuja magnitude seja característica da nova fase. Os dados são representados como a fração de material transformado em função do logaritmo do tempo; uma curva em forma de “S”, semelhante à curva mostrada na Figura 10.10, representa o comportamento cinético típico da maioria das reações no estado sólido. Os estágios de nucleação e de crescimento também estão indicados na figura.

Para transformações no estado sólido que exibem o comportamento cinético da Figura 10.10, a fração transformada y é uma função do tempo t de acordo com a expressão:

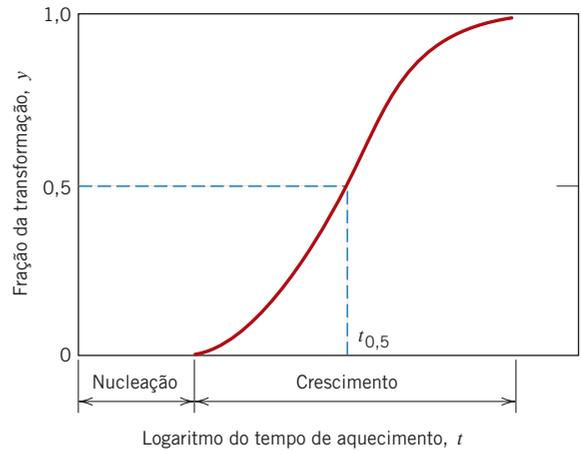
$$y = 1 - \exp(-kt^n) \tag{10.17}$$

em que k e n são constantes que independem do tempo para a reação específica. A expressão acima é frequentemente referida como a *equação de Avrami*.

cinética

Equação de Avrami — dependência da fração da transformação em relação ao tempo

Figura 10.10 Gráfico da fração reagida em função do logaritmo do tempo, típico para muitas transformações em estado sólido nas quais a temperatura é mantida constante.



Por convenção, a taxa de uma transformação é tomada como o inverso do tempo necessário para que a transformação prossiga até a metade da sua conclusão, $t_{0,5}$, ou seja,

Taxa de transformação — inverso do tempo de transformação para a conclusão de metade da reação

$$\text{taxa} = \frac{1}{t_{0,5}} \tag{10.18}$$

A temperatura possui uma influência profunda sobre a cinética e, dessa forma, sobre a taxa de transformação. Isso está demonstrado na Figura 10.11, na qual são mostradas as curvas em forma de “S” para y em função de $\log t$ para a recristalização do cobre em diferentes temperaturas.

Na Seção 10.5, encontra-se uma discussão detalhada sobre a influência tanto da temperatura quanto do tempo sobre as transformações de fases.

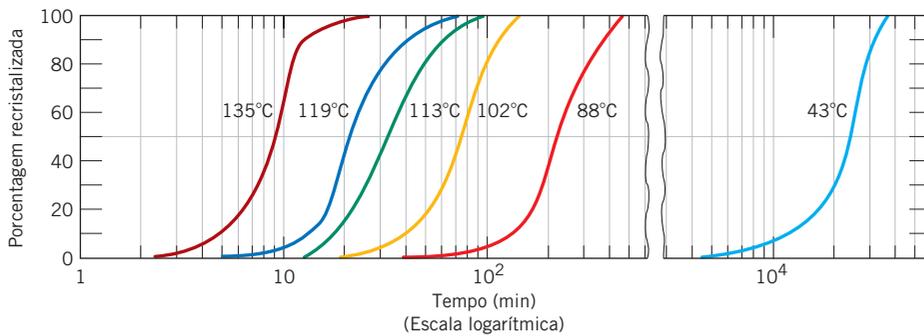


Figura 10.11 Porcentagem de recristalização em função do tempo a temperatura constante para o cobre puro. (Reimpressa com permissão de *Metallurgical Transactions*, Vol. 188, 1950, uma publicação da The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA. Adaptada de B. F. Decker e D. Harker, “Recrystallization in Rolled Copper”, *Trans. AIME*, **188**, 1950, p. 888.)

PROBLEMA-EXEMPLO 10.2

Cálculo da Taxa de Recristalização

Sabe-se que a cinética da recristalização para algumas ligas obedece a equação de Avrami, e o valor de n é 3,1. Se a fração recristalizada é de 0,30 após 20 minutos, determine a taxa de recristalização.

Solução

A taxa de uma reação é definida pela Equação 10.18 como

$$\text{taxa} = \frac{1}{t_{0,5}}$$

Portanto, para esse problema é necessário calcular o valor de $t_{0,5}$, que é o tempo que leva para a reação progredir até 50% da sua conclusão — ou para a fração da reação y ser igual a 0,50. Além disso, podemos determinar $t_{0,5}$ usando a equação de Avrami, Equação 10.17:

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

O enunciado do problema fornece o valor de y (0,30) em determinado tempo t (20 minutos), e também o valor de n (3,1) a partir dos quais é possível calcular o valor da constante k . Para realizar esse cálculo, é necessária uma manipulação algébrica da Equação 10.17. Primeiro, rearranjamos essa expressão da seguinte maneira:

$$\exp(-kt^n) = 1 - y$$

Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, temos

$$-kt^n = \ln(1 - y) \quad (10.17a)$$

Então, resolvendo para k ,

$$k = -\frac{\ln(1 - y)}{t^n}$$

Incorporando os valores citados acima para y , n e t , temos o seguinte valor para k :

$$k = -\frac{\ln(1 - 0,30)}{(20 \text{ min})^{3,1}} = 3,30 \times 10^{-5}$$

Nesse ponto, queremos calcular $t_{0,5}$ — o valor de t para $y = 0,5$ — o que significa que é necessário estabelecer uma forma da Equação 10.17 na qual t seja a variável dependente. Isso é obtido usando uma forma rearranjada da Equação 10.17a, como

$$t^n = -\frac{\ln(1 - y)}{k}$$

A partir dessa equação, resolvemos para t

$$t = \left[-\frac{\ln(1 - y)}{k} \right]^{1/n}$$

E para $t = t_{0,5}$, essa equação se torna

$$t_{0,5} = \left[-\frac{\ln(1 - 0,5)}{k} \right]^{1/n}$$

Agora, substituindo nessa expressão o valor de k determinado acima, assim como o valor de n citado no enunciado do problema (qual seja, 3,1), calculamos $t_{0,5}$ da seguinte maneira:

$$t_{0,5} = \left[-\frac{\ln(1 - 0,5)}{3,30 \times 10^{-5}} \right]^{1/3,1} = 24,8 \text{ min}$$

E, finalmente, a partir da Equação 10.18, a taxa é igual a

$$\text{taxa} = \frac{1}{t_{0,5}} = \frac{1}{24,8 \text{ min}} = 4,0 \times 10^{-2} (\text{min})^{-1}$$

10.4 ESTADOS METAESTÁVEIS VERSUS ESTADOS DE EQUILÍBRIO

As transformações de fases podem ser realizadas em sistemas de ligas metálicas mediante uma variação na temperatura, ou na composição ou ainda na pressão externa; entretanto, as variações na temperatura por meio de tratamentos térmicos constituem a maneira mais convenientemente utilizada para induzir transformações de fases. Isso corresponde a cruzar uma fronteira entre fases, no diagrama de fases composição-temperatura, na medida em que uma liga com uma dada composição é aquecida ou resfriada.

Durante uma transformação de fase, uma liga prossegue em direção a um estado de equilíbrio, que é caracterizado pelo diagrama de fases em termos das fases resultantes, das suas composições e da sua quantidade relativa. Como observado na Seção 10.3, a maioria das transformações de fase exige um tempo finito para ser concluída, e a velocidade ou taxa é, com frequência, importante na relação entre o tratamento térmico e o desenvolvimento da microestrutura. Uma limitação dos diagramas de fases é sua incapacidade de indicar o tempo necessário para o equilíbrio ser atingido.

A taxa para alcançar o equilíbrio em sistemas sólidos é tão lenta que estruturas em verdadeiro equilíbrio raramente são atingidas. Quando as transformações de fases são induzidas por variações na temperatura, as condições de equilíbrio só são mantidas se o aquecimento ou o resfriamento forem conduzidos sob taxas extremamente lentas e inviáveis na prática. Em um resfriamento que não seja o de equilíbrio, as transformações são deslocadas para temperaturas mais baixas do que as indicadas no diagrama de fases; no aquecimento, o deslocamento se dá para temperaturas mais elevadas. Esses fenômenos são denominados **super-resfriamento** e **superaquecimento**, respectivamente. O grau de cada um depende da taxa de variação da temperatura; quanto mais rápido for o resfriamento ou o aquecimento, maior será o super-resfriamento ou superaquecimento. Por exemplo, em taxas de resfriamento normais, a reação eutetoide ferro-carbono é deslocada tipicamente de 10°C a 20°C (18°F a 36°F) para baixo da temperatura de transformação de equilíbrio.³

Para muitas ligas tecnologicamente importantes, o estado ou a microestrutura preferida é uma microestrutura metaestável, intermediária entre os estados inicial e de equilíbrio; ocasionalmente, deseja-se uma estrutura bastante distante da estrutura que existe em equilíbrio. Assim, torna-se imperativo investigar a influência do tempo sobre as transformações de fases. Essa informação cinética é, em muitos casos, de maior valor que o conhecimento do estado final em equilíbrio.

**super-resfriamento
superaquecimento**

Alterações Microestruturais e das Propriedades em Ligas Ferro-Carbono

Alguns dos princípios cinéticos básicos das transformações no estado sólido serão agora estendidos e aplicados especificamente para as ligas ferro-carbono em termos das relações entre o tratamento térmico, o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades mecânicas. Esse sistema foi escolhido por ser familiar e também porque é possível uma grande variedade de microestruturas e propriedades mecânicas para as ligas ferro-carbono (ou aços).

10.5 DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÕES ISOTÉRMICAS

Perlita

Considere novamente a reação eutetoide ferro-carbeto de ferro,

Reação eutetoide para o sistema ferro-carbeto de ferro



a qual é fundamental para o desenvolvimento da microestrutura dos aços. No resfriamento, a austenita, que possui uma concentração de carbono intermediária, transforma-se em uma fase ferrita, com teor de carbono muito mais baixo, e também em cementita, com concentração de carbono muito mais alta. A perlita é um produto microestrutural dessa transformação (Figura 9.27); o mecanismo de formação da perlita foi discutido anteriormente (Seção 9.19) e demonstrado na Figura 9.28.

A temperatura desempenha um papel importante na taxa de transformação da austenita em perlita. A dependência em relação à temperatura para uma liga ferro-carbono com a composição eutetoide está indicada na Figura 10.12, em que estão traçadas curvas em forma de “S” das porcentagens transformadas em função do logaritmo do tempo para três temperaturas diferentes. Para cada curva, os dados foram coletados após o resfriamento rápido de uma amostra composta de 100% de austenita até a temperatura indicada; tal temperatura foi mantida constante ao longo de toda a reação.

³É importante observar que os tratamentos relacionados com a cinética das transformações de fases da Seção 10.3 estão restritos à condição de temperatura constante. De maneira contrária, a discussão nesta seção diz respeito a transformações de fases que ocorrem com mudanças na temperatura. Essa mesma distinção existe entre as Seções 10.5 (Diagramas de Transformações Isotérmicas) e 10.6 (Diagramas de Transformações por Resfriamento Contínuo).

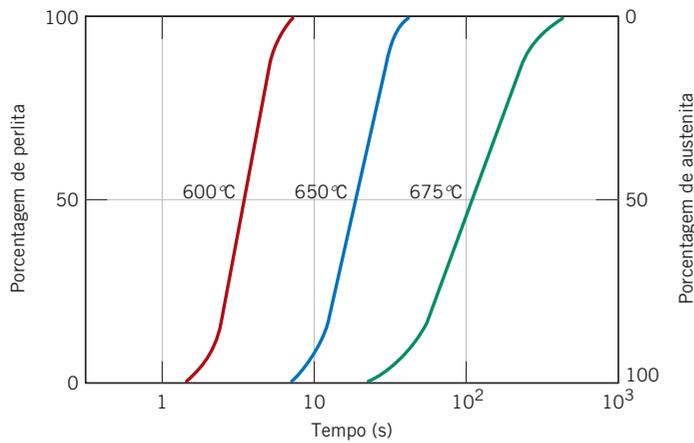


Figura 10.12 A fração que reagiu isotermicamente em função do logaritmo do tempo para a transformação da austenita em perlita em uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (0,76 %p C).

Uma maneira mais conveniente de representar a dependência dessa transformação, tanto em relação ao tempo quanto em relação à temperatura, está apresentada na parte inferior da Figura 10.13. Nessa figura, os eixos vertical e horizontal são, respectivamente, a temperatura e o logaritmo do tempo. Duas curvas contínuas estão traçadas; uma representa o tempo necessário em cada temperatura para o início ou o disparo da transformação; a outra curva representa a conclusão da transformação. A curva tracejada corresponde a 50% da transformação concluída. Essas curvas foram geradas a partir de uma série de gráficos para a porcentagem transformada em função do logaritmo do tempo, medida ao longo de uma faixa de temperaturas. A curva em forma de “S” [para 675°C (1247°F)] na parte superior da Figura 10.13 ilustra como é feita a transferência dos dados.

Ao interpretar esse diagrama, devemos observar em primeiro lugar que a temperatura eutetoide [727°C (1341°F)] está indicada por uma linha horizontal; em temperaturas acima da eutetoide e para qualquer tempo, apenas a austenita existirá, como indicado na figura. A transformação da austenita em perlita ocorrerá somente se uma liga for super-resfriada até abaixo da temperatura eutetoide; como indicado pelas curvas, o tempo necessário para que a transformação comece e então termine depende da temperatura. As curvas para o início e o término da reação são praticamente paralelas e

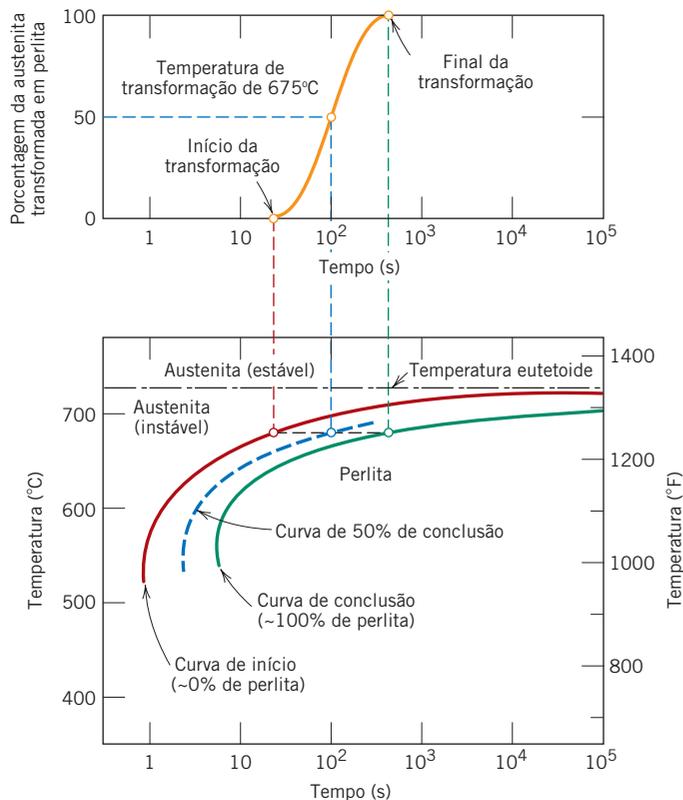


Figura 10.13 Demonstração de como um diagrama para uma transformação isotérmica (parte inferior) é gerado a partir de medições da porcentagem transformada em função do logaritmo do tempo (parte superior). [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

se aproximam assintoticamente da linha eutetoide. À esquerda da curva de início da transformação, apenas a austenita (que é instável) estará presente, enquanto à direita da curva de término da transformação haverá apenas perlita. Entre as duas curvas, a austenita está em um processo de transformação em perlita; assim, ambos os microconstituintes estarão presentes.

De acordo com a Equação 10.18, a taxa de transformação em uma dada temperatura é inversamente proporcional ao tempo necessário para que a reação prossiga até 50% da sua conclusão (até a curva tracejada na Figura 10.13). Isto é, quanto menor for esse tempo, maior a taxa. Assim, a partir da Figura 10.13, em temperaturas imediatamente abaixo da eutetoide (o que corresponde a apenas um pequeno grau de sub-resfriamento) é necessário um tempo muito longo (da ordem de 10^5 segundos) para haver transformação de 50%, e, portanto, a taxa da reação é muito lenta. A taxa de transformação aumenta com a diminuição da temperatura, de modo tal que a 540°C (1000°F) apenas cerca de 3 segundos são necessários para a reação prosseguir até 50% da sua conclusão.

Várias restrições são impostas ao emprego de diagramas como o da Figura 10.13. Em primeiro lugar, esse gráfico específico é válido apenas para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide; para outras composições, as curvas terão configurações diferentes. Além disso, esses gráficos são exatos somente para as transformações em que a temperatura da liga é mantida constante ao longo de toda duração da reação. As condições de temperatura constante são denominadas *isotérmicas*; dessa forma, os gráficos como o da Figura 10.13 são conhecidos como **diagramas de transformações isotérmicas** ou, algumas vezes, como gráficos *transformação-tempo-temperatura* (ou *T-T-T*).

Uma curva real de um tratamento térmico isotérmico (*ABCD*) está superposta ao diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide na Figura 10.14. Um resfriamento muito rápido da austenita até uma dada temperatura está indicado pela linha *AB*, praticamente vertical, e o tratamento isotérmico nessa temperatura está representado pelo segmento horizontal *BCD*. O tempo aumenta da esquerda para a direita ao longo dessa linha. A transformação da austenita em perlita começa na interseção, ponto *C* (após aproximadamente 3,5 segundos) e termina em cerca de 15 segundos, que corresponde ao ponto *D*. A Figura 10.14 também mostra microestruturas esquemáticas em vários instantes durante a progressão da reação.

A razão entre as espessuras das camadas de ferrita e de cementita na perlita é de aproximadamente 8 para 1. Entretanto, a espessura absoluta das camadas depende da temperatura na qual a transformação isotérmica ocorre. Em temperaturas logo abaixo da eutetoide, são produzidas camadas relativamente grossas tanto da fase ferrita α quanto da fase Fe_3C ; essa microestrutura é chamada de **perlita grossa**, e a região na qual ela se forma está indicada à direita da curva de conclusão da transformação na Figura 10.14. Nessas temperaturas, as taxas de difusão são relativamente altas, de modo que durante a transformação ilustrada na Figura 9.28 os átomos de carbono podem difundir-se ao longo de distâncias relativamente grandes, o que resulta na formação de lamelas grossas. Com a diminuição da temperatura, a taxa de difusão do carbono diminui, e as camadas tornam-se progressivamente mais finas. A estrutura com camadas finas produzida na vizinhança de 540°C é denominada **perlita fina**, e também está indicada na Figura 10.14. A dependência das propriedades mecânicas em relação à espessura das lamelas será discutida na Seção 10.7. Micrografias da perlita grossa e da perlita fina para uma composição eutetoide estão mostradas na Figura 10.15.

Para as ligas ferro-carbono com outras composições, uma fase proeutetoide (ou ferrita ou cementita) coexiste com a perlita, como foi discutido na Seção 9.19. Dessa forma, curvas adicionais, correspondentes a uma transformação proeutetoide, também devem ser incluídas no diagrama de transformação isotérmica. Uma parte de um diagrama desse tipo para uma liga com 1,13 %p C está mostrada na Figura 10.16.

Bainita

Além da perlita, existem outros microconstituintes que são produtos da transformação austenítica; um desses microconstituintes é chamado de **bainita**. A microestrutura da bainita consiste nas fases ferrita e cementita; dessa forma, processos difusionais estão envolvidos na sua formação. A bainita se forma como agulhas ou placas, dependendo da temperatura da transformação; os detalhes microestruturais da bainita são tão finos que sua resolução só é possível usando microscopia eletrônica. A Figura 10.17 é uma micrografia eletrônica que mostra um grão (uma colônia*) de bainita (posicionado diagonalmente do canto inferior esquerdo para o superior direito). Esse grão é composto por uma matriz de ferrita e partículas alongadas de Fe_3C ; as diferentes fases foram identificadas nessa micrografia. Adicionalmente, a fase que envolve a agulha é martensita, o tópico de uma das seções subsequentes. Além disso, nenhuma fase proeutetoide se forma com a bainita.

diagrama de
transformação
isotérmica

perlita grossa

perlita fina

bainita

*O termo original usado pelo autor foi grão, que se aplica apenas a microconstituintes monofásicos. A designação correta é colônia, pois a bainita é um microconstituente bifásico. (N.T.)

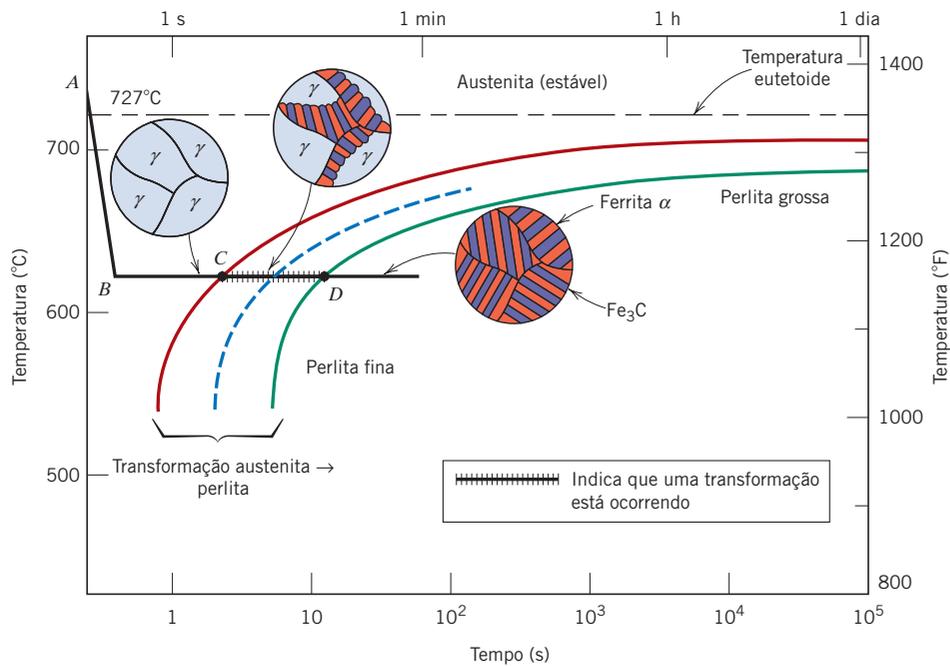


Figura 10.14 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide, com a superposição da curva de tratamento térmico isotérmico (ABCD). As microestruturas antes, durante e depois da transformação da austenita em perlita estão mostradas. [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

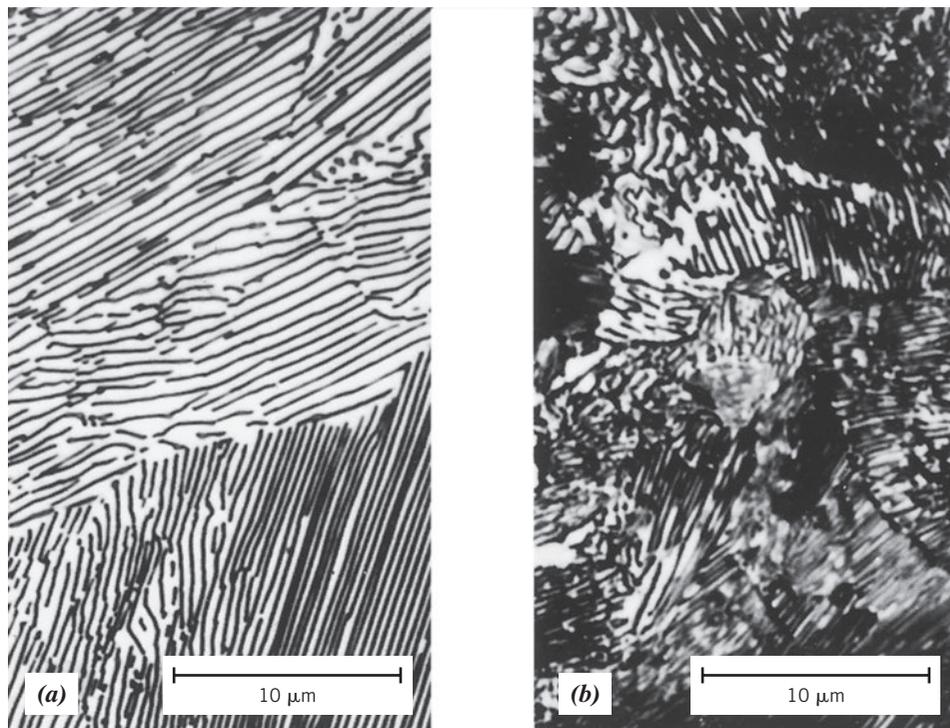
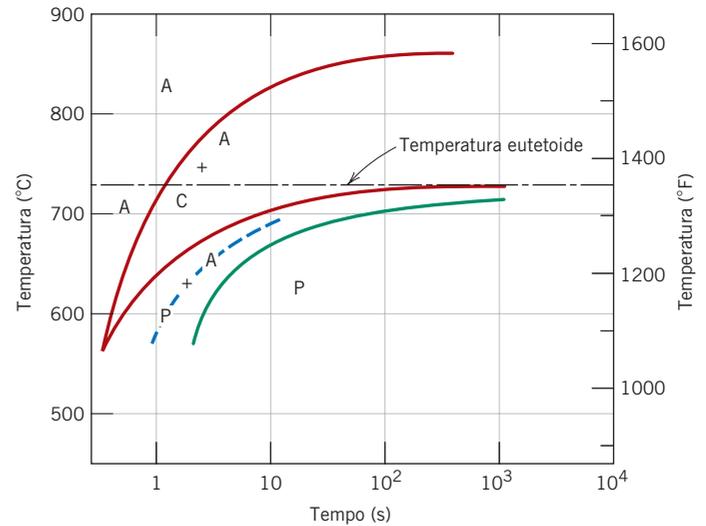


Figura 10.15 Micrografias (a) da perlita grossa e (b) da perlita fina. Ampliação de 3000X. (De K. M. Ralls et al., *An Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 361. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Qual É a Aparência das Várias Ligas Ferro-Carbono e como Posso Desenhá-las?

Figura 10.16 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com 1,13 %p C: A, austenita; C, cementita proeutetoide; P, perlita.

[Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

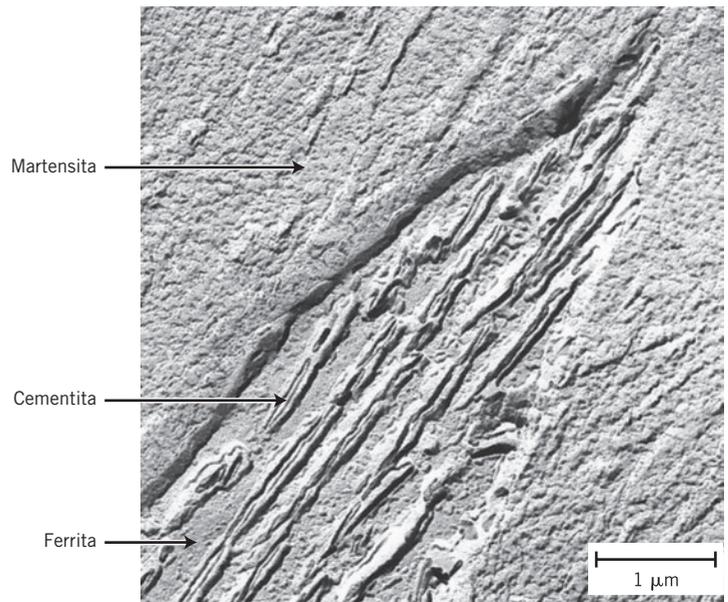


A dependência tempo-temperatura da transformação da bainita também pode ser representada no diagrama de transformação isotérmica. A bainita ocorre em temperaturas abaixo daquelas em que a perlita se forma; as curvas para o início, o final e a metade da reação são simplesmente extensões daquelas para a transformação perlítica, como está mostrado na Figura 10.18, que exibe o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide estendido até temperaturas mais baixas. Todas as três curvas têm um formato em “C” e um “nariz” no ponto *N*, em que a taxa de transformação é máxima. Como pode ser observado, enquanto a perlita se forma acima do ponto de inflexão [isto é, ao longo da faixa de temperaturas entre aproximadamente 540°C e 727°C (1000°F a 1341°F)], em temperaturas entre cerca de 215°C e 540°C (420°F e 1000°F), o produto da transformação é a bainita.

Observe-se, também, que as transformações perlítica e bainítica são, na realidade, concorrentes entre si, e uma vez que uma dada porção de uma liga tenha se transformado em perlita ou bainita, a transformação no outro microconstituente não será possível sem um reaquecimento para formar austenita.

Figura 10.17 Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura da bainita. Uma colônia de bainita passa do canto inferior esquerdo para o canto superior direito, e consiste em partículas alongadas e em forma de agulha de Fe₃C em uma matriz de ferrita. A fase envolvendo a bainita é a martensita.

(De *Metals Handbook*, Vol. 8, 8ª edição, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, 1973. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



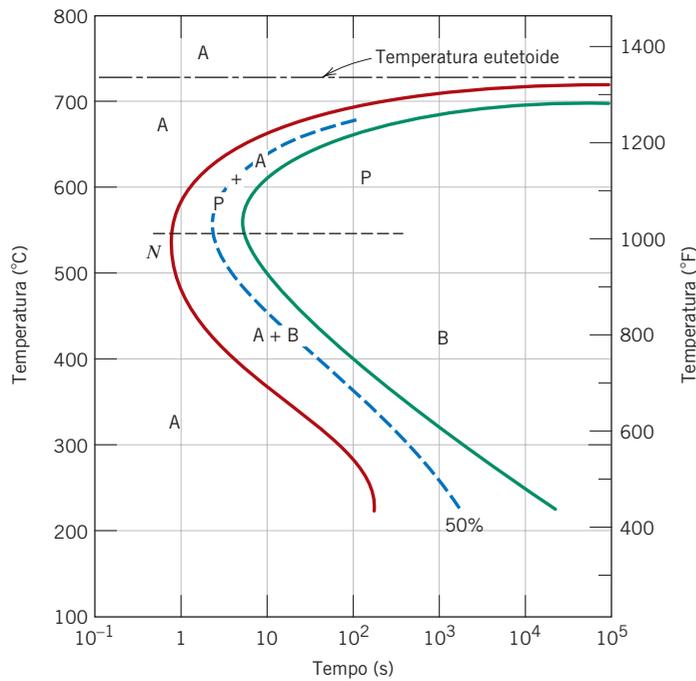


Figura 10.18 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide, incluindo as transformações da austenita em perlita (A-P) e da austenita em bainita (A-B). [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

Como Eu Leio um Diagrama TTT?

Esferoidita

esferoidita

Se um aço tendo uma microestrutura perlítica ou bainítica for aquecido e deixado em uma temperatura abaixo da eutetoide durante um período de tempo suficientemente longo — por exemplo, em aproximadamente 700°C (1300°F) durante 18 a 24 horas — outra microestrutura irá se formar, chamada de **esferoidita** (Figura 10.19). Em vez das lamelas alternadas de ferrita e cementita (perlita), ou da microestrutura observada para a bainita, a fase Fe₃C aparecerá na forma de partículas com aspecto esférico, dispersas em uma matriz contínua da fase α. Essa transformação ocorre mediante uma difusão adicional do carbono, sem qualquer mudança nas composições ou na quantidade relativa das fases ferrita e cementita. A força motriz para essa transformação é a redução na área da fronteira entre as fases α e Fe₃C. A cinética da formação da esferoidita não está incluída nos diagramas de transformação isotérmica.

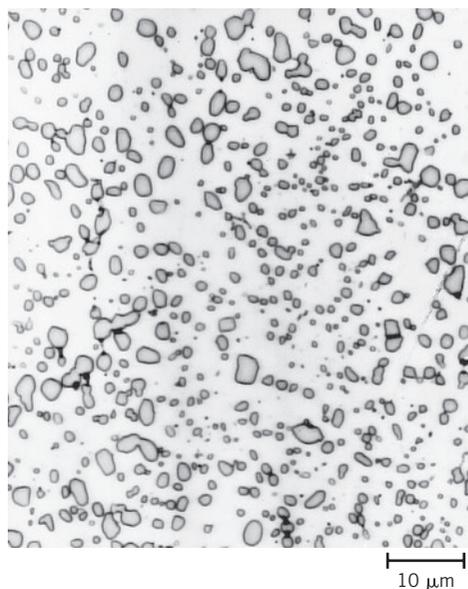


Figura 10.19 Micrografia de um aço com microestrutura de esferoidita. As partículas pequenas são cementita; a fase contínua é ferrita α. Ampliação de 1000×. (Copyright 1971 pela United States Steel Corporation.)



Verificação de Conceitos 10.1 Qual microestrutura é mais estável, a perlítica ou a esferoidita? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

martensita

Martensita

Outro microconstituente ou fase chamada **martensita** se forma quando as ligas ferro-carbono são austenizadas e resfriadas rapidamente (ou temperadas) até uma temperatura relativamente baixa (na vizinhança da temperatura ambiente). A martensita é uma estrutura monofásica fora do equilíbrio que resulta de uma transformação da austenita em que não há difusão. Ela pode ser considerada como um produto da transformação que concorre com a perlita e a bainita. A transformação martensítica ocorre quando a taxa de resfriamento brusca é rápida o suficiente para prevenir a difusão do carbono. Qualquer difusão que porventura ocorra resultará na formação das fases ferrita e cementita.

A transformação martensítica não é bem compreendida. Entretanto, grande número de átomos apresentam movimentos cooperativos, no sentido de que existe apenas um ligeiro deslocamento de cada átomo em relação aos seus vizinhos. Isso ocorre de maneira tal que a austenita CFC sofre uma transformação alotrópica para uma martensita tetragonal de corpo centrado (TCC). A célula unitária dessa estrutura cristalina (Figura 10.20) consiste simplesmente em um cubo de corpo centrado que foi distendido ao longo de uma das suas dimensões; essa estrutura é bastante diferente da estrutura da ferrita CCC. Todos os átomos de carbono permanecem como impurezas intersticiais na martensita; assim, eles formam uma solução sólida supersaturada capaz de se transformar rapidamente em outras estruturas, se essa solução for aquecida a temperaturas nas quais as taxas de difusão se tornam apreciáveis. Muitos aços, no entanto, retêm quase que indefinidamente sua estrutura martensítica à temperatura ambiente.

A transformação martensítica não é, porém, exclusiva das ligas ferro-carbono. Ela se encontra em outros sistemas e é caracterizada, em parte, por uma transformação em que não há difusão.

Uma vez que a transformação martensítica não envolve difusão, ela ocorre quase instantaneamente; a martensita nucleia e cresce a uma taxa muito rápida — na velocidade do som no interior da matriz de austenita. Dessa forma, a taxa da transformação martensítica, para todos os fins práticos, é independente do tempo.

A martensita assume uma aparência de placas ou de agulhas, como indicado na Figura 10.21. A fase branca na micrografia é austenita (austenita retida) que não se transformou durante o

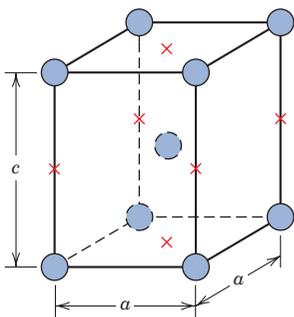


Figura 10.20 A célula unitária tetragonal de corpo centrado para o aço martensítico, mostrando os átomos de ferro (círculos) e as posições que podem ser ocupadas por átomos de carbono (cruzes). Para essa célula unitária tetragonal, $c > a$.

Figura 10.21 Micrografia mostrando a microestrutura martensítica. A microestrutura em forma de grãos* é a fase martensítica, e a região branca é a austenita que não se transformou durante o resfriamento brusco. A ampliação é de 1220 \times . (Essa micrografia é uma cortesia da United States Steel Corporation.)



10 μm

*O termo original usado pelo autor foi grão, o qual não se aplica ao microconstituente martensita. (N.T.)

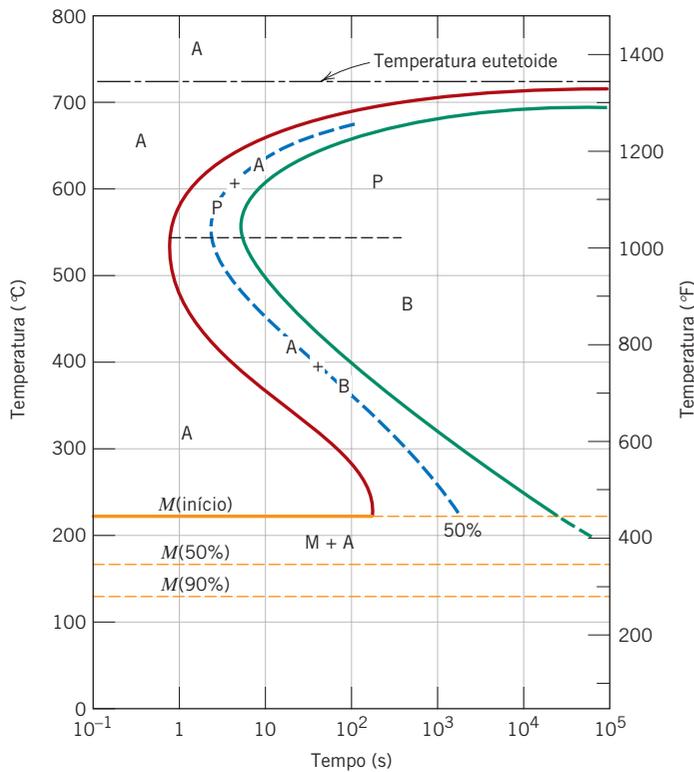


Figura 10.22 Diagrama de transformação isotérmica completo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide: A, austenita; B, bainita; M, martensita; P, perlita.

resfriamento rápido. Como mencionado anteriormente, a martensita, assim como outros microconstituintes (por exemplo, a perlita) podem coexistir.

Sendo uma fase fora de equilíbrio, a martensita não aparece no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Figura 9.24). No entanto, a transformação da austenita em martensita está representada no diagrama de transformação isotérmica. Uma vez que a transformação martensítica ocorre sem difusão e é instantânea, ela não está representada nesse diagrama da mesma forma como estão as reações perlítica e bainítica. O início dessa transformação é representado por uma linha horizontal designada por *M*(início) (Figura 10.22). Duas outras linhas horizontais e tracejadas, identificadas como *M*(50%) e *M*(90%), indicam os percentuais da transformação da austenita em martensita. As temperaturas nas quais essas linhas estão localizadas variam com a composição da liga; entretanto, elas são relativamente baixas, já que a difusão do carbono é virtualmente inexistente.⁴ A característica horizontal e linear dessas linhas indica que a transformação martensítica é independente do tempo; ela é função exclusivamente da temperatura até a qual a liga é resfriada rapidamente ou temperada. Uma transformação desse tipo é denominada **transformação atérmica**.

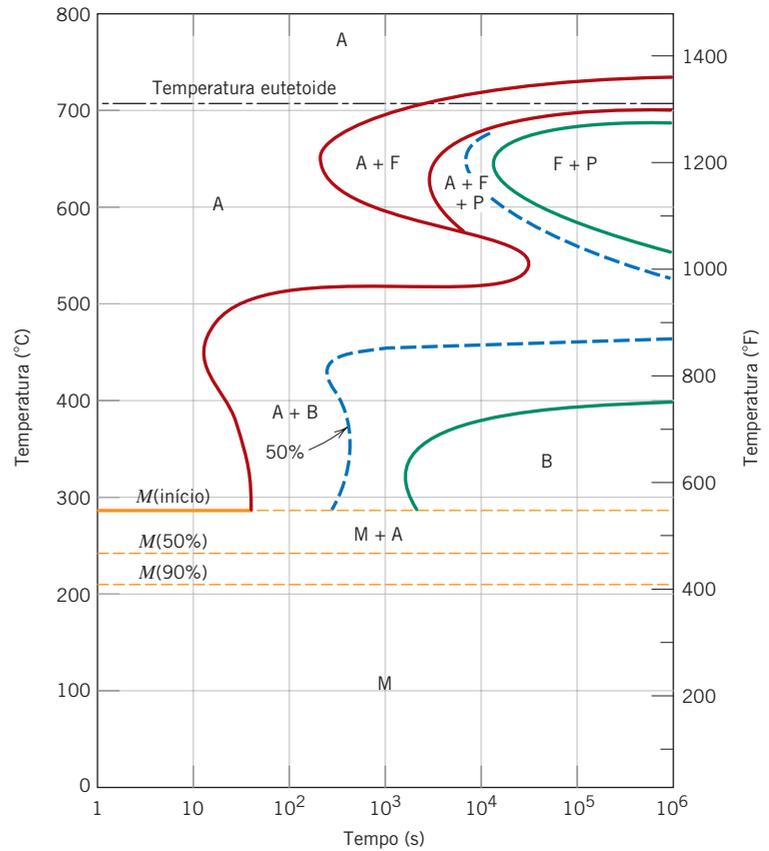
Considere uma liga com a composição eutetoide que é resfriada muito rapidamente desde uma temperatura acima de 727°C (1341°F) até, digamos, 165°C (330°F). A partir do diagrama de transformação térmica (Figura 10.22), pode-se observar que 50% da austenita irá se transformar imediatamente em martensita; enquanto essa temperatura for mantida, não existirá nenhuma transformação adicional.

A presença de outros elementos de liga além do carbono (por exemplo, Cr, Ni, Mo e W) pode causar alterações significativas nas posições e formas das curvas dos diagramas de transformação isotérmica. Essas alterações incluem (1) o deslocamento do nariz da transformação da austenita em perlita para tempos mais longos (e também uma inflexão da fase proeutetoide, se ela existir), e (2) a formação de uma inflexão separada para a bainita. Essas alterações podem ser observadas comparando-se as Figuras 10.22 e 10.23, que são diagramas de transformação isotérmica para o aço-carbono e um aço-liga, respectivamente.

transformação atérmica

⁴A liga apresentada na Figura 10.21 não é uma liga ferro-carbono com composição eutetoide; além disso, sua temperatura de transformação em 100% de martensita encontra-se abaixo da temperatura ambiente. Uma vez que a micrografia foi tirada à temperatura ambiente, alguma austenita (isto é, a austenita retida) está presente, não tendo se transformado em martensita.

Figura 10.23 Diagrama de transformação isotérmica completo para um aço-liga (tipo 4340); A, austenita; B, bainita; P, perlita; M, martensita; F, ferrita proeutetoide.
 [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



aço-carbono aço-liga

Os aços em que o carbono é o principal elemento de liga são denominados **aços-carbono**, enquanto os **aços-liga** apresentam concentrações apreciáveis de outros elementos, incluindo aqueles que foram citados no parágrafo anterior. A Seção 11.2 aborda mais acerca da classificação e das propriedades das ligas ferrosas.



Verificação de Conceitos 10.2 Cite duas diferenças principais entre as transformações martensítica e perlítica.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 10.3

Determinações Microestruturais para Três Tratamentos Térmicos Isotérmicos

Considerando o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (Figura 10.22), especifique a natureza da microestrutura final (em termos dos microconstituintes presentes e das porcentagens aproximadas) de uma pequena amostra que foi submetida aos tratamentos tempo-temperatura abaixo. Em cada caso, suponha que inicialmente a amostra estava a 760°C (1400°F) e que havia sido mantida, nessa temperatura, tempo suficiente para ser obtida uma estrutura homogênea totalmente austenítica.

- Resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção durante 104 segundos e têmpera até a temperatura ambiente.
- Resfriamento rápido até 250°C (480°F), manutenção durante 100 segundos e têmpera até a temperatura ambiente.

Qual Tratamento Térmico Vai com que Microestrutura?

(c) Resfriamento rápido até 650°C (1200°F), manutenção durante 20 segundos, resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção durante 10³ segundos e têmpera até a temperatura ambiente.

Solução

Os trajetos tempo-temperatura para todos os três tratamentos estão mostrados na Figura 10.24. Em cada caso, o resfriamento inicial é rápido o suficiente para prevenir a ocorrência de qualquer transformação.

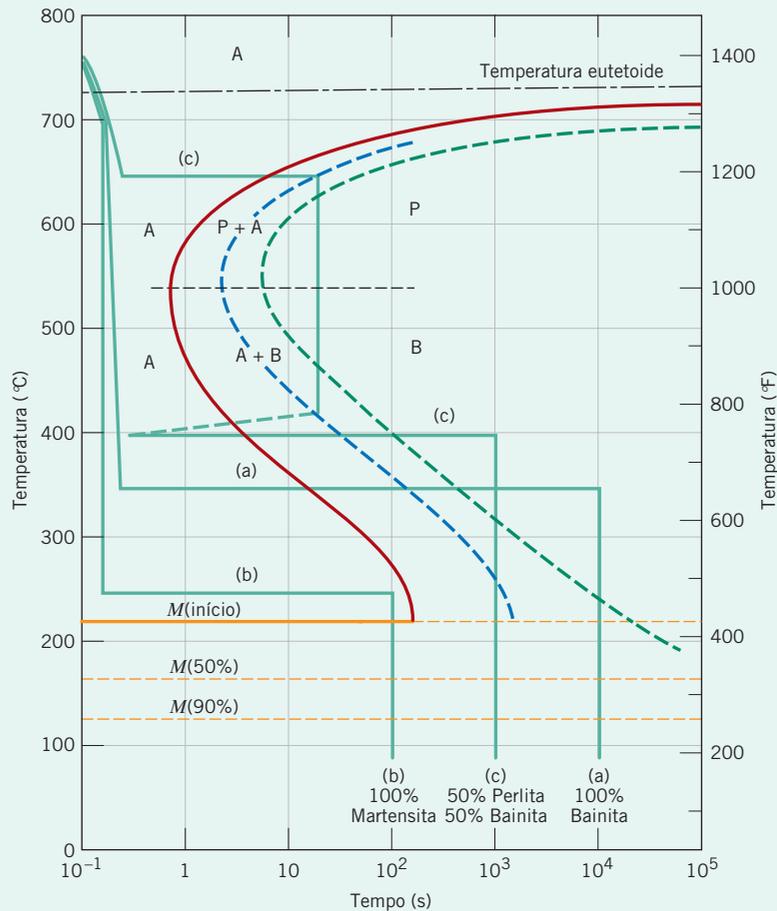


Figura 10.24 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono de composição eutetoide e os tratamentos isotérmicos (a), (b) e (c) do Problema-Exemplo 10.3.

- (a) A 350°C, a austenita transforma-se isotermicamente em bainita; essa reação começa após aproximadamente 10 segundos e está concluída depois de transcorridos cerca de 500 segundos. Portanto, passados 104 segundos, como estipulado no problema, 100% da amostra é bainita, e nenhuma transformação adicional é possível, não obstante a linha de têmpera final passar através da região da martensita no diagrama.
- (b) Nesse caso, leva-se cerca de 150 segundos a 250°C para que a transformação bainítica se inicie, de modo que após 100 segundos, a amostra ainda é 100% austenita. Conforme a amostra é resfriada pela região da martensita, iniciando a cerca de 215°C, progressivamente uma maior quantidade da austenita transforma-se instantaneamente em martensita. Essa transformação já está concluída no momento em que a temperatura ambiente é atingida, tal que a microestrutura final consiste em 100% martensita.
- (c) Para a linha isotérmica a 650°C, a perlita começa a se formar após cerca de 7 segundos; depois de transcorridos 20 segundos, apenas cerca de 50% da amostra se transformou em perlita. O resfriamento rápido até 400°C está indicado pela linha vertical; durante esse resfriamento, uma quantidade muito pequena, se alguma, da austenita residual irá se transformar em perlita ou bainita, embora a curva de resfriamento passe através das regiões da perlita e da bainita no diagrama. A 400°C, começamos a cronometrar o tempo, essencialmente a partir de zero (como indicado na Figura 10.24); assim, depois de transcorridos 10³ segundos, todos os 50% residuais de austenita terão se transformado completamente em bainita. Na têmpera até a temperatura ambiente, nenhuma transformação adicional é possível, uma vez que não existe nenhuma austenita residual; dessa forma, a microestrutura final à temperatura ambiente consiste em 50% perlita e 50% bainita.



Verificação de Conceitos 10.3 Faça uma cópia do diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (Figura 10.22), e então esboce e identifique nesse diagrama um percurso tempo-temperatura que produzirá 100% de perlita fina.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

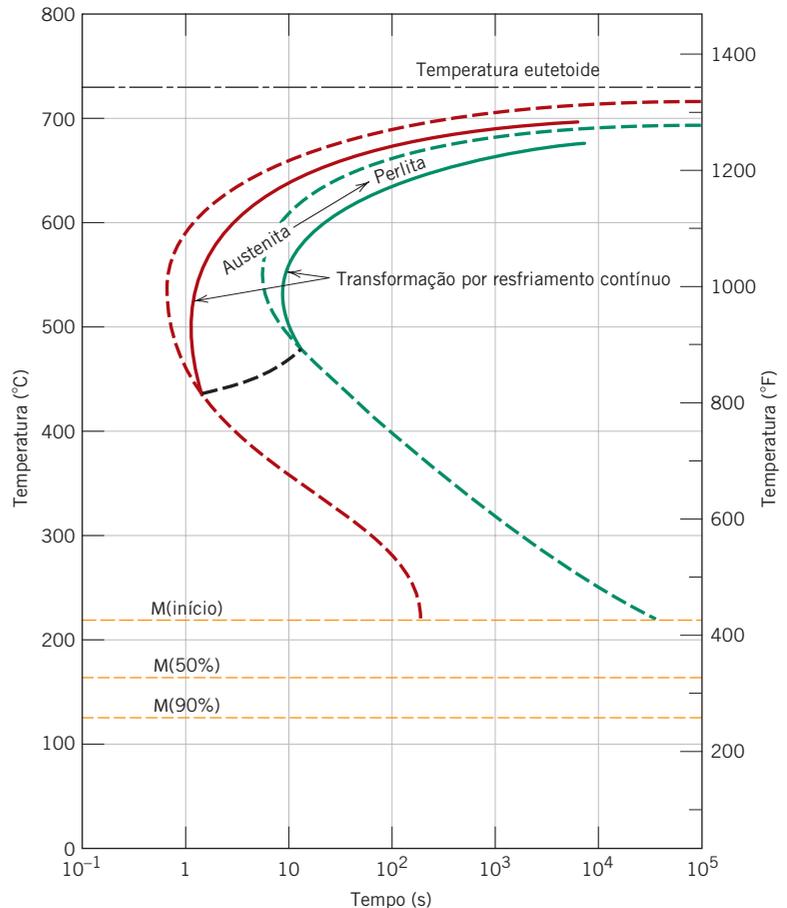
10.6 DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÕES POR RESFRIAMENTO CONTÍNUO

Os tratamentos isotérmicos não são os mais práticos de realizar, pois uma liga deve ser resfriada rapidamente desde uma temperatura mais alta, acima da eutetoide, e ser mantida em uma temperatura também elevada. A maioria dos tratamentos térmicos para os aços envolve o resfriamento contínuo de uma amostra até a temperatura ambiente. Um diagrama de transformação isotérmica só é válido para condições em que a temperatura é mantida constante; tal diagrama deve ser modificado para as transformações que ocorrem conforme a temperatura é variada constantemente. No resfriamento contínuo, o tempo necessário para o início e o término da reação é retardado. Dessa forma, as curvas isotérmicas são deslocadas para tempo mais longo e temperaturas mais baixas, como indicado na Figura 10.25 para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide. Um gráfico contendo essas curvas modificadas para o início e o término da reação é denominado **diagrama de transformação por resfriamento contínuo (TRC)**. Algum controle pode ser mantido sobre a taxa de variação da temperatura, dependendo do meio de resfriamento. Duas curvas de resfriamento, correspondendo a

diagrama de transformação por resfriamento contínuo

Figura 10.25 Superposição dos diagramas de transformação isotérmica e de resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide.

[Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]



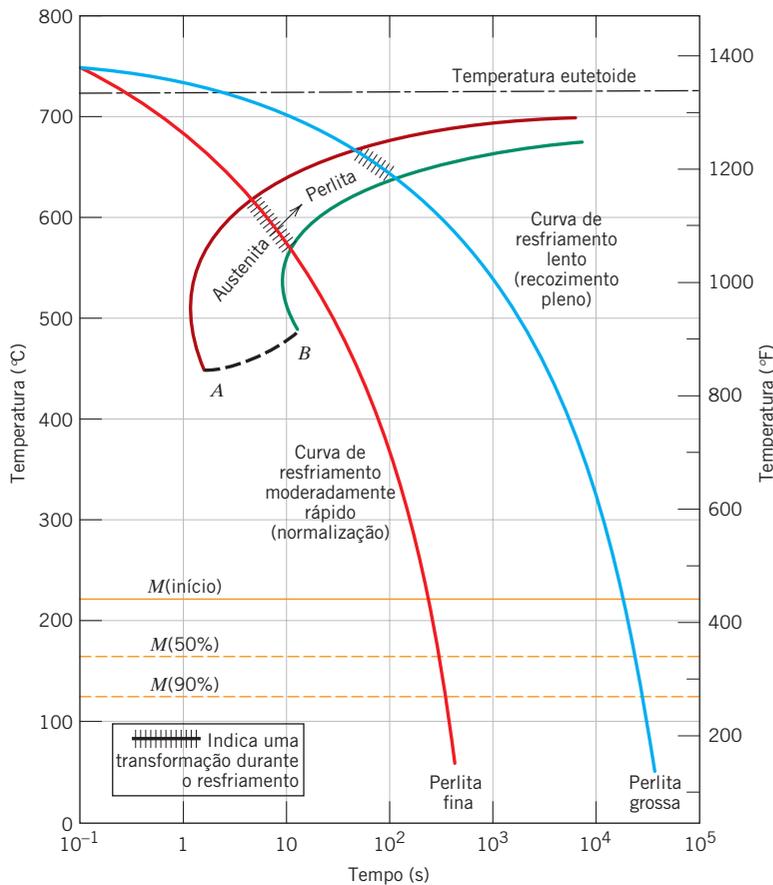


Figura 10.26 Curvas de resfriamento moderadamente rápido e lento superpostas em um diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide.

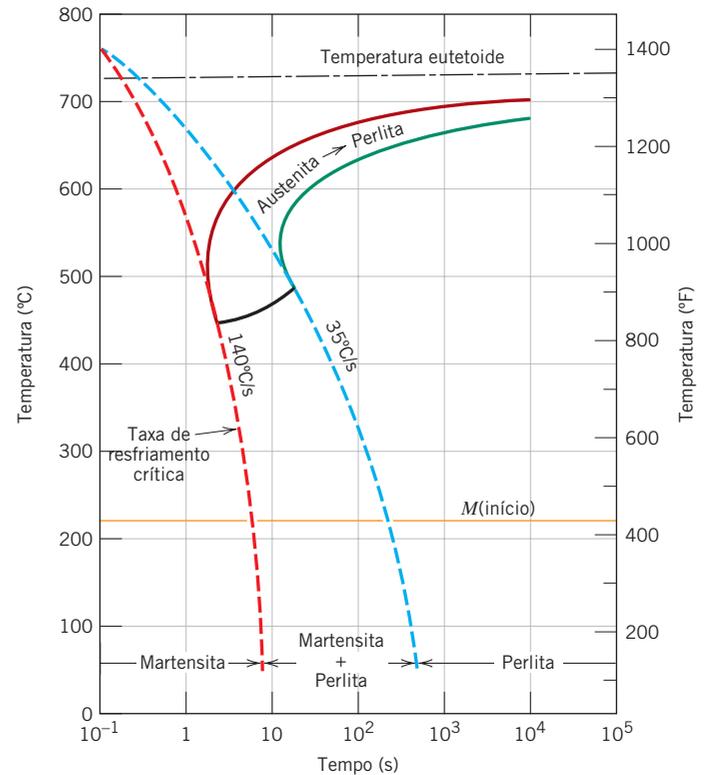
taxas moderadamente rápida e lenta, estão superpostas e identificadas na Figura 10.26, novamente para um aço eutetoide. A transformação começa após um intervalo de tempo correspondente à interseção da curva de resfriamento com a curva de início da reação, e termina ao cruzar a curva para o término da transformação. Os produtos microestruturais para as curvas equivalentes às taxas de resfriamento moderadamente rápido e lento na Figura 10.26 são a perlita fina e a perlita grossa, respectivamente.

Normalmente, a bainita não irá se formar quando uma liga com composição eutetoide ou, na prática, qualquer aço-carbono comum for resfriado continuamente até a temperatura ambiente. Isso ocorre porque toda a austenita já terá se transformado em perlita no momento em que a transformação bainítica se torna possível. Dessa forma, a região que representa a transformação da austenita em perlita termina imediatamente abaixo da inflexão (Figura 10.26), como indicado pela curva AB. Para qualquer curva de resfriamento que passe através de AB na Figura 10.26, a transformação será interrompida no ponto de interseção; com a continuação do resfriamento, a austenita que não tiver reagido começará a se transformar em martensita após o cruzamento com a linha M(início).

Em relação à representação da transformação martensítica, as linhas M(início), M(50%) e M(90%) ocorrem em temperaturas idênticas tanto no diagrama de transformação isotérmica quanto no de transformação por resfriamento contínuo. Isso pode ser verificado para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide comparando-se as Figuras 10.22 e 10.25.

Para o resfriamento contínuo de um aço, existe uma taxa de resfriamento crítica, que representa a taxa mínima de têmpera que produzirá uma estrutura totalmente martensítica. Essa taxa de resfriamento crítica, quando incluída no diagrama de transformação por resfriamento contínuo, será tangente ao nariz da curva, ponto no qual a transformação perlítica começa como ilustrado na Figura 10.27. Como a figura também mostra, haverá apenas martensita para as taxas de resfriamento superiores à crítica; além disso, haverá uma faixa de taxas de resfriamento ao longo da qual serão produzidas tanto a perlita quanto a martensita. Finalmente, uma estrutura totalmente perlítica será desenvolvida para as taxas de resfriamento mais baixas.

Figura 10.27 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide e superposição das curvas de resfriamento, demonstrando a dependência da microestrutura final em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento.



O carbono e outros elementos de liga também deslocam o nariz da curva da perlita (assim como da fase proeutetoide) e da bainita para tempos mais longos, diminuindo, dessa forma, a taxa de resfriamento crítica. Com efeito, uma das razões para a adição de elementos de liga aos aços é facilitar a formação da martensita, de modo que estruturas totalmente martensíticas sejam desenvolvidas em seções transversais relativamente espessas. A Figura 10.28 mostra o diagrama de transformação por resfriamento contínuo para o mesmo aço-liga cujo diagrama de transformação isotérmica está apresentado na Figura 10.23. A presença do nariz da bainita é responsável pela possibilidade de formação dessa durante um tratamento térmico por resfriamento contínuo. Várias curvas de resfriamento superpostas na Figura 10.28 indicam a taxa de resfriamento crítica, e também como o comportamento da transformação e a microestrutura final são influenciados pela taxa de resfriamento.

Um aspecto interessante é o fato de que a taxa de resfriamento crítica é diminuída até mesmo pela presença de carbono. De fato, as ligas ferro-carbono que contêm menos que aproximadamente 0,25 %p de carbono não são normalmente tratadas termicamente para formação de martensita, uma vez que são necessárias taxas de resfriamento muito rápidas que, na prática, não são factíveis. Outros elementos de liga que são particularmente efetivos em tornar os aços tratáveis termicamente são o cromo, o níquel, o molibdênio, o manganês, o silício e o tungstênio; entretanto, esses elementos devem estar em solução sólida na austenita no momento da têmpera.

Em resumo, os diagramas de transformação isotérmica e por resfriamento contínuo são, em certo sentido, diagramas de fases em que o parâmetro tempo é introduzido. Cada um deles é determinado experimentalmente para uma liga com uma composição específica, na qual as variáveis são a temperatura e o tempo. Esses diagramas permitem prever a microestrutura após um dado intervalo de tempo em tratamentos térmicos sob temperatura constante e com resfriamento contínuo, respectivamente.



Verificação de Conceitos 10.4 Descreva sucintamente o procedimento mais simples de tratamento térmico por resfriamento contínuo que poderia ser usado para converter um aço 4340 de (martensita + bainita) em (ferrita + perlita).

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

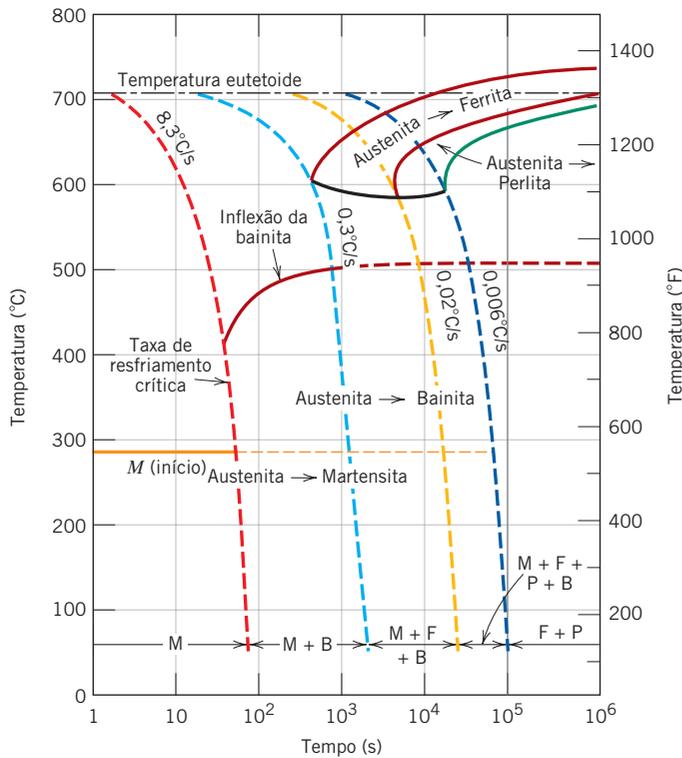


Figura 10.28 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para um aço-liga (tipo 4340) e a superposição de várias curvas de resfriamento demonstrando a dependência da microestrutura final dessa liga em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento. [Adaptada de H. E. McGannon (Editor), *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 9ª edição, United States Steel Corporation, Pittsburgh, 1971, p. 1096.]

10.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS FERRO-CARBONO

Devemos agora examinar o comportamento mecânico das ligas ferro-carbono com as microestruturas discutidas até o momento — quais sejam a perlita fina e grossa, esferoidita, a bainita e a martensita. Para todas as microestruturas, à exceção da martensita, duas fases estão presentes (ferrita e cementita); dessa forma, há oportunidade para explorar as várias relações entre as propriedades mecânicas e as microestruturas que existem para essas ligas.

Perlita

A cementita é muito mais dura, porém muito mais frágil, que a ferrita. Assim, o aumento da fração de Fe_3C em um aço, enquanto outros elementos microestruturais são mantidos constantes, resultará em um material mais duro e mais resistente. Isso está demonstrado na Figura 10.29a, em que os limites de resistência à tração e de escoamento, assim como os números de dureza Brinell, estão traçados em função da porcentagem em peso de carbono (ou, de maneira equivalente, da porcentagem de Fe_3C) para aços compostos por perlita fina. Todos os três parâmetros aumentam com o aumento da concentração de carbono. No entanto, como a cementita é mais frágil, o aumento em seu teor resultará em uma diminuição tanto na ductilidade quanto na tenacidade (ou energia de impacto). Esses efeitos estão mostrados na Figura 10.29b para os mesmos aços com perlita fina.

A espessura da camada de cada fase, ferrita e cementita, na microestrutura também influencia o comportamento mecânico do material. A perlita fina é mais dura e mais resistente que a perlita grossa, como demonstrado pelas duas curvas superiores na Figura 10.30a, na qual a dureza está traçada em função da concentração de carbono.

As razões para esse comportamento estão relacionadas com fenômenos que ocorrem nas fronteiras entre as fases $\alpha-Fe_3C$. Em primeiro lugar, existe um elevado grau de aderência entre as duas fases através do contorno entre elas. Portanto, a fase cementita, que é resistente e rígida, restringe severamente a deformação da fase ferrita, mais dúctil, nas regiões adjacentes ao contorno de fases; dessa forma, pode-se dizer que a cementita reforça a ferrita. O grau desse reforço é substancialmente maior na perlita fina, em razão da maior área de contorno de fase por unidade de volume do material. Adicionalmente, o contorno entre fases servem como barreiras ao movimento das discordâncias, da mesma maneira que os contornos de grão (Seção 7.8). Na perlita fina existem mais contornos através dos quais uma discordância tem que passar durante a deformação plástica. Dessa forma, o maior grau de reforço e a maior restrição ao movimento das discordâncias na perlita fina são responsáveis por sua maior dureza e resistência.

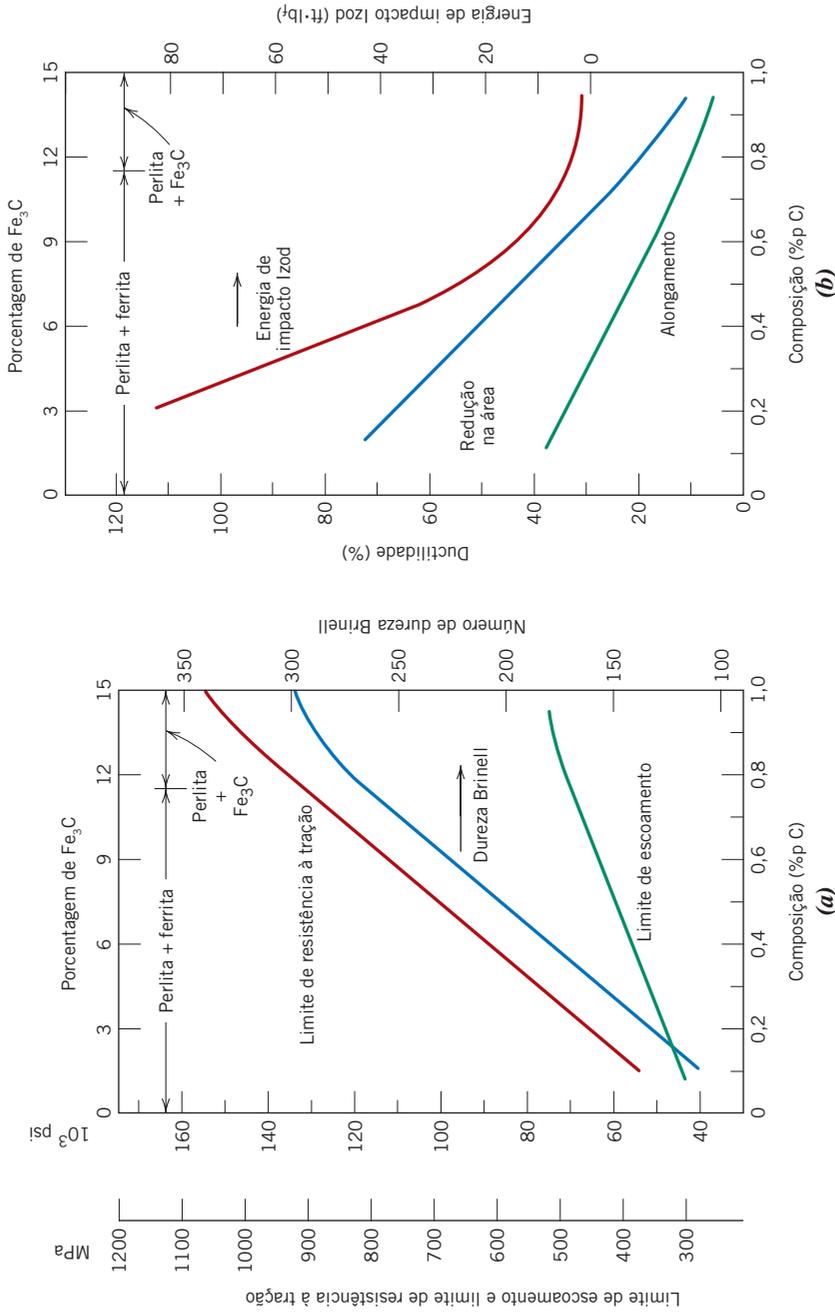


Figura 10.29 (a) Limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza Brinell em função da concentração de carbono para aços-carbono comuns com microestruturas compostas por perlita fina. (b) Ductilidade (%AL e %RA) e energia de impacto Izod em função da concentração de carbono para aços-carbono comuns com microestruturas compostas por perlita fina.
 [Dados obtidos de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9ª edição, V. Masseria (Editor-gerente), 1981. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

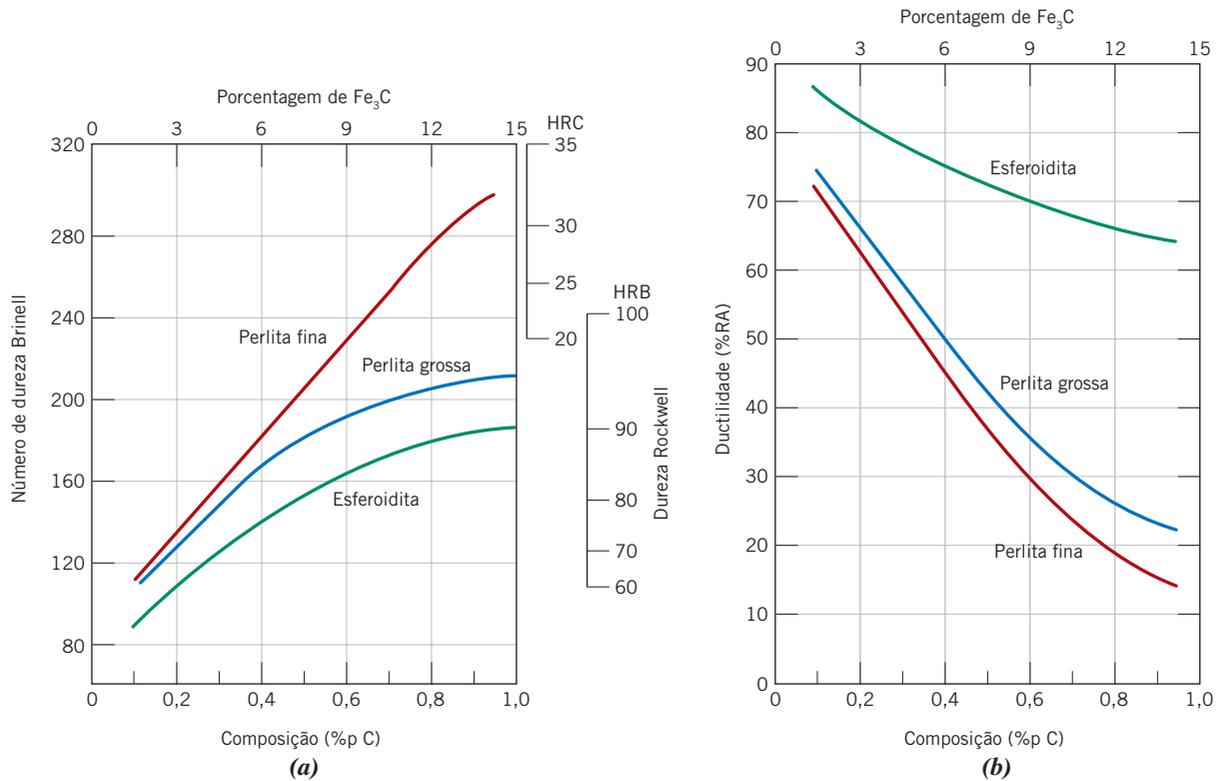


Figura 10.30 (a) Durezas Brinell e Rockwell em função da concentração de carbono para aços-carbono comum com microestruturas compostas por perlita fina e grossa, assim como por esferoidita. (b) Ductilidade (%RA) em função da concentração de carbono para aços-carbono comum com microestruturas compostas por perlita fina e grossa, assim como por esferoidita.

[Dados obtidos de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9ª edição, V. Masseria (Editor-gerente), 1981. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

A perlita grossa é mais dúctil que a perlita fina, como ilustrado na Figura 10.30b, que mostra a redução percentual na área em função da concentração de carbono para ambos os tipos de microestrutura. Esse comportamento resulta da maior restrição à deformação plástica na perlita fina.

Esferoidita

Outros elementos da microestrutura estão relacionados com a forma e a distribuição das fases. Nesse sentido, a fase cementita tem formas e arranjos bastante diferentes nas microestruturas da perlita e da esferoidita (Figuras 10.15 e 10.19). As ligas com microestruturas perlíticas têm maior resistência e dureza que aquelas com esferoidita. Isso está demonstrado na Figura 10.30a, que compara a dureza em função da porcentagem em peso de carbono para esferoidita com ambos os tipos de estrutura perlítica. Esse comportamento é explicado novamente em termos do reforço e da restrição ao movimento das discordâncias através dos contornos entre a ferrita e a cementita, como discutido anteriormente. Existe uma menor área de contorno de fase por unidade de volume na esferoidita e, conseqüentemente, a deformação plástica não é tão restringida, o que dá origem a um material relativamente dúctil e menos resistente. De fato, de todos os aços, os que são mais dúcteis e são menos resistentes possuem uma microestrutura de esferoidita.

Como seriam esperados, os aços com esferoidita são extremamente dúcteis, muito mais que aqueles com perlita fina ou grossa (Figura 10.30b). Adicionalmente, eles são notavelmente tenazes, pois qualquer trinca pode encontrar apenas uma fração muito pequena das partículas frágeis de cementita na medida em que ela se propaga através da matriz dúctil de ferrita.

Bainita

Como os aços bainíticos apresentam uma estrutura mais fina (isto é, partículas menores de ferrita α e de Fe₃C), eles são, em geral, mais resistentes e mais duros que os aços perlíticos; ainda assim, exibem

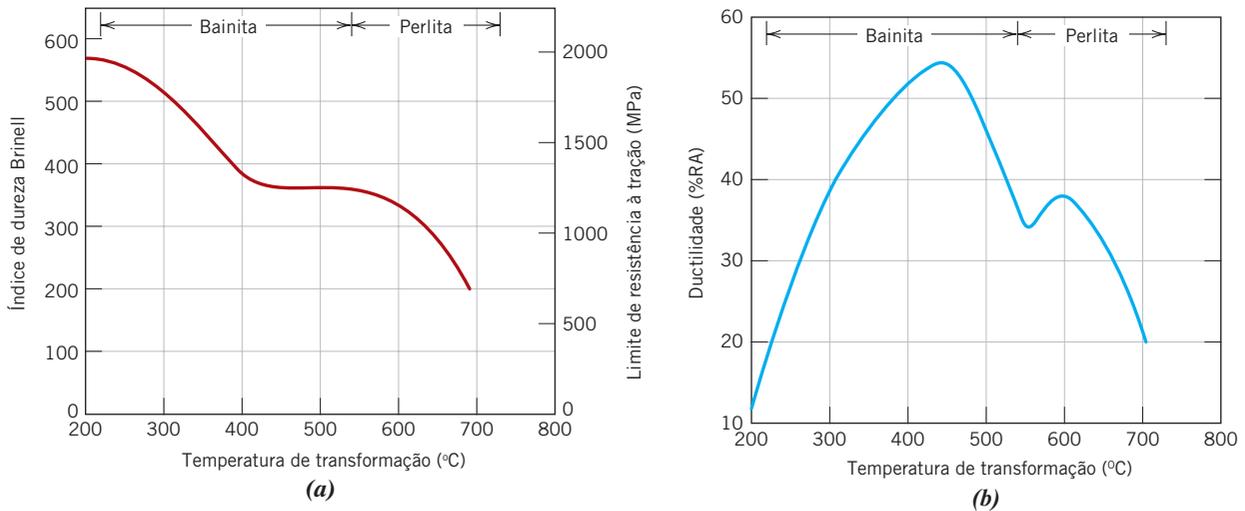


Figura 10.31 (a) A dureza Brinell e o limite de resistência à tração, e (b) a ductilidade (%RA) (à temperatura ambiente) em função da temperatura de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide, medidos ao longo da faixa de temperatura na qual as microestruturas bainítica e perlítica são formadas.

[A figura (a) foi adaptada de E. S. Davenport, "Isothermal Transformation in Steels," *Trans. ASM*, **27**, 1939, p. 847. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

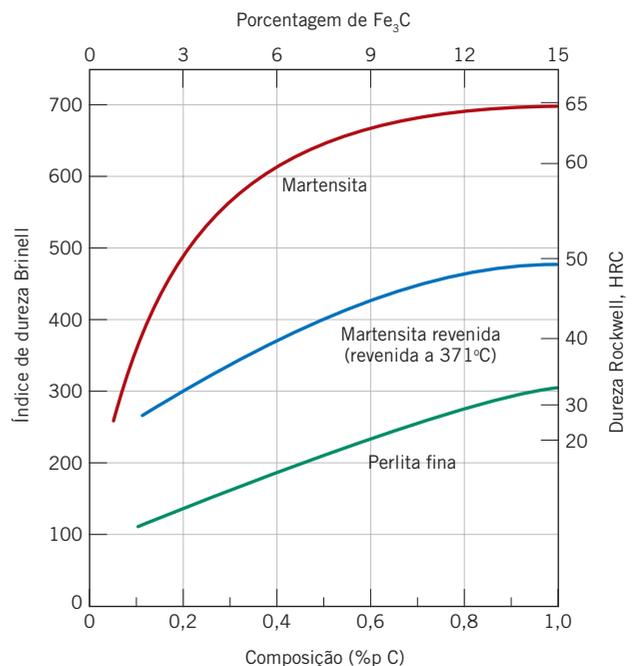
uma combinação desejável de resistência e ductilidade. As Figuras 10.31a e 10.31b mostram, respectivamente, a influência da temperatura de transformação sobre o limite de resistência à tração e a dureza para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide. As faixas de temperatura nas quais a perlita e a bainita se formam [o que é consistente com o diagrama de transformação isotérmica para essa liga (Figura 10.18)] estão anotadas na parte superior das Figuras 10.31a e 10.31b.

Martensita

Das várias microestruturas que podem ser produzidas para determinado aço, a martensita é a mais dura e mais resistente e, além disso, a mais frágil; na realidade, ela tem ductilidade desprezível. Sua dureza depende do teor de carbono até aproximadamente 0,6 %p, como demonstrado na Figura 10.32,

Figura 10.32 A dureza (à temperatura ambiente) em função da concentração de carbono para um aço-carbono martensítico comum, um aço martensítico revenido [revenido a 371°C (700°F)] e um aço perlítico.

(Adaptada de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, 1939; e R. A. Grange, C. R. Hribal e L. F. Porter, *Metall. Trans. A*, Vol. 8A. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



na qual está traçada a dureza da martensita e da perlita fina em função da porcentagem em peso de carbono. Em contraste aos aços perlíticos, acredita-se que a resistência e a dureza da martensita não estejam relacionadas com sua microestrutura. Em vez disso, essas propriedades são atribuídas à eficiência dos átomos intersticiais de carbono em restringir o movimento das discordâncias (como o efeito de uma solução sólida, Seção 7.9) e ao número relativamente pequeno de sistemas de escorregamento (ao longo dos quais as discordâncias se movem) existentes na estrutura TCC.

A austenita é ligeiramente mais densa que a martensita; portanto, na transformação de fases durante a têmpera, ocorre um aumento de volume. Consequentemente, quando peças relativamente grandes são temperadas, elas podem trincar, em decorrência de tensões internas; isso se torna um problema, especialmente quando o teor de carbono é maior que aproximadamente 0,5 %p.



Verificação de Conceitos 10.5 Classifique as seguintes ligas ferro-carbono e suas microestruturas associadas em ordem decrescente do limite de resistência à tração:

- 0,25 %p C com esferoidita
- 0,25 %p C com perlita grossa
- 0,6 %p C com perlita fina
- 0,6 %p C com perlita grossa

Justifique essa classificação.

Verificação de Conceitos 10.6 Descreva um tratamento térmico isotérmico que seja capaz de produzir uma amostra com dureza de 93 HRB para um aço com composição eutetoide.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

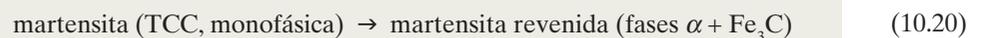
10.8 MARTENSITA REVENIDA

No estado temperado, a martensita, além de ser muito dura, é tão frágil que não pode ser empregada na maioria das aplicações; além disso, quaisquer tensões internas que possam ter sido introduzidas durante a têmpera têm um efeito enfraquecedor. A ductilidade e a tenacidade da martensita podem ser aprimoradas, e essas tensões internas podem ser aliviadas por meio de um tratamento térmico, conhecido como *revenido*.

O revenido é feito mediante o aquecimento de um aço martensítico até uma temperatura abaixo da temperatura eutetoide, por um período de tempo específico. Normalmente, o revenido é conduzido em temperaturas entre 250°C e 650°C (480°F e 1200°F); as tensões internas, no entanto, podem ser aliviadas em temperaturas tão baixas quanto 200°C (390°F). Esse tratamento térmico de revenido permite, por meio de processos de difusão, a formação da **martensita revenida**, de acordo com a reação

martensita revenida

Reação de transformação da martensita em martensita revenida

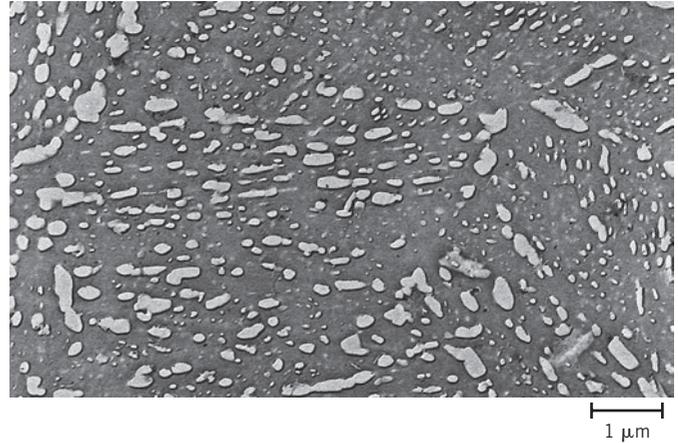


em que a martensita TCC monofásica, que está supersaturada com carbono, transforma-se em martensita revenida, composta pelas fases estáveis ferrita e cementita, como indicado no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro.

A microestrutura da martensita revenida consiste em partículas de cementita extremamente pequenas e uniformemente dispersas em uma matriz contínua de ferrita. Essa microestrutura é semelhante à da esferoidita, exceto que as partículas de cementita são muito, muito menores. Uma micrografia eletrônica que mostra a microestrutura da martensita revenida sob alta ampliação está apresentada na Figura 10.33.

A martensita revenida pode ser quase tão dura e resistente quanto a martensita, porém com uma ductilidade e uma tenacidade substancialmente aumentadas. Por exemplo, no gráfico da dureza em função da porcentagem em peso de carbono, Figura 10.32, está incluída uma curva para a martensita revenida. A dureza e a resistência podem ser explicadas pela grande área de contorno por unidade de volume entre as fases ferrita e cementita que existem para as numerosas e muito finas

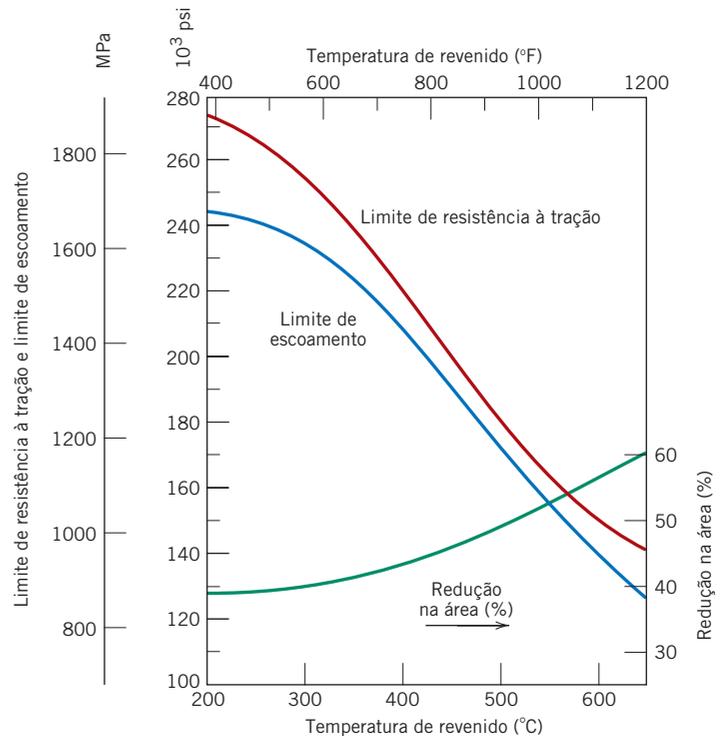
Figura 10.33 Micrografia eletrônica da martensita revenida. O revenido foi realizado a 594°C (1100°F). As partículas pequenas são a fase cementita; a fase matriz é a ferrita α . Ampliação de 9300 \times . (Copyright 1971 pela United States Steel Corporation.)



partículas de cementita. Novamente, a fase cementita, dura, reforça a matriz de ferrita ao longo dos contornos, e esses contornos também atuam como barreiras contra o movimento das discordâncias durante a deformação plástica. A fase contínua de ferrita também é muito dúctil e relativamente tenaz, o que contribui para a melhoria dessas duas propriedades na martensita revenida.

O tamanho das partículas de cementita influencia o comportamento mecânico da martensita revenida; o aumento no tamanho das partículas diminui a área de contorno entre as fases ferrita e cementita e, conseqüentemente, resulta em um material mais mole e menos resistente, embora mais tenaz e mais dúctil. Adicionalmente, o tratamento térmico de revenido determina o tamanho das partículas de cementita. As variáveis do tratamento térmico são a temperatura e o tempo, e a maioria dos tratamentos térmicos são processos realizados a uma temperatura constante. Uma vez que a difusão do carbono está envolvida na transformação da martensita em martensita revenida, o aumento da temperatura acelera o processo de difusão, a taxa de crescimento das partículas de cementita e, subseqüentemente, a taxa de amolecimento. As dependências do limite de resistência e do limite de escoamento à tração, assim como da ductilidade em relação à temperatura de revenido para um aço-liga estão mostradas na Figura 10.34. Antes do revenido, o material foi temperado em óleo para produzir a estrutura martensítica; o tempo de revenido em cada temperatura foi de 1 hora. Esse tipo de dado sobre o revenido é fornecido normalmente pelo fabricante do aço.

Figura 10.34 O limite de resistência à tração, o limite de escoamento e a ductilidade (%RA) (à temperatura ambiente) em função da temperatura de revenido para um aço-liga (tipo 4340) temperado em óleo. (Adaptada de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, 1939. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



A dependência da dureza em relação ao tempo em várias temperaturas diferentes está apresentada na Figura 10.35 para um aço com composição eutetoide temperado em água; a escala do tempo é logarítmica. Com o aumento do tempo, a dureza diminui, o que corresponde ao crescimento e à coalescência das partículas de cementita. Em temperaturas que se aproximam da eutetoide [700°C (1300°F)], e após várias horas, a microestrutura terá se tornado esferoidita (Figura 10.19), com grandes esferas de cementita em uma fase contínua de ferrita. De maneira correspondente, a martensita excessivamente revenida tem relativamente baixa dureza e é dúctil.



Verificação de Conceitos 10.7 Um aço é temperado em água desde uma temperatura na região da fase austenita até a temperatura ambiente, de modo a formar martensita; a liga é, depois, revenida em uma temperatura elevada que é mantida constante.

- (a) Faça um gráfico esquemático que mostre como a ductilidade à temperatura ambiente varia em função do logaritmo do tempo de revenido na temperatura elevada. (Certifique-se de identificar os eixos.)
- (b) Superponha e identifique nesse mesmo gráfico o comportamento à temperatura ambiente resultante do revenido em uma temperatura mais elevada, e explique sucintamente a diferença entre os comportamentos nessas duas temperaturas.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

O revenido de alguns aços pode resultar em uma redução da tenacidade conforme medida por meio de ensaios de impacto (Seção 8.6); isso é denominado *fragilização por revenido*. O fenômeno ocorre quando o aço é revenido em uma temperatura acima de aproximadamente 575°C (1070°F), seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente, ou quando o revenido é conduzido entre aproximadamente 375°C e 575°C (700°F e 1070°F). Foi determinado que os aços suscetíveis à fragilização por revenido contêm concentrações apreciáveis dos elementos de liga manganês, níquel ou cromo e, adicionalmente, uma ou mais das impurezas antimônio, fósforo, arsênio e estanho em concentrações relativamente baixas. A presença desses elementos de liga e das impurezas desloca a transição dúctil-frágil para temperaturas significativamente mais elevadas; dessa forma, a temperatura ambiente está abaixo dessa transição no regime de fragilidade. Foi observado que a propagação de trincas nesses materiais fragilizados é *intergranular* (Figura 8.7); isto é, a trajetória da trinca ocorre ao longo dos contornos dos grãos da fase austenítica precursora. Adicionalmente, foi determinado que os elementos de liga e as impurezas se segregam, preferencialmente, nessas regiões.

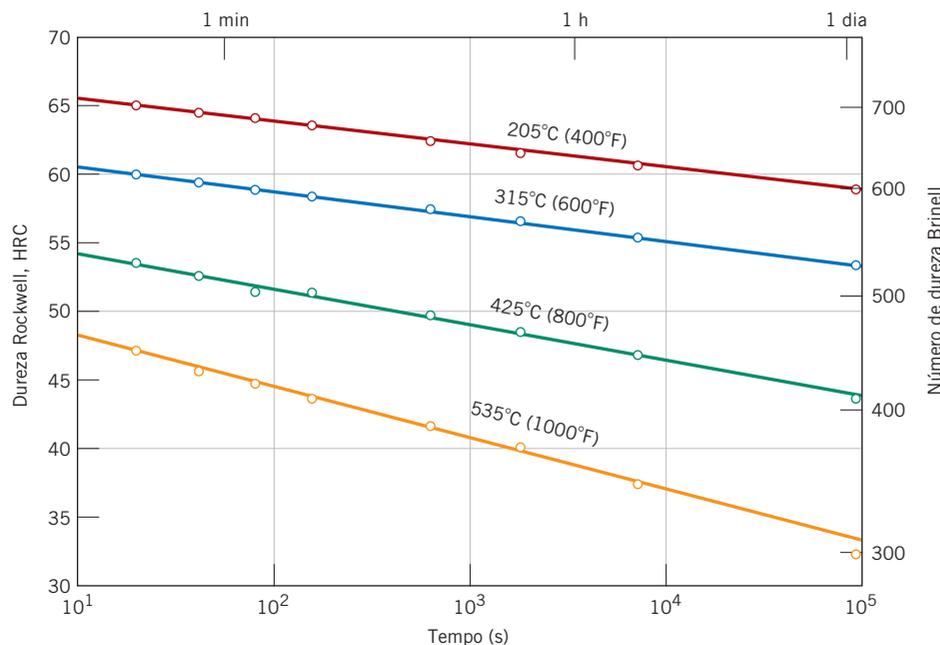
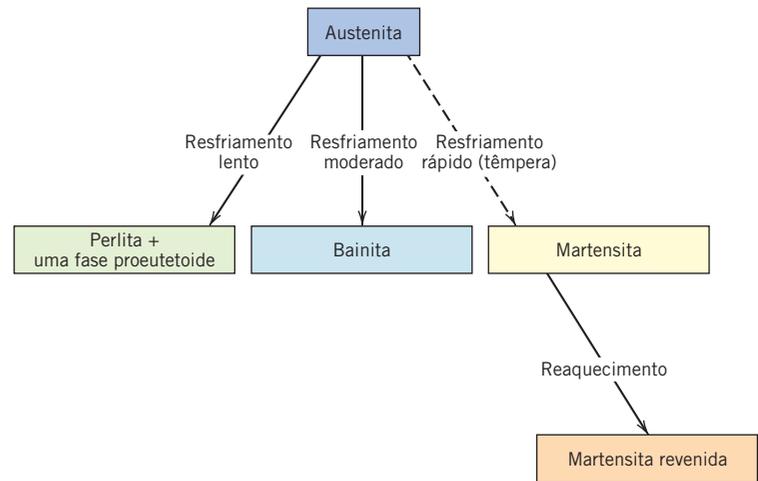


Figura 10.35

A dureza (a uma temperatura ambiente) em função do tempo de revenido para um aço-carbono comum (1080) com composição eutetoide que foi temperado em água. (Adaptada de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 233.)

Figura 10.36 Transformações possíveis envolvendo a decomposição da austenita. As setas contínuas representam transformações que envolvem difusão; a seta tracejada representa uma transformação em que não há difusão.



A fragilização por revenido pode ser evitada (1) por controle da composição e/ou (2) por revenido acima de 575°C ou abaixo de 375°C, seguido por um resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Além disso, a tenacidade de aços que foram fragilizados pode ser aumentada significativamente pelo aquecimento até cerca de 600°C (1100°F), seguido por um resfriamento rápido até abaixo de 300°C (570°F).

10.9 REVISÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA LIGAS FERRO-CARBONO

Quais São as Diferenças entre as Microestruturas das Várias Ligas Ferro-Carbono?

Neste capítulo, discutimos várias microestruturas diferentes que podem ser produzidas em ligas ferro-carbono, dependendo do tratamento térmico. A Figura 10.36 resume os caminhos das transformações que produzem essas várias microestruturas. Aqui, considera-se que a perlita, a bainita e a martensita resultam de tratamentos por resfriamento contínuo; além disso, a formação da bainita só é possível para os aços-liga (não para os aços-carbono comuns), como foi destacado anteriormente.

Adicionalmente, as características microestruturais e as propriedades mecânicas dos vários microconstituintes das ligas ferro-carbono estão resumidas na Tabela 10.2.

Tabela 10.2 Microestruturas e Propriedades Mecânicas para Ligas Ferro-Carbono

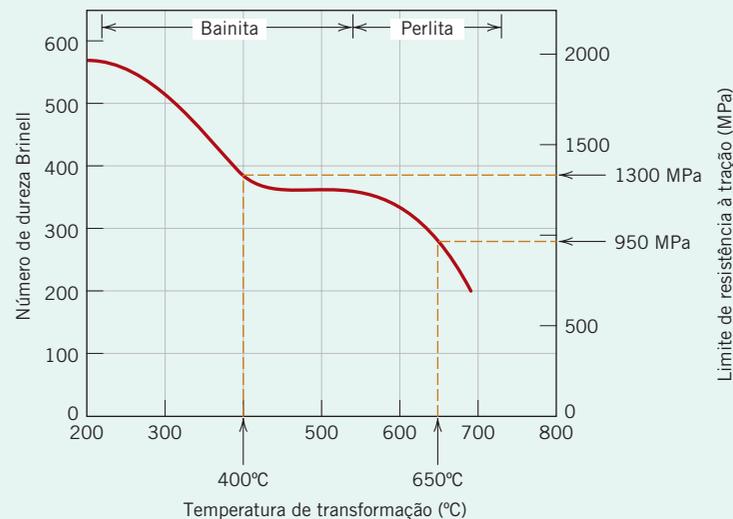
Microconstituente	Fases Presentes	Arranjo das Fases	Propriedades Mecânicas (Relativas)
Esferoidita	Ferrita α + Fe ₃ C	Partículas relativamente pequenas de Fe ₃ C com formato próximo ao esférico em uma matriz de ferrita α	De baixa dureza e dúctil
Perlita grossa	Ferrita α + Fe ₃ C	Camadas alternadas de ferrita α e Fe ₃ C que são relativamente grossas	Mais dura e mais resistente que a esferoidita, mas não tão dúctil quanto a esferoidita
Perlita fina	Ferrita α + Fe ₃ C	Camadas alternadas de ferrita α e Fe ₃ C que são relativamente finas	Mais dura e mais resistente que a perlita grossa, mas não tão dúctil quanto a perlita grossa
Bainita	Ferrita α + Fe ₃ C	Partículas muito finas e alongadas de Fe ₃ C em uma matriz de ferrita α	A dureza e a resistência são maiores que as da perlita fina; dureza menor que a da martensita; a ductilidade é maior que a da martensita
Martensita revenida	Ferrita α + Fe ₃ C	Partículas muito pequenas de Fe ₃ C com formato próximo ao esférico em uma matriz de ferrita α	Resistente; não é tão dura quanto a martensita, mas é muito mais dúctil que a martensita
Martensita	Tetragonal de corpo centrado, monofásica	Microconstituente com forma de agulha	Muito dura e muito frágil

PROBLEMA-EXEMPLO 10.4
Determinação de Propriedades para uma Liga Fe-Fe₃C com Composição Eutetoide Sujeita a um Tratamento Térmico Isotérmico

Determine o limite de resistência à tração e a ductilidade (%RA) de uma liga Fe-Fe₃C com composição eutetoide que foi submetida ao tratamento térmico (c) no Problema-Exemplo 10.3.

Solução

De acordo com a Figura 10.24, a microestrutura final para o tratamento térmico (c) consiste em aproximadamente 50% de perlita que se formou durante o tratamento térmico isotérmico a 650°C, enquanto os 50% de austenita restante se transformaram em bainita a 400°C; dessa forma, a microestrutura final consiste em 50% de perlita e 50% de bainita. O limite de resistência à tração pode ser determinado usando a Figura 10.31a. Para a perlita, que se formou em uma temperatura de transformação isotérmica de 650°C, o limite de resistência à tração é de aproximadamente 950 MPa, enquanto, usando esse mesmo gráfico, a bainita que se formou a 400°C possui um limite de resistência à tração aproximado de 1300 MPa. A determinação desses dois valores de limite de resistência à tração está demonstrada na seguinte ilustração.



O limite de resistência à tração dessa liga com dois microconstituintes pode ser aproximado usando uma relação para a “regra de misturas” — isto é, o limite de resistência à tração da liga é igual à média ponderada pela fração dos dois microconstituintes, o que pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\overline{LRT} = W_p(LRT)_p + W_b(LRT)_b \quad (10.21)$$

Aqui,

(LRT) = limite de resistência à tração da liga,

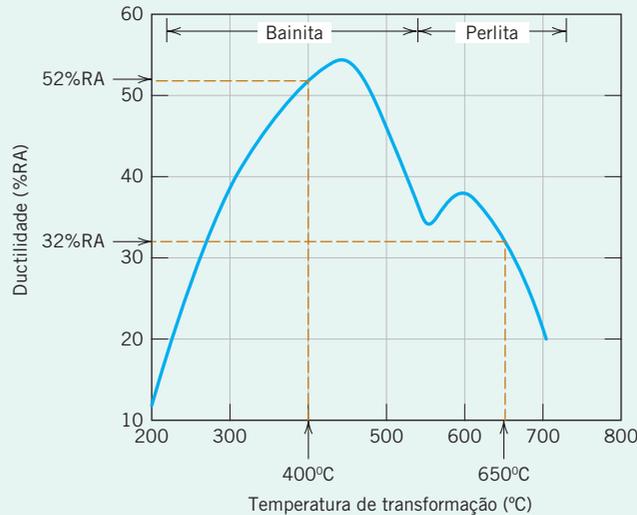
W_p e W_b = frações mássicas de perlita e bainita, respectivamente, e

$(LRT)_p$ e $(LRT)_b$ = limites de resistência à tração dos respectivos microconstituintes.

Dessa forma, incorporando os valores para esses quatro parâmetros na Equação 10.21 leva-se ao seguinte limite de resistência à tração da liga:

$$\begin{aligned} \overline{LRT} &= (0,50)(950 \text{ MPa}) + (0,50)(1300 \text{ MPa}) \\ &= 1125 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Essa mesma técnica é usada para o cálculo da ductilidade. Nesse caso, os valores aproximados para as ductilidades dos dois microconstituintes, tomados a 650°C (para a perlita) e 400°C (para a bainita), são, respectivamente, 32 %RA e 52 %RA, conforme tomados da seguinte adaptação da Figura 10.31b:



A adaptação da expressão para a regra das misturas (Equação 10.21) para esse caso é a seguinte:

$$\overline{\%RA} = W_p(\%RA)_p + W_b(\%RA)_b$$

Quando os valores para os W_s e %RAs são inseridos nessa expressão, a ductilidade aproximada é calculada como

$$\begin{aligned}\overline{\%RA} &= (0,50)(32 \%RA) + (0,50)(52 \%RA) \\ &= 42 \%RA\end{aligned}$$

Em resumo, para a liga eutetoide sujeita ao tratamento térmico isotérmico especificado, os valores para o limite de resistência à tração e a ductilidade são de aproximadamente 1125 MPa e 42 %RA, respectivamente.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Ligas com Memória da Forma

Um grupo relativamente novo de metais que exhibe um fenômeno interessante (e prático) é o das *ligas com memória da forma* (ou SMA — *Shape Memory Alloys*). Um material desse tipo, após ter sido deformado, tem a habilidade de voltar ao seu tamanho e forma anteriores à

deformação quando submetido a um tratamento térmico apropriado — isto é, o material “lembra” do seu tamanho e forma anteriores. A deformação é conduzida normalmente em uma temperatura relativamente baixa, enquanto a memória da forma ocorre com o aquecimento.⁵ Foram

Fotografia tirada em intervalos de tempo que demonstra o efeito da memória da forma. Um arame feito a partir de uma liga com memória da forma (Nitinol) foi dobrado e tratado de modo tal que sua memória da forma escrevesse a palavra *Nitinol*. O arame foi então deformado e, com seu aquecimento (pela passagem de uma corrente elétrica), voltou à sua forma pré-deformada; esse processo de recuperação da forma está registrado na fotografia.

[Essa fotografia é uma cortesia do Centro de Guerra Naval de Superfície (*Naval Surface Warfare Center*), conhecido anteriormente como Laboratório de Ordenança Naval (*Naval Ordnance Laboratory*)].



⁵As ligas que demonstram esse fenômeno apenas quando aquecidas são ditas possuírem uma memória da forma *unidirecional*. Alguns desses materiais apresentam mudanças no tamanho/forma tanto no aquecimento quanto no resfriamento; esses materiais são denominados ligas com memória da forma *bidirecional*. Nessa discussão, abordaremos somente o mecanismo para as ligas com memória da forma unidirecional.

descobertos materiais capazes de recuperar quantidades significativas de deformação, como as ligas níquel-titânio (Nitinol⁶ é o seu nome comercial) e algumas ligas à base de cobre (ligas Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni).

Uma liga com memória da forma é polimórfica (Seção 3.6) — isto é, pode apresentar duas estruturas cristalinas (ou fases), e o efeito de memória da forma envolve transformações de fases entre essas estruturas. Uma fase (denominada *fase austenita*) tem uma estrutura cúbica de corpo centrado que existe em temperaturas elevadas; sua estrutura está representada esquematicamente pelo destaque mostrado para o estágio 1 na Figura 10.37. Com o resfriamento, a austenita se transforma espontaneamente em uma fase martensita, em transformação semelhante à transformação martensítica para o sistema ferro-carbono (Seção 10.5) — isto é, a transformação ocorre sem difusão e envolve uma mudança ordenada de grandes grupos de átomos, muito rapidamente, e o grau de transformação depende da temperatura; as temperaturas nas quais a transformação começa e termina estão indicadas, respec-

tivamente, pelas legendas “ M_i ” e “ M_f ” no eixo vertical à esquerda na Figura 10.37. Além disso, essa martensita é altamente maclada,⁷ como representado esquematicamente no destaque para o estágio 2 na Figura 10.37. Sob a influência da aplicação de uma tensão, a deformação da martensita (isto é, a passagem do estágio 2 para o estágio 3, Figura 10.37) ocorre pela migração de contornos de maclas — algumas regiões macladas crescem enquanto outras encolhem; essa estrutura martensítica deformada está representada no destaque do estágio 3. Adicionalmente, quando a tensão é removida, a forma deformada é retida nessa temperatura. Finalmente, no aquecimento subsequente até a temperatura inicial, o material reverte (isto é, “lembra”) ao seu tamanho e forma originais (estágio 4). Esse processo do estágio 3 para o estágio 4 é acompanhado por uma transformação de fases da martensita deformada para a fase austenita original de alta temperatura. Para essas ligas com memória da forma, a transformação da martensita em austenita ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas, entre as temperaturas

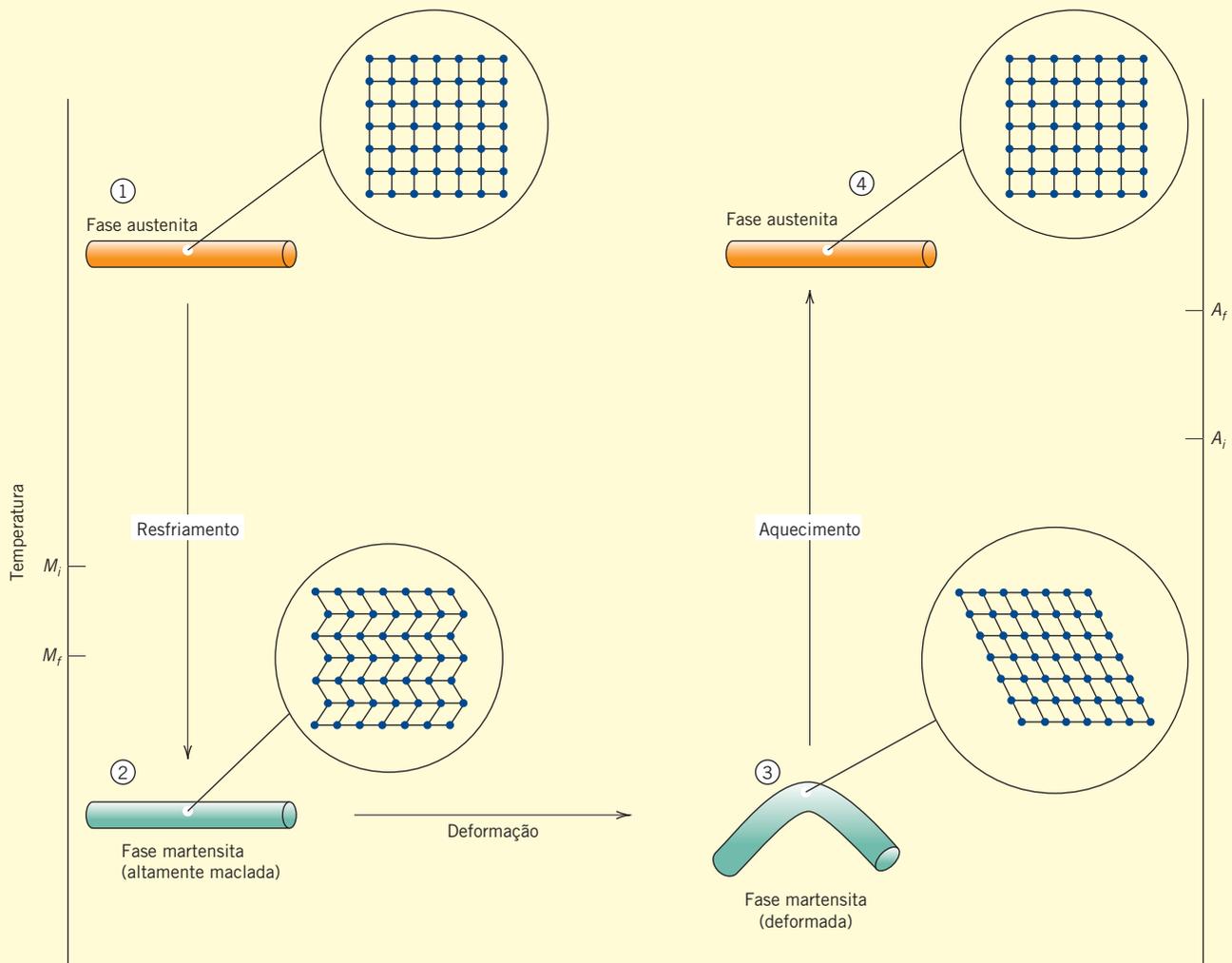


Figura 10.37 Diagrama ilustrando o efeito da memória da forma. Os destaques são representações esquemáticas das estruturas cristalinas nos quatro estágios. M_i e M_f representam as temperaturas nas quais a transformação martensítica começa e termina, respectivamente. De maneira semelhante, para a transformação da austenita, A_i e A_f representam as temperaturas de começo e término da transformação.

⁶Nitinol é um acrônimo do inglês para Laboratório de Ordenança Naval níquel-titânio (*nickel-titanium Naval Ordnance Laboratory*), onde essa liga foi descoberta.

⁷O fenômeno da maclação foi descrito na Seção 7.7.

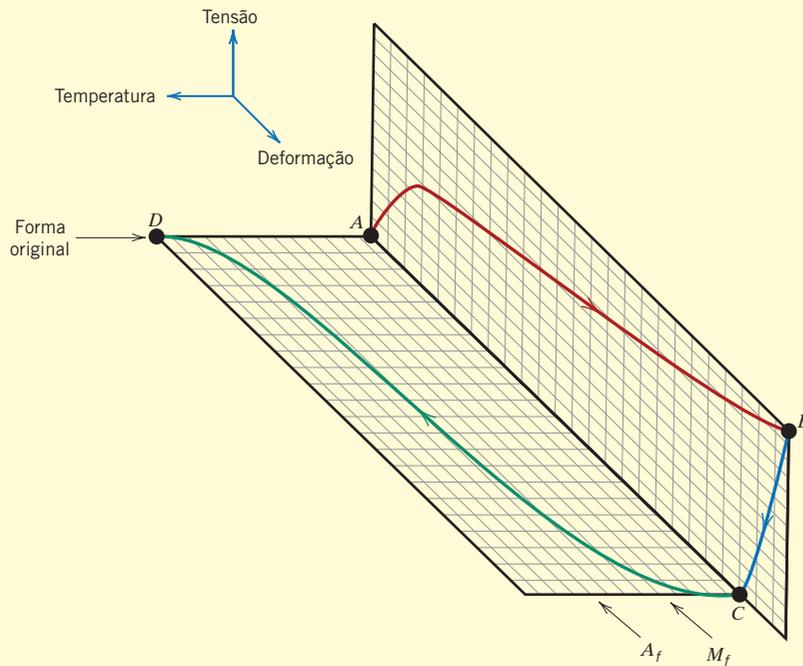


Figura 10.38 Comportamento tensão-deformação-temperatura típico de uma liga com memória da forma, demonstrando seu comportamento termoelástico. A deformação da amostra, correspondente à curva de A a B, é conduzida em uma temperatura abaixo daquela na qual a transformação martensítica está concluída (M_f na Figura 10.37). A liberação da tensão aplicada (também em M_f) está representada pela curva BC. O aquecimento subsequente, até acima da temperatura na qual a transformação em austenita está completa (A_f na Figura 10.37), faz com que a peça deformada volte à sua forma original (ao longo da curva do ponto C ao ponto D).

[De Helsen, J. A. e H. J. Breme (Editores), *Metals as Biomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.]

representadas por A_i (início da austenita) e A_f (final da austenita) no eixo vertical à direita na Figura 10.37. Esse ciclo deformação-transformação pode ser repetido para o material com memória da forma.

A forma original (a ser lembrada) é criada pelo aquecimento até bem acima da temperatura A_f (de modo que a transformação em austenita seja total) e então pela restrição do material na forma que se deseja memorizar por um período de tempo suficiente. Por exemplo, para as ligas Nitinol, é necessário um tratamento com duração de uma hora, a 500°C .

Embora a deformação apresentada pelas ligas com memória da forma seja semipermanente, ela não é uma deformação verdadeiramente “plástica”, como foi discutido na Seção 6.6; tampouco é estritamente “elástica” (Seção 6.3). Em lugar disso, ela é denominada *termoelástica*, uma vez que a deformação não é permanente quando o material deformado é posteriormente submetido a um tratamento térmico. O comportamento tensão *versus* deformação de um material termoelástico está apresentado na Figura 10.38. As deformações recuperáveis máximas para esses materiais são da ordem de 8%.

Para essas ligas da família Nitinol, pode-se fazer com que as temperaturas de transformação variem em uma ampla faixa de temperaturas (entre aproximadamente -200°C e 110°C), pela alteração da razão Ni-Ti e também pela adição de outros elementos.

Uma importante aplicação das SMA é em conexões com ajuste por contração de tubulações, sem solda, usadas para as linhas hidráulicas em aeronaves, para junções em tubulações submarinas e para encanamentos em navios e submarinos. Cada acoplamento (na forma de uma luva cilíndrica) é fabricado de forma a ter um diâmetro interno ligeiramente menor que o diâmetro externo das tubulações a serem unidas. O acoplamento é então alongado (circunferencialmente) em alguma temperatura bem abaixo da ambiente. Em seguida, o acoplamento é colocado sobre a junção dos tubos e então aquecido até a temperatura ambiente; o aquecimento faz com que o acoplamento contraia novamente ao seu diâmetro original, criando dessa forma uma vedação estanque entre as duas seções de tubo.

Existe uma gama de outras aplicações para ligas que exibem esse efeito — por exemplo, armações de óculos, anéis para a correção de dentes, antenas retráteis, mecanismos para abrir janelas de estufas, válvulas de controle anti-queimaduras para chuveiros, saltos de sapatos femininos, válvulas de chuveiros contra incêndios, e em aplicações biomédicas (como em filtros para coágulos no sangue, extensores coronários autoextensíveis e suportes para os ossos). As ligas com memória da forma também se enquadram na classificação dos “materiais inteligentes” (veja a Seção 1.5), uma vez que elas são sensíveis e respondem a mudanças no ambiente (isto é, à temperatura).

RESUMO

A Cinética das Transformações de Fases

- A nucleação e o crescimento são as duas etapas envolvidas na produção de uma nova fase.
- São possíveis dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea.
 - Na nucleação homogênea, os núcleos da nova fase formam-se uniformemente por toda a fase original.
 - Na nucleação heterogênea, os núcleos formam-se preferencialmente nas superfícies de não homogeneidades estruturais (por exemplo, as superfícies dos recipientes, junto a impurezas insolúveis etc.).
- Na nucleação homogênea de uma partícula esférica sólida em uma solução líquida, as expressões para o raio crítico (r^*) e a energia livre de ativação (ΔG^*) são representadas pelas Equações 10.3 e 10.4, respectivamente. Esses dois parâmetros estão indicados no gráfico da Figura 10.2b.
- A energia livre de ativação para a nucleação heterogênea (ΔG^*_{het}) é menor que para a nucleação homogênea (ΔG^*_{hom}), como demonstrado nas curvas esquemáticas para a energia livre em função do raio do núcleo (Figura 10.6).
- A nucleação heterogênea ocorre mais facilmente do que a homogênea, o que se reflete em um menor grau de super-resfriamento (ΔT) para o processo heterogêneo — isto é, $\Delta T_{\text{het}} < \Delta T_{\text{hom}}$ (Figura 10.7).
- O estágio de crescimento para a formação de partículas de uma fase começa, assim que um núcleo tenha excedido o raio crítico (r^*).
- Para as transformações sólidas típicas, um gráfico da fração transformada em função do logaritmo do tempo gera uma curva com formato sigmoide, como representado esquematicamente na Figura 10.10.
- A dependência em relação ao tempo do grau de transformação é representada pela equação de Avrami (Equação 10.17).
- A taxa de transformação é tomada como o inverso do tempo necessário para que uma transformação prossiga até metade de sua conclusão (Equação 10.18).
- Para as transformações induzidas por mudanças na temperatura, quando a taxa de variação na temperatura é tal que não são mantidas condições de equilíbrio, a temperatura de transformação é elevada (para o aquecimento) e reduzida (para o resfriamento). Esses fenômenos são denominados superaquecimento e super-resfriamento, respectivamente.

Diagramas de Transformações Isotérmicas

- Os diagramas de fases não fornecem nenhuma informação sobre a dependência do progresso da transformação em relação ao tempo. Entretanto, o elemento tempo é incorporado nos diagramas de transformação isotérmica. Podemos dizer que esses diagramas

Traçam a temperatura em função do logaritmo do tempo, com curvas para o início, assim como para 50% e 100% da conclusão da transformação.

São gerados a partir de uma série de gráficos da porcentagem de transformação em função do logaritmo do tempo tomados ao longo de uma faixa de temperaturas (Figura 10.13).

São válidos apenas para tratamentos térmicos a uma temperatura constante.

Permitem a determinação dos tempos nos quais uma transformação de fases começa e termina.

Diagramas de Transformações por Resfriamento Contínuo

- Os diagramas de transformações isotérmicas podem ser modificados para tratamentos térmicos com resfriamento contínuo; as curvas de início e término de uma transformação isotérmica são deslocadas para tempos mais longos e temperaturas mais baixas (Figura 10.25). As interseções com essas curvas de resfriamento contínuo representam os tempos nos quais a transformação começa e termina.
- Os diagramas de transformações isotérmicas e por resfriamento contínuo tornam possível a previsão de produtos microestruturais para tratamentos térmicos específicos. Essa característica foi demonstrada para ligas de ferro e carbono.
- Os produtos microestruturais para as ligas ferro-carbono são os seguintes:

Perlita grossa e perlita fina — as camadas alternadas de ferrita α e cementita são mais finas para a perlita fina do que para a perlita grossa. A perlita grossa forma-se em temperaturas mais altas (isotermicamente) e para taxas de resfriamento mais lentas (resfriamento contínuo).

Bainita — possui uma estrutura muito fina, composta por uma matriz de ferrita e partículas alongadas de cementita. Forma-se em temperaturas mais baixas/taxas de resfriamento mais altas que a perlita fina.

Esferoidita — é composta por partículas de cementita em forma de esfera que estão incorporadas em uma matriz de ferrita. O aquecimento da perlita fina/grossa ou da bainita, a aproximadamente 700°C durante várias horas, produz a esferoidita.

Martensita — uma solução sólida ferro-carbono em forma de placas ou agulhas com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. A martensita é produzida por meio de uma têmpera rápida da austenita até uma temperatura suficientemente baixa, de modo a prevenir a difusão do carbono e a formação de perlita e/ou bainita.

Martensita revenida — consiste em partículas muito pequenas de cementita em uma matriz de ferrita. O aquecimento da martensita a temperaturas na faixa de aproximadamente 250°C a 650°C resultará na sua transformação em martensita revenida.

- A adição de alguns elementos de liga (diferentes do carbono) deslocam o nariz da curva da perlita e da bainita em um diagrama de transformações por resfriamento contínuo para tempos mais longos, tornando a transformação em martensita mais favorável (e uma liga mais tratável termicamente).

Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono

- Os aços martensíticos são os mais duros e resistentes, mas também os mais frágeis.
- A martensita revenida é muito resistente, porém relativamente dúctil.
- A bainita apresenta uma combinação desejável de resistência e ductilidade, mas não é tão resistente quanto a martensita revenida.
- A perlita fina é mais dura, resistente e frágil que a perlita grossa.
- A esferoidita tem menor dureza e é a mais dúctil das microestruturas discutidas.
- A fragilização de alguns aços resulta quando estão presentes elementos específicos de liga e impurezas e quando o revenido ocorre em uma faixa de temperaturas definida.

Ligas com Memória da Forma

- Essas ligas podem ser deformadas e então retornar aos seus tamanhos/formas pré-deformados quando aquecidas.
- A deformação ocorre pela migração de contornos de maclas. Uma transformação de fases de martensita em austenita acompanha a reversão ao tamanho e forma originais.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
10.3	$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$	Raio crítico para uma partícula sólida estável (nucleação homogênea)	328
10.4	$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$	Energia livre de ativação para a formação de uma partícula sólida estável (nucleação homogênea)	329
10.6	$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f}\right)\left(\frac{1}{T_f - T}\right)$	Raio crítico — em termos do calor latente de fusão e da temperatura de fusão	329
10.7	$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_f^2}\right)\frac{1}{(T_f - T)^2}$	Energia livre de ativação — em termos do calor latente de fusão e da temperatura de fusão	329
10.12	$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta$	Relação entre as energias interfaciais para a nucleação heterogênea	333
10.13	$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$	Raio crítico para uma partícula sólida estável (nucleação heterogênea)	333
10.14	$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2}\right)S(\theta)$	Energia livre de ativação para a formação de uma partícula sólida estável (nucleação heterogênea)	333
10.17	$y = 1 - \exp(-kt^n)$	Fração transformada (equação de Avrami)	335
10.18	$\text{taxa} = \frac{1}{t_{0.5}}$	Taxa de transformação	336

Lista de Símbolos

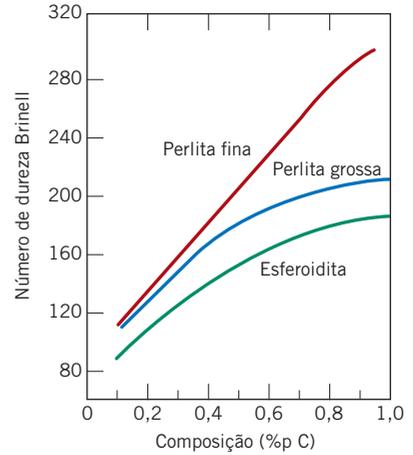
<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
ΔG_v	Energia livre de volume
ΔH_f	Calor latente de fusão
k, n	Constantes independentes do tempo
$S(\theta)$	Função da forma do núcleo
T	Temperatura (K)
T_m	Temperatura de solidificação em equilíbrio (K)
$t_{0,5}$	Tempo necessário para que uma transformação prossiga até 50% da sua conclusão
γ	Energia livre de superfície
γ_{L}	Energia interfacial líquido-superfície (Figura 10.5)
γ_{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
γ_{SI}	Energia interfacial sólido-superfície
θ	Ângulo de contato (ângulo entre os vetores γ_{SI} e γ_{SL}) (Figura 10.5)

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Para as ligas ferro-carbono, além das discussões dos tratamentos térmicos que produzem os vários microconstituintes (perlita fina/grossa, bainita, martensita etc.) e suas respectivas propriedades mecânicas, foram feitas correlações entre as propriedades mecânicas e os elementos estruturais desses microconstituintes. Essas correlações estão indicadas no seguinte mapa de conceitos:

Além disso, a referência ao tratamento térmico dos aços (como discutido no Capítulo 11) significa normalmente um revenido da martensita para formar martensita revenida. Uma compreensão das condições sob as quais a martensita se forma é facilitada pelo uso dos diagramas de resfriamento contínuo e de transformações isotérmicas (Seções 10.5 e 10.6). Adicionalmente, esses diagramas são apenas extensões do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Seção 9.18). O seguinte mapa de conceitos mostra essas relações:

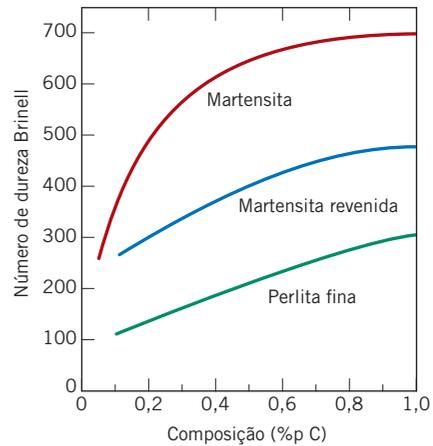
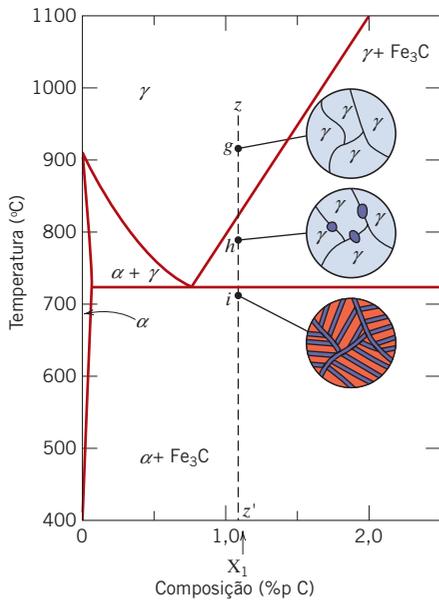
Ligas Ferro-Carbono (Aços)



Desenvolvimento da microestrutura em ligas ferro-carbono (Capítulos 9 e 10)

Propriedades mecânicas das ligas ferro-carbono (Capítulo 10)

- Perlita (grossa e fina)
- Bainita
- Esféroidita
- Martensita
- Martensita revenida



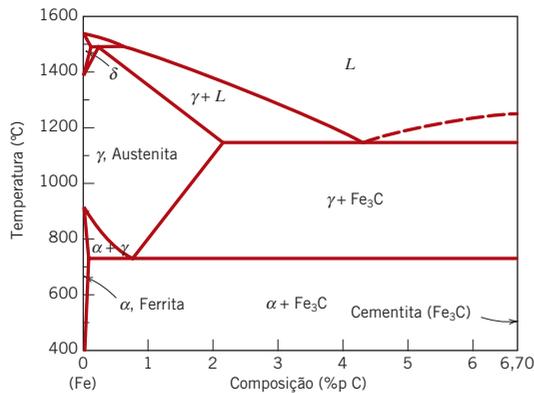
Termos e Conceitos Importantes

aço-carbono
 aço-liga
 bainita
 cinética
 crescimento (partícula de uma fase)
 diagrama de transformação isotérmica
 diagrama de transformação por resfriamento contínuo

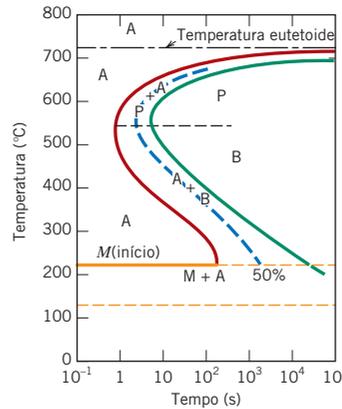
energia livre
 esféroidita
 martensita
 martensita revenida
 nucleação
 perlita fina
 perlita grossa
 superaquecimento

super-resfriamento
 taxa de transformação
 transformação atérmica
 transformação de fases
 transformação termicamente ativada

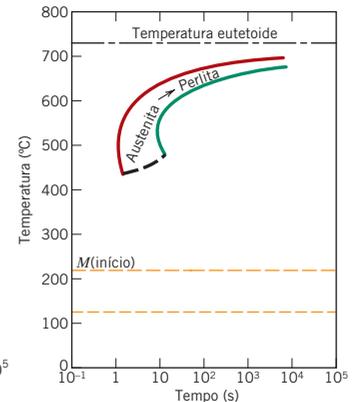
**Ligas Ferro-Carbono
(Aços)
(Processamento)**



**Diagrama de fases
ferro-carbeto de ferro
(Capítulo 9)**



**Diagramas de
transformações
isotérmicas
(Capítulo 10)**

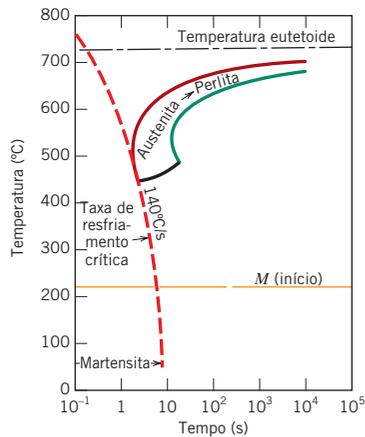


**Diagramas de trans-
formações por res-
friamento contínuo
(Capítulo 10)**

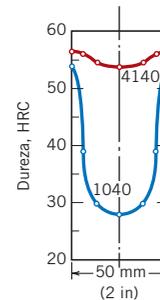
**Martensita
(formação de)
(Capítulo 10)**

**Revenido
(martensita
revenida)
(Capítulo 10)**

**Tratamento
térmico de aços
(Capítulo 11)**



martensita (TCC, monofásica) →
martensita revenida (fases α + Fe₃C)



REFERÊNCIAS

Brooks, C. R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
 Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
 Porter, D. A., K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
 Shewmon, P. G., *Transformations in Metals*, Indo American Books, Abbotsford, B.C., Canada, 2007.
 Tarin, P., and J. Pérez, *SteCal® 3.0* (Book and CD), ASM International, Materials Park, OH, 2004.
 Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
 Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

A Cinética das Transformações de Fases

- 10.1** Cite os dois estágios envolvidos na formação das partículas de uma nova fase. Descreva sucintamente cada um desses estágios.
- 10.2 (a)** Reescreva a expressão para a variação na energia livre total para a nucleação (Equação 10.1) para o caso de um núcleo cúbico com comprimento de aresta a (em vez de uma esfera com raio r). Agora, derive essa expressão em relação a a (conforme a Equação 10.2) e resolva tanto para o comprimento crítico da aresta do cubo, a^* , quanto para ΔG^* .
- (b)** ΔG^* é maior para um cubo ou para uma esfera? Por quê?
- 10.3** Se o gelo nucleia de maneira homogênea a -40°C , calcule o raio crítico, dados os valores de $-3,1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ e $25 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, respectivamente, para o calor latente de fusão e a energia livre de superfície.
- 10.4 (a)** Para a solidificação do níquel, calcule o raio crítico r^* e a energia livre de ativação ΔG^* se a nucleação é homogênea. Os valores para o calor latente de fusão e a energia livre de superfície são de $-2,53 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ e $0,255 \text{ J/m}^2$, respectivamente. Use o valor de super-resfriamento encontrado na Tabela 10.1.
- (b)** Então, calcule o número de átomos encontrado em um núcleo com o tamanho crítico. Suponha um parâmetro de rede de $0,360 \text{ nm}$ para o níquel sólido em sua temperatura de fusão.
- 10.5 (a)** Considere para a solidificação do níquel (Problema 10.4) que a nucleação seja homogênea e que o número de núcleos estáveis seja de 10^6 núcleos por metro cúbico. Calcule o raio crítico e o número de núcleos estáveis existentes nos seguintes graus de super-resfriamento: 200 K e 300 K .
- (b)** O que é significativo em relação às magnitudes desses raios críticos e números de núcleos estáveis?
- 10.6** Para uma dada transformação com uma cinética que obedece à equação de Avrami (Equação 10.17), sabe-se que o parâmetro n tem valor de $1,5$. Se, após 125 segundos a reação está 25% completa, quanto tempo (tempo total) será necessário para que a transformação atinja 90% da sua totalidade?
- 10.7** Calcule a taxa de uma dada reação que obedece à cinética de Avrami, supondo que as constantes n e k têm valores de $2,0$ e de 5×10^{-4} , respectivamente, sendo o tempo expresso em segundos.
- 10.8** Sabe-se que a cinética da recristalização para uma determinada liga obedece à equação de Avrami e que o valor de n na exponencial é de $5,0$. Se a uma dada temperatura a fração recristalizada equivale a $0,30$ depois de 100 minutos, determine a taxa de recristalização nessa temperatura.
- 10.9** Sabe-se que a cinética de determinada transformação obedece à equação de Avrami e que o valor de k é de $2,6 \times 10^{-6}$ (para o tempo em minutos). Se a fração recristalizada é de $0,65$ depois de 120 minutos, determine a taxa dessa transformação.
- 10.10** A cinética da transformação da austenita em perlita obedece à relação de Avrami. Usando os dados fornecidos abaixo para a fração transformada em função do

tempo, determine o tempo total necessário para 95% da austenita se transformar em perlita.

Fração Transformada	Tempo (s)
0,2	280
0,6	425

- 10.11** Abaixo estão relacionados os dados da fração recristalizada em função do tempo para a recristalização a 350°C de um alumínio previamente deformado. Admitindo que a cinética desse processo obedece à relação de Avrami, determine a fração recristalizada após um tempo total de $116,8$ minutos.

Fração Recristalizada	Tempo (min)
0,30	95,2
0,80	126,6

- 10.12 (a)** A partir das curvas mostradas na Figura 10.11 e usando a Equação 10.18, determine a taxa de recristalização para o cobre puro nas várias temperaturas.
- (b)** Trace um gráfico de $\ln(\text{taxa})$ em função do inverso da temperatura (em K^{-1}) e determine a energia de ativação para esse processo de recristalização. (Veja a Seção 5.5.)
- (c)** Estime, por extrapolação, o tempo necessário para a recristalização de 50% à temperatura ambiente, 20°C (293 K).
- 10.13** Determine os valores para as constantes n e k (Equação 10.17) para a recristalização do cobre (Figura 10.11) a 119°C .

Estados Metaestáveis Versus Estados de Equilíbrio

- 10.14** Em termos do tratamento térmico e do desenvolvimento da microestrutura, quais são as duas principais limitações do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro?
- 10.15 (a)** Especifique, de forma sucinta, os fenômenos de superaquecimento e de super-resfriamento.
- (b)** Por que esses fenômenos ocorrem?

Diagramas de Transformações Isotérmicas

- 10.16** Suponha que um aço de composição eutetoide seja resfriado desde 760°C (1400°F) até 675°C (1250°F) em menos de $0,5$ segundo, e que seja mantido nessa temperatura.
- (a)** Quanto tempo levará até que a reação da austenita em perlita atinja 50% da sua totalidade? E para atingir 100% ?
- (b)** Estime a dureza da liga que se transformou completamente em perlita.
- 10.17** Cite sucintamente as diferenças entre perlita, bainita e esferoidita em relação às suas microestruturas e propriedades mecânicas.
- 10.18** Qual é a força motriz para a formação da esferoidita?
- 10.19** Levando em consideração o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (Figura 10.22), especifique a natureza da microestrutura final (em termos dos microconstituintes presentes e das porcentagens aproximadas de cada um

deles) para uma pequena amostra que tenha sido submetida aos tratamentos tempo-temperatura, citados abaixo. Para cada caso, suponha que a amostra estava a 760°C (1400°F) e que foi mantida nessa temperatura durante tempo suficiente para atingir uma estrutura totalmente austenítica e homogênea.

- (a) Resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção por 10³ segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (b) Resfriamento rápido até 625°C (1160°F), manutenção por 10 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (c) Resfriamento rápido até 600°C (1110°F), manutenção por 4 segundos, resfriamento rápido até 450°C (840°F), manutenção por 10 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (d) Reaquecimento da amostra no item (c) até 700°C (1290°F), durante 20 horas.
- (e) Resfriamento rápido até 300°C (570°F), manutenção por 20 segundos, então têmpera em água até a temperatura ambiente. Reaquecimento até 425°C (800°F) durante 10³ segundos e resfriamento lento até a temperatura ambiente.
- (f) Resfriamento rápido até 665°C (1230°F), manutenção por 10³ segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (g) Resfriamento rápido até 575°C (1065°F), manutenção por 20 segundos, resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção por 100 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (h) Resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção por 150 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.

10.20 Prepare uma cópia do diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (Figura 10.22) e então esboce e identifique nesse diagrama as trajetórias tempo-temperatura para produzir as seguintes microestruturas:

- (a) 100% perlita grossa

- (b) 50% martensita e 50% austenita
 - (c) 50% perlita grossa, 25% bainita e 25% martensita
- 10.21** Utilizando o diagrama de transformação isotérmica para um aço contém 1,13 %p C (Figura 10.39), determine a microestrutura final (em termos somente dos microconstituintes presentes) de uma pequena amostra que tenha sido submetida aos tratamentos tempo-temperatura listados abaixo. Para cada caso, suponha que a amostra estava a 920°C (1690°F) e que ela foi mantida nessa temperatura durante tempo suficiente para atingir uma estrutura totalmente austenítica e homogênea.

- (a) Resfriamento rápido até 250°C (480°F), manutenção por 10³ segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (b) Resfriamento rápido até 775°C (1430°F), manutenção por 500 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (c) Resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção por 500 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (d) Resfriamento rápido até 700°C (1290°F), manutenção nessa temperatura durante 10⁵ segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (e) Resfriamento rápido até 650°C (1200°F), manutenção nessa temperatura durante 3 segundos, resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção por 25 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (f) Resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção por 300 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (g) Resfriamento rápido até 675°C (1250°F), manutenção por 7 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.
- (h) Resfriamento rápido até 600°C (1110°F), manutenção nessa temperatura durante 7 segundos, resfriamento rápido até 450°C (840°F), manutenção nessa temperatura durante 4 segundos e então têmpera até a temperatura ambiente.

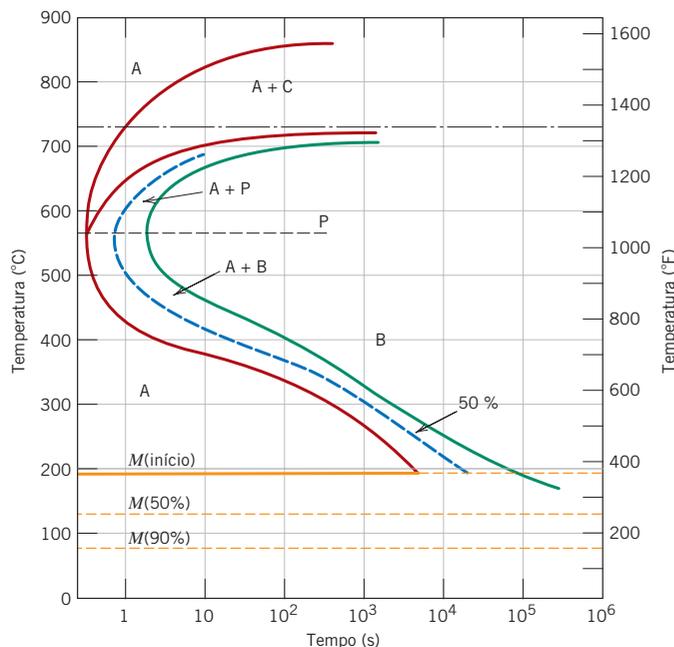


Figura 10.39 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono contendo 1,13 %p C: A, austenita; B, bainita; C, cementita proeutetoide; M, martensita; P, perlita. [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1997. Reproduzida com permissão da ASM International, Materials Park, OH.]

10.22 Para os itens (a), (c), (d), (f) e (h) do Problema 10.21, determine as porcentagens aproximadas dos microconstituintes formados.

10.23 Providencie uma cópia do diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono contendo 1,13 %p C (Figura 10.39) e então esboce e identifique nesse diagrama as trajetórias tempo-temperatura para produzir as seguintes microestruturas:

- (a) 6,2% cementita proeutetoide e 93,8% perlita grossa
- (b) 50% perlita fina e 50% bainita
- (c) 100% martensita
- (d) 100% martensita revenida

Diagramas de Transformações por Resfriamento Contínuo

10.24 Nomeie os produtos microestruturais de amostras da liga ferro-carbono eutetoide (0,76 %p C) que foram, primeiro, completamente transformadas em austenita, então resfriadas até a temperatura ambiente nas seguintes taxas:

- (a) 1°C/s
- (b) 20°C/s
- (c) 50°C/s
- (d) 175°C/s

10.25 A Figura 10.40 mostra o diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono contendo 0,35 %p C. Faça uma cópia dessa figura e então esboce e identifique as curvas de resfriamento contínuo para produzir as seguintes microestruturas:

- (a) Perlita fina e ferrita proeutetoide
- (b) Martensita
- (c) Martensita e ferrita proeutetoide
- (d) Perlita grossa e ferrita proeutetoide
- (e) Martensita, perlita fina e ferrita proeutetoide

10.26 Cite duas diferenças importantes entre os diagramas de transformação por resfriamento contínuo para os aços-carbono comuns e os aços-liga.

10.27 Explique sucintamente por que não existe uma região de transformação da bainita no diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide.

10.28 Nomeie os produtos microestruturais de amostras de aço-liga 4340 que são primeiro transformadas completamente em austenita e, então, resfriadas até a temperatura ambiente, de acordo com as seguintes taxas:

- (a) $0,005^{\circ}\text{C/s}$
- (b) $0,05^{\circ}\text{C/s}$
- (c) $0,5^{\circ}\text{C/s}$
- (d) 5°C/s

10.29 Descreva sucintamente o procedimento de tratamento térmico por resfriamento contínuo mais simples que poderia ser utilizado para converter um aço 4340 de uma microestrutura na outra:

- (a) (Martensita + ferrita + bainita) em (martensita + ferrita + perlita + bainita)
- (b) (Martensita + ferrita + bainita) em esferoidita
- (c) (Martensita + bainita + ferrita) em martensita revenida

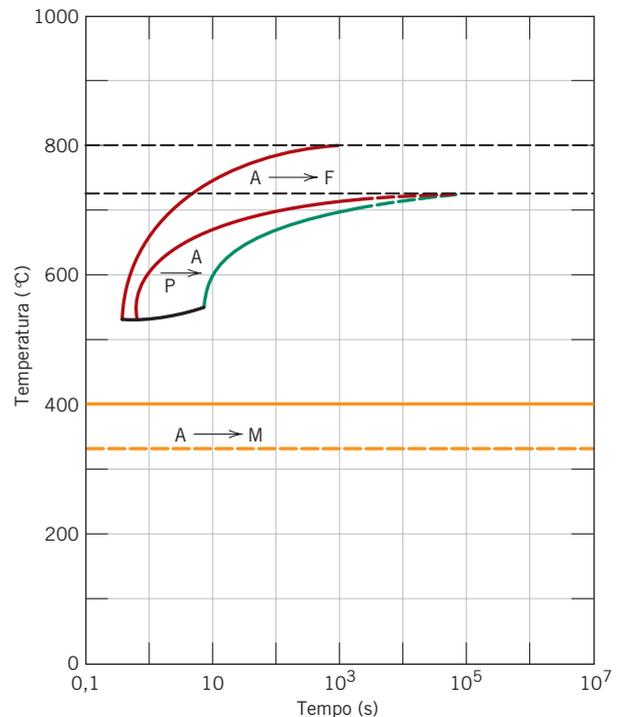


Figura 10.40 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono contendo 0,35 %p C.

10.30 Com base em considerações de difusão, explique por que a perlita fina se forma sob resfriamento moderado da austenita através da temperatura eutetoide, enquanto a perlita grossa é o produto sob taxas de resfriamento relativamente lentas.

Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono

Martensita Revenida

10.31 Explique sucintamente por que a perlita fina é mais dura e mais resistente que a perlita grossa, que, por sua vez, é mais dura e mais resistente que a esferoidita.

10.32 Cite duas razões pelas quais a martensita é tão dura e frágil.

10.33 Classifique as seguintes ligas ferro-carbono e suas microestruturas associadas em ordem decrescente de dureza:

- (a) 0,25 %p C com perlita grossa
- (b) 0,80 %p C com esferoidita
- (c) 0,25 %p C com esferoidita
- (d) 0,80 %p C com perlita fina

Justifique essa classificação.

10.34 Explique sucintamente por que a dureza da martensita revenida diminui com o tempo de revenido (sob uma temperatura constante) e com o aumento da temperatura (com um tempo de revenido constante).

10.35 Descreva sucintamente o procedimento de tratamento térmico mais simples que poderia ser usado para

converter um aço contendo 0,76 %p C de uma microestrutura na outra, como se segue:

- (a) Martensita em esferoidita
- (b) Esferoidita em martensita
- (c) Bainita em perlita
- (d) Perlita em bainita
- (e) Esferoidita em perlita
- (f) Perlita em esferoidita
- (g) Martensita revenida em martensita
- (h) Bainita em esferoidita

- 10.36** (a) Descreva sucintamente a diferença microestrutural entre a esferoidita e a martensita revenida.
 (b) Explique por que a martensita revenida é muito mais dura e resistente.
- 10.37** Estime as durezas Brinell e as ductilidades (%RA) para amostras de uma liga ferro-carbono com composição eutetoide que foram submetidas aos tratamentos térmicos descritos nos itens (a) a (h) do Problema 10.19.
- 10.38** Estime as durezas Brinell para amostras de uma liga ferro-carbono contendo 1,13 %p C que foram submetidas aos tratamentos térmicos descritos nos itens (a), (d) e (h) do Problema 10.21.
- 10.39** Determine os limites de resistência à tração e as ductilidades (%RA) aproximados para amostras de uma liga ferro-carbono eutetoide que sofreram os tratamentos térmicos descritos nos itens (a) a (d) do Problema 10.24.

Problema com Planilha Eletrônica

- 10.1PE** Para determinada transformação de fases, dados pelo menos dois valores das frações transformadas e seus tempos correspondentes, gere uma planilha que permitirá ao usuário determinar o seguinte:
- (a) os valores de n e k na equação de Avrami
 - (b) o tempo necessário para a transformação prosseguir até determinado grau de fração transformada
 - (c) a fração transformada depois de decorrido um tempo específico.

PROBLEMAS DE PROJETO

Diagramas de Transformações por Resfriamento Contínuo

Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono

- 10.P1** É possível produzir uma liga ferro-carbono com composição eutetoide que tenha uma dureza mínima de 200 HB e uma ductilidade mínima de 25 %RA? Se isso for possível, descreva o tratamento térmico por resfriamento contínuo a que a liga deveria ser submetida para conseguir essas propriedades. Se isso não for possível, explique por quê.
- 10.P2** Para um aço eutetoide, descreva tratamentos térmicos isotérmicos que seriam exigidos para produzir amostras com as seguintes combinações de limite de resistência à tração e ductilidade (%RA):
- (a) 900 MPa e 30 %RA
 - (b) 700 MPa e 25 %RA

10.P3 Para um aço eutetoide, descreva tratamentos térmicos isotérmicos que seriam exigidos para produzir amostras com as seguintes combinações de limite de resistência à tração e ductilidade (%RA):

- (a) 1800 MPa e 30 %RA
- (b) 1700 MPa e 45 %RA
- (c) 1400 MPa e 50 %RA

10.P4 Para um aço eutetoide, descreva tratamentos térmicos por resfriamento contínuo que seriam exigidos para produzir amostras com as seguintes combinações de dureza Brinell e ductilidade (%RA):

- (a) 680 HB e ~0 %RA
- (b) 260 HB e 20 %RA
- (c) 200 HB e 28 %RA
- (d) 160 HB e 67 %RA

10.P5 Verifique se é possível produzir uma liga ferro-carbono que tenha um limite de resistência à tração mínimo de 620 MPa (90.000 psi) e uma ductilidade mínima de 50 %RA. Se isso for possível, qual será sua composição e qual será sua microestrutura (as perlitas grossa e fina, e a esferoidita são alternativas)? Se isso não for possível, explique por quê.

10.P6 Deseja-se produzir uma liga ferro-carbono com uma dureza mínima de 200 HB e uma ductilidade mínima de 35 %RA. Essa liga é possível? Se isso for possível, qual será sua composição e qual será sua microestrutura (asperlitas grossa e fina e a esferoidita são alternativas)? Se isso não for possível, explique por quê.

Martensita Revenida

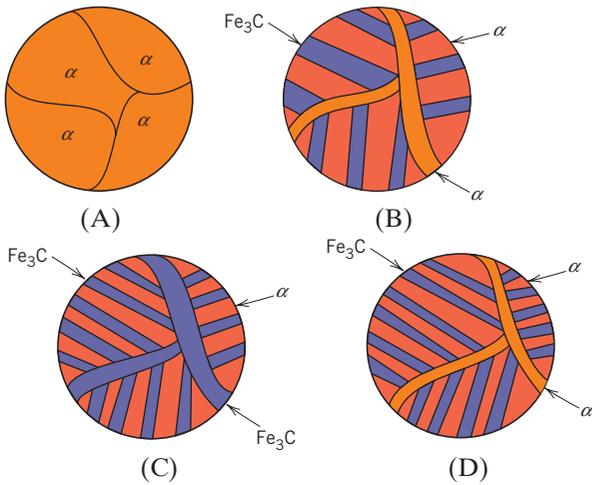
- 10.P7** (a) Para um aço 1080 que foi temperado em água, estime o tempo de revenido a 535°C (1000°F) para atingir uma dureza de 45 HRC.
 (b) Qual será o tempo de revenido a 425°C (800°F) necessário para atingir a mesma dureza?
- 10.P8** Um aço-liga (4340) deve ser usado em uma aplicação que exige um limite de resistência à tração mínimo de 1515 MPa (220.000 psi) e uma ductilidade mínima de 40 %RA. Uma têmpera em óleo, seguida por revenido, deve ser usada. Descreva sucintamente o tratamento térmico de revenido.
- 10.P9** Para uma liga de aço 4340, descreva tratamentos térmicos por resfriamento contínuo e revenido que seriam exigidos para produzir amostras que possuem as seguintes combinações das propriedades limite de escoamento/limite de resistência à tração e ductilidade:
- (a) Limite de resistência à tração de 1100 MPa, ductilidade de 50 %RA
 - (b) Limite de escoamento de 1200 MPa, ductilidade de 45 %RA
 - (c) Limite de resistência à tração de 1300 MPa, ductilidade de 45 %RA
- 10.P10** É possível produzir um aço 4340 temperado em óleo e revenido com limite de escoamento mínimo de 1240 MPa (180.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 50 %RA? Se isso for possível, descreva o tratamento térmico de revenido. Se isso não for possível, explique por quê.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

10.1FE Qual dos seguintes itens descreve a recristalização?

- (A) Dependente da difusão com uma mudança na composição das fases
- (B) Sem difusão
- (C) Dependente da difusão sem qualquer mudança na composição das fases
- (D) Todas as alternativas acima

10.2FE As microestruturas esquemáticas à temperatura ambiente para quatro ligas ferro-carbono são as seguintes. Classifique essas microestruturas (por letras) da mais dura para a mais mole (ordem decrescente de dureza).



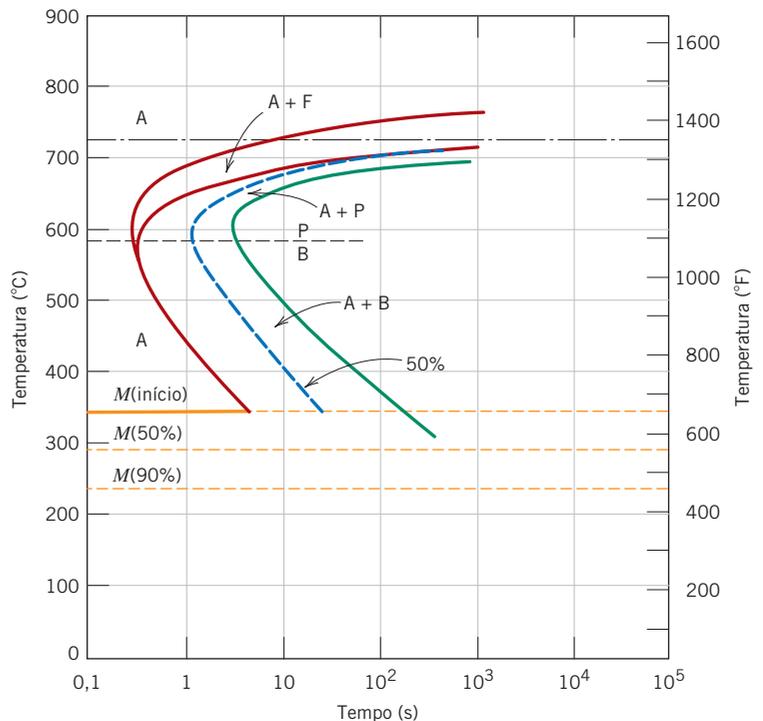
- (A) $A > B > C > D$
- (B) $C > D > B > A$
- (C) $A > B > D > C$
- (D) Nenhuma das alternativas acima

10.3FE Com base no diagrama de transformação isotérmica abaixo para uma liga ferro-carbono com 0,45 %p C, qual tratamento térmico poderia ser usado para converter isotermicamente uma microestrutura que consiste em ferrita proeutetoide e perlita fina em uma microestrutura composta por ferrita proeutetoide e martensita?

- (A) Austenitizar a amostra a aproximadamente 700°C, resfriar rapidamente até aproximadamente 675°C, manter nessa temperatura durante um a dois segundos, e então resfriar rapidamente (temperar) até a temperatura ambiente
- (B) Aquecer rapidamente a amostra até aproximadamente 675°C, manter nessa temperatura durante um a dois segundos, e então resfriar rapidamente (temperar) até a temperatura ambiente
- (C) Austenitizar a amostra a aproximadamente 775°C, resfriar rapidamente até aproximadamente 500°C, manter nessa temperatura durante um a dois segundos, e então resfriar rapidamente (temperar) até a temperatura ambiente
- (D) Austenitizar a amostra a aproximadamente 775°C, resfriar rapidamente até aproximadamente 675°C, manter nessa temperatura durante um a dois segundos, e então resfriar rapidamente (temperar) até a temperatura ambiente.

Diagrama de transformações isotérmicas para uma liga ferro-carbono contendo 0,45 %p C: A, austenita; B, bainita; F, ferrita proeutetoide; M, martensita; P, perlita.

(Adaptado de *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*, G. F. Vander Voort, Editor, 1991. Reimpresso com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



Capítulo 11 Aplicações e Processamento de Ligas Metálicas

© William D. Callister, Jr.



(a)

(a) A lata de alumínio para bebidas em vários estágios da sua produção. A lata é conformada a partir de uma única lâmina de uma liga de alumínio. As operações de produção incluem estiramento, conformação do domo, recorte de aparas, limpeza, decoração e conformação do pescoço e do flange.

(b) Um trabalhador inspecionando um rolo de lâmina de alumínio.

Daniel R. Patmore/© AP/Wide World Photos.



(b)

POR QUE ESTUDAR *Aplicações e Processamento de Ligas Metálicas?*

Com frequência, os engenheiros estão envolvidos em decisões que compreendem a seleção de materiais. Tais decisões exigem que esses profissionais tenham alguma familiaridade com as características gerais de uma ampla variedade de metais e suas ligas (assim como outros tipos de materiais). Além disso, é necessário o acesso a bases de dados contendo os valores das propriedades para um grande número de materiais.

Ocasionalmente, os procedimentos de fabricação e processamento afetam adversamente algumas das propriedades dos metais. Por exemplo, na Seção 10.8, observamos que alguns aços podem ficar fragilizados durante tratamentos térmicos de

revenido. Também, alguns aços inoxidáveis se tornam suscetíveis à corrosão intergranular (Seção 17.7) quando são aquecidos durante longos períodos dentro de uma faixa de temperaturas específica. Adicionalmente, como discutimos na Seção 11.6, as regiões adjacentes às juntas soldadas podem experimentar uma diminuição na sua resistência e tenacidade, como resultado de alterações microestruturais indesejáveis. É importante que os engenheiros se familiarizem com as possíveis consequências advindas dos procedimentos de processamento e fabricação, a fim de prevenir falhas não antecipadas dos materiais.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Citar quatro tipos diferentes de aços e, para cada tipo, citar as diferenças na composição química, nas propriedades que os distinguem, e aplicações típicas.
2. Citar os cinco tipos de ferro fundido e, para cada tipo, descrever sua microestrutura e observar suas características mecânicas gerais.
3. Citar sete tipos diferentes de ligas não ferrosas e, para cada uma, citar as características físicas e mecânicas que as distinguem. Listar pelo menos três aplicações típicas.
4. Citar e descrever quatro operações de conformação que são usadas para dar forma às ligas metálicas.
5. Citar e descrever cinco técnicas de fundição.
6. Enunciar os objetivos e descrever os procedimentos para os seguintes tratamentos térmicos: recozimento, recozimento para o alívio de tensões, normalização, recozimento pleno e recozimento de esferoidização.
7. Definir *temperabilidade*.
8. Gerar um perfil de dureza para uma amostra de aço cilíndrica que tenha sido austenitizada e temperada em seguida, dada a curva de temperabilidade para a liga específica, assim como as informações a respeito da taxa de têmpera em função do diâmetro da barra.
9. Usando um diagrama de fases, descrever e explicar os dois tratamentos térmicos utilizados para endurecer por precipitação uma liga metálica.
10. Construir um gráfico esquemático para a resistência (ou dureza) à temperatura ambiente em função do logaritmo do tempo para um tratamento térmico de precipitação à temperatura constante. Explicar a forma dessa curva em termos do mecanismo do endurecimento por precipitação.

11.1 INTRODUÇÃO

Com frequência, um problema relacionado a materiais consiste, realmente, na seleção de um material com a combinação correta de características para uma aplicação específica. Portanto, as pessoas que estão envolvidas no processo de tomada de decisões devem ter algum conhecimento das opções disponíveis. A primeira parte deste capítulo fornece uma visão geral resumida de algumas ligas comerciais e das suas propriedades gerais e limitações.

As decisões na seleção de materiais também são influenciadas pela facilidade pela qual as ligas metálicas podem ser conformadas ou fabricadas em componentes úteis. As propriedades das ligas são modificadas pelos processos de fabricação; além disso, modificações adicionais nas propriedades podem ser induzidas pelo emprego de tratamentos térmicos apropriados. Portanto, nas seções finais deste capítulo, consideramos os detalhes de alguns desses tratamentos, incluindo os procedimentos de recozimento, o tratamento térmico de aços, e o endurecimento por precipitação.

Tipos de Ligas Metálicas

As ligas metálicas, em virtude de sua composição, são agrupadas frequentemente em duas classes — ferrosas e não ferrosas. As ligas ferrosas são aquelas nas quais o ferro é o principal constituinte, e incluem os aços e os ferros fundidos. Essas ligas e suas características compõem os primeiros tópicos de discussão nesta seção. As ligas não ferrosas — todas as ligas que não são baseadas no ferro — são tratadas na sequência.

11.2 LIGAS FERROSAS

ligas ferrosas

Ligas ferrosas — aquelas em que o ferro é o constituinte principal — são produzidas em maior quantidade do que qualquer outro tipo de metal. Essas ligas são especialmente importantes como materiais de construção em engenharia. Seu amplo uso é o resultado de três fatores: (1) os compostos contendo ferro existem em quantidade abundante na crosta terrestre; (2) o ferro metálico e as ligas de aço podem ser produzidos usando técnicas de extração, beneficiamento, formação de ligas e fabricação relativamente econômicas; e (3) as ligas ferrosas são extremamente versáteis, no sentido de que podem ser fabricadas com uma ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas. A principal desvantagem de muitas ligas ferrosas é sua susceptibilidade à corrosão. Esta seção discute as composições, as microestruturas e as propriedades de diversas classes de aços e ferros fundidos. Um esquema de classificação taxonômica para as várias ligas ferrosas está apresentado na Figura 11.1.

Aços

Os aços são ligas de ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga; existem milhares de ligas com diferentes composições e/ou tratamentos térmicos. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que normalmente é inferior a 1,0 %p. Alguns dos aços mais comuns são classificados de acordo com a concentração de carbono: aços com baixo, médio, ou alto teor de carbono. Também existem subclasses dentro de cada grupo, de acordo com as concentrações de outros elementos de liga. Os **aços-carbono comuns** contêm apenas concentrações residuais de impurezas além do carbono, e um pouco de manganês. Nos **aços-liga**, mais elementos de liga são intencionalmente adicionados em concentrações específicas.

aço-carbono comum aço-liga

Aços com Baixo Teor de Carbono

De todos os diferentes tipos de aços, aqueles produzidos em maior quantidade se enquadram na classificação de baixo teor de carbono. Esses aços contêm geralmente menos de 0,25 %p C e não respondem a tratamentos térmicos para formar martensita; um aumento na resistência mecânica é conseguido por trabalho a frio. As microestruturas consistem nos constituintes ferrita e perlita.

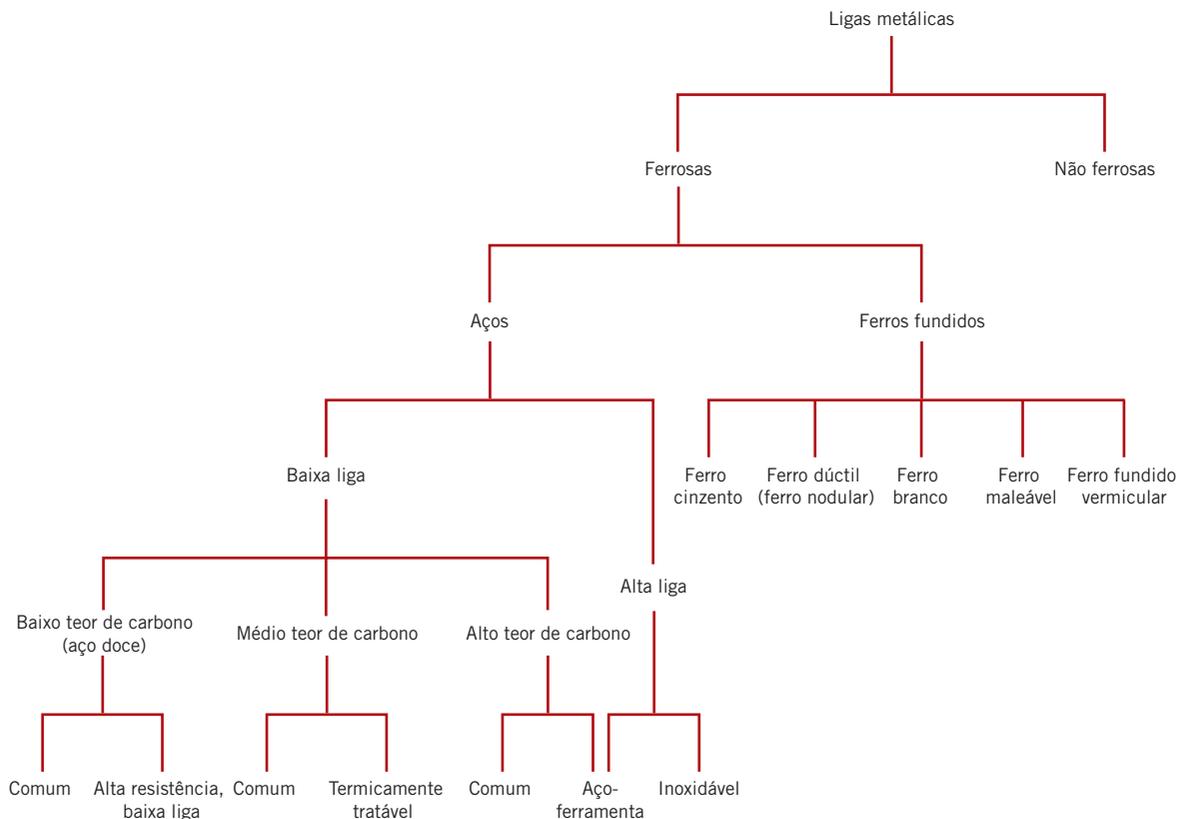


Figura 11.1 Esquema de classificação para as várias ligas ferrosas.

Consequentemente, essas ligas apresentam relativamente baixa dureza e baixa resistência, mas ductilidade e tenacidade excepcionais; adicionalmente, elas são usináveis, soldáveis e, entre todos os aços, sua produção é mais barata. Aplicações típicas incluem componentes das carcaças de automóveis, formas estruturais (por exemplo, vigas I, canaletas e cantoneiras) e chapas que são usadas em tubulações, edificações, pontes e latas estanhadas. As Tabelas 11.1a e 11.1b apresentam as composições químicas e as propriedades mecânicas de vários aços-carbono comuns com baixo teor de carbono. Em geral, eles têm um limite de escoamento de 275 MPa (40.000 psi), limites de resistência à tração entre 415 MPa e 550 MPa (60.000 psi e 80.000 psi) e uma ductilidade de 25% AL.

Tabela 11.1a

Composições Químicas de Quatro Aços-carbono Comuns com Baixo Teor de Carbono e de Três Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Especificação ^a		Composição (%p) ^b		
Número AISI/SAE ou ASTM	Número UNS	C	Mn	Outros
Aços-carbono Comuns com Baixo Teor de Carbono				
1010	G10100	0,10	0,45	
1020	G10200	0,20	0,45	
A36	K02600	0,29	1,00	0,20 Cu (mín)
A516 Classe 70	K02700	0,31	1,00	0,25 Si
Aços de Alta Resistência e Baixa Liga				
A440	K12810	0,28	1,35	0,30 Si (máx), 0,20 Cu (mín)
A633 Classe E	K12002	0,22	1,35	0,30 Si, 0,08 V, 0,02 N, 0,03 Nb
A656 Classe 1	K11804	0,18	1,60	0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N

^aOs códigos usados pelo Instituto Americano do Ferro e do Aço (AISI — American Iron and Steel Institute), pela Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE — Society of Automotive Engineers) e pela Sociedade Americana para Ensaio e Materiais (ASTM — American Society for Testing and Materials), assim como no Sistema de Numeração Uniforme (UNS — Uniform Numbering System) estão explicados no texto.

^bTambém, um máximo de 0,04 %p P; 0,05 %p S e 0,30 %p Si (a menos de outra indicação).

Fonte: Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes (Editor), 1978. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

Tabela 11.1b

Características Mecânicas de Materiais Laminados a Quente e Aplicações Típicas para Vários Aços-carbono Comuns com Baixo Teor de Carbono e Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Número AISI/SAE ou ASTM	Limite de Resistência à Tração	Limite de Escoamento	Ductilidade	Aplicações Típicas
	[MPa (ksi)]	[MPa (ksi)]	[%AL em 50 mm (2 in)]	
Aços-Carbono Comuns com Baixo Teor de Carbono				
1010	325 (47)	180 (26)	28	Painéis de automóveis, pregos e arames
1020	380 (55)	210 (30)	25	Tubos; aço estrutural e em chapas
A36	400 (58)	220 (32)	23	Estrutural (pontes e edificações)
A516 Classe 70	485 (70)	260 (38)	21	Vasos de pressão para baixas temperaturas
Aços de Alta Resistência e Baixa Liga				
A440	435 (63)	290 (42)	21	Estruturas que são aparafusadas ou rebitadas
A633 Classe E	520 (75)	380 (55)	23	Estruturas usadas em baixas temperaturas ambientes
A656 Classe 1	655 (95)	552 (80)	15	Chassis de caminhões e vagões de trem

**aços de alta
resistência e baixa
liga**

Outro grupo de ligas de baixo teor de carbono é o dos **aços de alta resistência e baixa liga** (ARBL ou HSLA — *high-strength, low-alloy*). Eles contêm outros elementos de liga, tais como cobre, vanádio, níquel e molibdênio, em concentrações combinadas que podem ser tão elevadas quanto 10 %p, e apresentam maiores resistências que os aços-carbono comuns com baixo teor de carbono. A maioria pode ter sua resistência mecânica aumentada por tratamento térmico, alcançando limites de resistência à tração superiores a 480 MPa (70.000 psi); adicionalmente, eles são dúcteis, conformáveis e usináveis. Vários desses aços estão listados nas Tabelas 11.1a e 11.1b. Sob atmosferas normais, os aços ARBL são mais resistentes à corrosão do que os aços-carbono comuns, os quais eles substituíram em muitas aplicações em que a resistência estrutural é crítica (por exemplo, em pontes, torres, colunas de sustentação em prédios altos e vasos de pressão).

Aços com Médio Teor de Carbono

Os aços com médio teor de carbono apresentam concentrações de carbono entre aproximadamente 0,25 e 0,60 %p. Para melhorar as propriedades mecânicas, essas ligas podem ser tratadas termicamente por meio de etapas que compreendem a austenitização, têmpera e revenido. Elas são utilizadas com maior frequência na condição revenida, com microestruturas de martensita revenida. Os aços com médio teor de carbono têm baixa temperabilidade (Seção 11.8) e podem ser termicamente tratados com sucesso apenas em seções muito finas e com taxas de resfriamento muito rápidas. Adições de cromo, níquel e molibdênio melhoram a capacidade dessas ligas de serem tratadas termicamente (Seção 11.8), dando origem a diversas combinações de resistência mecânica e ductilidade. Essas ligas, quando tratadas termicamente, são mecanicamente mais resistentes do que os aços com baixo teor de carbono, porém com o sacrifício da ductilidade e da tenacidade. Suas aplicações incluem rodas de trens e trilhos de ferrovias, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas e componentes estruturais de alta resistência que exigem uma combinação de alta resistência mecânica, resistência à abrasão, e tenacidade.

As composições de vários desses aços ligados com médio teor de carbono estão apresentadas na Tabela 11.2a. Alguns comentários mostram-se apropriados em relação aos códigos de especificação, que também estão incluídos na tabela. A Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE — Society of Automotive Engineers), o Instituto Americano do Ferro e do Aço (AISI — American Iron and Steel Institute), e a Sociedade Americana para Ensaio e Materiais (ASTM — American Society for Testing and Materials) são responsáveis pela classificação e pela especificação dos aços, assim como

Tabela 11.2a

Sistemas de Especificação AISI/SAE e UNS e Faixas de Composições para Aços-carbono Comuns e Vários Aços de Baixa Liga

Especificação AISI/SAE ^a	Especificação UNS	Faixas de Composição (%p dos Elementos de Liga em Adição ao C) ^b			
		Ni	Cr	Mo	Outros
10xx, Aço-carbono comum	G10xx0				
11xx, Fácil usinagem	G11xx0				0,08–0,33 S
12xx, Fácil usinagem	G12xx0				0,10–0,35 S, 0,04–0,12 P
13xx	G13xx0				1,60–1,90 Mn
40xx	G40xx0			0,20–0,30	
41xx	G41xx0		0,80–1,10	0,15–0,25	
43xx	G43xx0	1,65–2,00	0,40–0,90	0,20–0,30	
46xx	G46xx0	0,70–2,00		0,15–0,30	
48xx	G48xx0	3,25–3,75		0,20–0,30	
51xx	G51xx0		0,70–1,10		
61xx	G61xx0		0,50–1,10		0,10–0,15 V
86xx	G86xx0	0,40–0,70	0,40–0,60	0,15–0,25	
92xx	G92xx0				1,80–2,20 Si

^aA concentração de carbono, em porcentagem em peso vezes 100, é inserida em lugar de “xx” para cada aço específico.

^bExceto para as ligas 13xx, a concentração de manganês é menor que 1,00 %p.

Exceto para as ligas 12xx, a concentração de fósforo é menor que 0,35 %p.

Exceto para as ligas 11xx e 12xx, a concentração de enxofre é menor que 0,04 %p.

Exceto para as ligas 92xx, a concentração de silício varia entre 0,15 %p e 0,35 %p.

Tabela 11.2b Aplicações Típicas e Faixas de Propriedades Mecânicas para Aços-carbono Comuns e Aços-liga Temperados em Óleo e Revenidos

Número AISI	Número UNS	Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	Aplicações Típicas
<i>Aços-carbono Comuns</i>					
1040	G10400	605–780 (88–113)	430–585 (62–85)	33–19	Virabrequins, parafusos
1080a	G10800	800–1310 (116–190)	480–980 (70–142)	24–13	Talhadeiras, martelos
1095a	G10950	760–1280 (110–186)	510–830 (74–120)	26–10	Facas, lâminas de serras
<i>Aços-liga</i>					
4063	G40630	786–2380 (114–345)	710–1770 (103–257)	24–4	Molas, ferramentas manuais
4340	G43400	980–1960 (142–284)	895–1570 (130–228)	21–11	Buchas, tubulações em aeronaves
6150	G61500	815–2170 (118–315)	745–1860 (108–270)	22–7	Eixos, pistões, engrenagens

^aClassificados como aços com alto teor de carbono.

de outras ligas. A especificação da AISI/SAE para esses aços consiste em um número com quatro dígitos: os dois primeiros dígitos indicam o tipo da liga; os dois últimos dígitos dão a concentração de carbono. Para os aços-carbono comuns, os dois primeiros dígitos são 1 e 0; os aços-liga são designados por outras combinações dos dois dígitos iniciais (por exemplo, 13, 41, 43). O terceiro e o quarto dígitos representam a porcentagem em peso de carbono multiplicada por 100. Por exemplo, um aço 1060 é um aço-carbono comum que contém 0,60 %p C.

Um sistema de numeração unificado (UNS — Unified Numbering System) é usado para indexar de maneira uniforme tanto as ligas ferrosas quanto as não ferrosas. Cada número UNS consiste em um prefixo contendo uma única letra, seguido por um número com cinco dígitos. A letra indica a família de metais à qual uma liga pertence. A especificação UNS para essas ligas começa com a letra G, seguida pelo número AISI/SAE; o quinto dígito é um zero. A Tabela 11.2b contém as características mecânicas e as aplicações típicas de vários desses aços, os quais foram temperados e revenidos.

Aços com Alto Teor de Carbono

Os aços com alto teor de carbono normalmente apresentam teores de carbono entre 0,60 e 1,4 %p; são os mais duros e mais resistentes, porém menos dúcteis entre os aços-carbono. Eles são quase sempre empregados na condição temperada e revenida e, como tal, são especialmente resistentes ao desgaste, e capazes de manter a aresta de corte afiada. Os aços-ferramenta e para matrizes são ligas com alto teor de carbono, contendo geralmente cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio. Esses elementos de liga combinam-se com o carbono para formar carbeto, muito duros e resistentes ao desgaste (por exemplo, Cr_2C_6 , V_4C_3 e WC). Algumas composições de aços-ferramenta e suas aplicações estão listadas na Tabela 11.3. Esses aços são usados como ferramentas de corte e como matrizes para deformar e conformar materiais, assim como para a fabricação de facas, lâminas de corte, lâminas de serras, molas e arames de alta resistência.

Aços Inoxidáveis

aço inoxidável

Os **aços inoxidáveis** são altamente resistentes à corrosão (ferrugem) em diversos ambientes, especialmente na atmosfera ambiente. Seu elemento de liga predominante é o cromo; uma concentração de pelo menos 11 %p Cr é necessária. A resistência à corrosão também pode ser melhorada pela adição de níquel e molibdênio.

Com base na fase constituinte predominante em sua microestrutura, os aços inoxidáveis são divididos em três classes — martensíticos, ferríticos ou austeníticos. A Tabela 11.4 lista vários aços inoxidáveis, por classe, juntamente com a composição, as propriedades mecânicas típicas e as aplicações. Uma ampla variedade de propriedades mecânicas, combinadas com excelente resistência à corrosão, torna os aços inoxidáveis muito versáteis em termos de aplicações.

Tabela 11.3 Especificações, Composições e Aplicações para Seis Aços-Ferramenta

Número AISI	Número UNS	Composição (%p) ^a						Aplicações Típicas
		C	Cr	Ni	Mo	W	V	
M1	T11301	0,85	3,75	0,30 máx.	8,70	1,75	1,20	Brocas, serras; ferramentas de torno e plaina
A2	T30102	1,00	5,15	0,30 máx.	1,15	—	0,35	Punções, matrizes para gravação em relevo
D2	T30402	1,50	12	0,30 máx.	0,95	—	1,10 máx.	Cutelaria, matrizes de trefilação
O1	T31501	0,95	0,50	0,30 máx.	—	0,50	0,30 máx.	Lâminas de tesouras, ferramentas de corte
S1	T41901	0,50	1,40	0,30 máx.	0,50 máx.	2,25	0,25	Corta-tubos, brocas para concreto
W1	T72301	1,10	0,15 máx.	0,20 máx.	0,10 máx.	0,15 máx.	0,10 máx.	Ferramentas de ferreiro, ferramentas de marcenaria

^aO restante da composição é constituído por ferro. As concentrações de manganês variam entre 0,10 %p e 1,4 %p, dependendo da liga; as concentrações de silício estão entre 0,20 %p e 1,2 %p, dependendo da liga.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

Tabela 11.4 Especificações, Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Aços Inoxidáveis Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos e Endurecíveis por Precipitação

Número AISI	Número UNS	Composição (p%) ^a	Condição ^b	Propriedades Mecânicas			Aplicações Típicas
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	
Ferríticos							
409	S40900	0,08 C, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,50 Ni, 0,75 Ti	Recozido	380 (55)	205 (30)	20	Componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverizadores agrícolas
446	S44600	0,20 C, 25 Cr, 1,5 Mn	Recozido	515 (75)	275 (40)	20	Válvulas (para alta temperatura), moldes para vidro, câmaras de combustão
Austeníticos							
304	S30400	0,08 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	Recozido	515 (75)	205 (30)	40	Equipamentos para processamentos químicos e de alimentos, vasos criogênicos
316L	S31603	0,03 C, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	Recozido	485 (70)	170 (25)	40	Construções com solda
Martensíticos							
410	S41000	0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn	Recozido T & R	485 (70) 825 (120)	275 (40) 620 (90)	20 12	Canos de rifles, cutelaria, peças de motores de jatos
440A	S44002	0,70 C, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn	Recozido T & R	725 (105) 1790 (260)	415 (60) 1650 (240)	20 5	Cutelaria, mancais, instrumentos cirúrgicos
Endurecido por precipitação							
17-7PH	S17700	0,09 C, 17 Cr, 7 Ni, 1,0 Al, 1,0 Mn	Endurecível por precipitação	1450 (210)	1310 (190)	1–6	Molas, facas, vasos de pressão

^aO restante da composição é constituído por ferro.

^bT & R significa temperado e revenido.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

Os aços inoxidáveis martensíticos suportam serem tratados termicamente, de maneira que a martensita é o principal microconstituente. As adições de elementos de liga em concentrações significativas produzem mudanças drásticas no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Figura 9.24). Para os aços inoxidáveis austeníticos, o campo de fases da austenita (ou γ) é estendido até a temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis ferríticos são compostos pela fase ferrita α (CCC). Os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos são endurecidos e têm sua resistência aumentada por trabalho a frio, uma vez que não são tratáveis termicamente. Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais resistentes à corrosão, em razão de seus altos teores de cromo e também de adições de níquel, e são produzidos em maior quantidade. Tanto os aços inoxidáveis martensíticos quanto os ferríticos são magnéticos; os aços inoxidáveis austeníticos não o são.

Alguns aços inoxidáveis são empregados com frequência em temperaturas elevadas e em ambientes severos, uma vez que resistem à oxidação e mantêm sua integridade mecânica sob tais condições; o limite superior de temperatura em atmosferas oxidantes é de aproximadamente 1000°C (1800°F). Os equipamentos que empregam esses aços incluem turbinas a gás, caldeiras de vapor para altas temperaturas, fornos para tratamento térmico, aeronaves, mísseis e unidades geradoras de energia nuclear. Na Tabela 11.4 também está incluído um aço inoxidável de resistência ultra-alta [17-7PH (do inglês *precipitation hardening* — endurecível por precipitação)], o qual é, de modo anormal, mecanicamente resistente e resistente à corrosão. O aumento de resistência é obtido por tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação (Seção 11.9).



Verificação de Conceitos 11.1 Explique sucintamente por que os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos não são tratáveis termicamente. *Sugestão:* Você pode precisar consultar a primeira parte da Seção 11.3.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Ferros Fundidos

ferro fundido

Genericamente, os **ferros fundidos** são uma classe de ligas ferrosas que contêm teores de carbono acima de 2,14 %p; na prática, no entanto, a maioria dos ferros fundidos contêm entre 3,0 e 4,5 %p C, além de outros elementos de liga. Um reexame do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Figura 9.24) revela que as ligas nessa faixa de composição tornam-se completamente líquidas em temperaturas entre aproximadamente 1150°C e 1300°C (2100°F e 2350°F), o que é consideravelmente mais baixo do que para os aços. Assim, essas ligas são fundidas com facilidade, e são apropriadas para fundição. Além disso, alguns ferros fundidos são muito quebradiços para serem forjados, e a fundição é a técnica de fabricação mais conveniente.

A cementita (Fe_3C) é um composto metaestável, e, sob algumas circunstâncias, pode se dissociar ou decompor para formar ferrita α e grafita, de acordo com a reação



Decomposição do carbeto de ferro para formar ferrita α e grafita

Dessa forma, o verdadeiro diagrama de equilíbrio para o ferro e o carbono não é aquele apresentado na Figura 9.24, mas sim o que está mostrado na Figura 11.2. Os dois diagramas são virtualmente idênticos no lado rico em ferro (por exemplo, as temperaturas do eutético e do eutetoide para o sistema Fe- Fe_3C são de 1147°C e 727°C, respectivamente, em comparação com 1153°C e 740°C para o sistema Fe-C); entretanto, a Figura 11.2 se estende até 100 %p C; assim, a fase rica em carbono é a grafita, em vez da cementita com 6,7 %p C (Figura 9.24).

Essa tendência em formar grafita é regulada pela composição e pela taxa de resfriamento. A formação da grafita é promovida pela presença de silício em concentrações superiores a aproximadamente 1 %p. Além disso, taxas de resfriamento mais lentas durante a solidificação favorecem a grafitização (isto é, a formação de grafita). Para a maioria dos ferros fundidos, o carbono existe como grafita, e tanto a microestrutura quanto o comportamento mecânico dependem da composição e do tratamento térmico. Os tipos mais comuns de ferros fundidos são cinzento, nodular, branco, maleável e vermicular (grafita compacta).

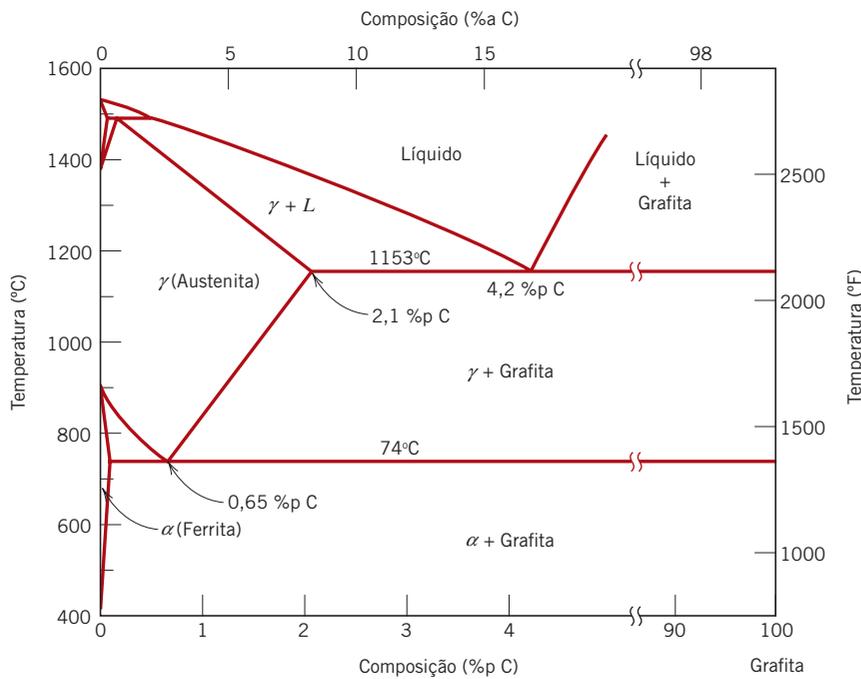


Figura 11.2 O verdadeiro diagrama de equilíbrio de fases ferro-carbono, com a grafita em lugar da cementita como uma fase estável.

[Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

ferro fundido cinzento

Ferro Cinzento

Os teores de carbono e de silício nos **ferros fundidos cinzentos** variam entre 2,5 %p e 4,0 %p e entre 1,0 %p e 3,0 %p, respectivamente. Para a maioria desses ferros fundidos, a grafita existe na forma de flocos [semelhantes aos flocos de milho (*corn flakes*)], que se encontram normalmente envolvidos por uma matriz de ferrita α ou de perlita; a microestrutura de um ferro cinzento típico está mostrada na Figura 11.3a. Por causa desses flocos de grafita, uma superfície fraturada assume uma aparência acinzentada — daí seu nome.

Mecanicamente, o ferro cinzento é comparativamente pouco resistente e frágil em tração, como consequência da sua microestrutura; as extremidades dos flocos de grafita são afiladas e pontiagudas, e podem servir como pontos de concentração de tensões quando uma tensão externa de tração é aplicada. A resistência e a ductilidade são muito maiores sob cargas de compressão. As propriedades mecânicas e as composições típicas de vários dos ferros fundidos cinzentos mais comuns estão listadas na Tabela 11.5. Os ferros fundidos cinzentos apresentam algumas características desejáveis, e são usados extensivamente. Eles são muito eficientes no amortecimento de energia vibracional; isso está representado na Figura 11.4, que compara as capacidades relativas de amortecimento para o aço e o ferro cinzento. As estruturas das bases de máquinas e equipamentos pesados que são expostas às vibrações são construídas, com frequência, com esse material. Adicionalmente, os ferros fundidos cinzentos exibem uma elevada resistência ao desgaste. Além disso, no seu estado fundido, eles têm alta fluidez na temperatura de fundição, o que permite a fundição de peças com formas complexas; e, ainda, a contração do fundido é baixa. Finalmente, e talvez o mais importante, os ferros fundidos cinzentos estão entre os materiais metálicos mais baratos que existem.

Podem ser produzidos ferros cinzentos com microestruturas diferentes da mostrada na Figura 11.3a, mediante o ajuste da composição e/ou usando um tratamento térmico apropriado. Por exemplo, a redução do teor de silício ou o aumento da taxa de resfriamento pode prevenir a dissociação completa da cementita para formar grafita (Equação 11.1). Sob essas circunstâncias, a microestrutura consiste em flocos de grafita em uma matriz de perlita. A Figura 11.5 compara esquematicamente as várias microestruturas do ferro fundido que são obtidas pela variação da composição e do tratamento térmico.

Ferro Dúctil (ou Nodular)

A adição de uma pequena quantidade de magnésio e/ou cério ao ferro cinzento antes da fundição produz uma microestrutura e um conjunto de propriedades mecânicas bastante diferentes. A grafita ainda se forma, porém em nódulos, ou partículas com formato esférico, em vez de flocos. A liga resultante é chamada de **ferro nodular** ou **ferro dúctil**, e uma microestrutura típica dessa liga está mostrada na Figura 11.3b. A fase matriz que envolve essas partículas é perlita ou ferrita,

ferro dúctil (nodular)

Figura 11.3

Micrografias ópticas de vários ferros fundidos. (a) Ferro fundido cinzento: os flocos escuros de grafita estão envolvidos por uma matriz de ferrita α . Ampliação de 500 \times . (b) Ferro nodular (dúctil): os nódulos escuros de grafita estão envolvidos por uma matriz de ferrita α . Ampliação de 200 \times . (c) Ferro branco: as regiões claras de cementita estão envolvidas por dendritas de perlita, a qual possui a estrutura em lamelas de ferrita-cementita. Ampliação de 400 \times . (d) Ferro maleável: rosetas escuras de grafita (o termo mais apropriado aqui é **maleabilização** já que a obtenção de ferro fundido maleável da micrografia requer tratamento térmico de aprox. 120 horas em patamares de temperatura entre 950 e 650 $^{\circ}$ C) em uma matriz de ferrita α . Ampliação de 150 \times . (e) Ferro fundido vermicular: partículas escuras de grafita com forma semelhante à de “vermes” estão envolvidas em uma matriz de ferrita α . Ampliação de 100 \times . [As figuras (a) e (b) são cortesia de C. H. Brady e L. C. Smith, National Bureau of Standards, Washington, DC (atualmente, o National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD). A figura (c) é cortesia da Amcast Industrial Corporation. A figura (d) foi reimpressa com permissão da Iron Castings Society, Des Plaines, IL. A figura (e) é cortesia da SinterCast, Ltd.]

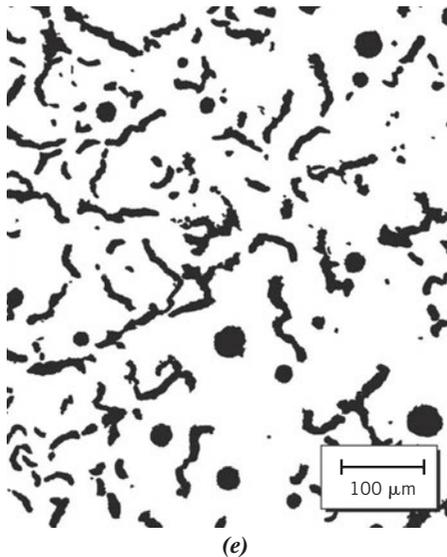
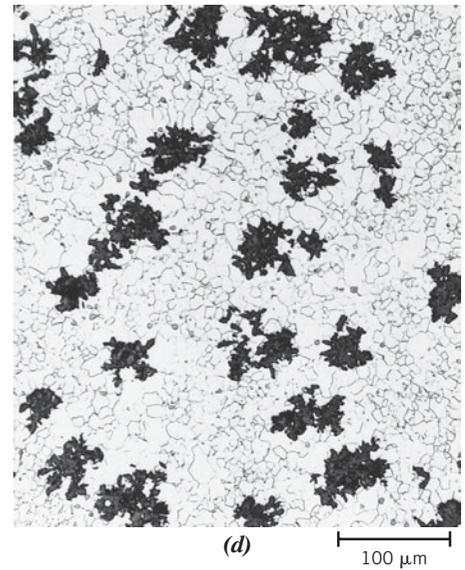
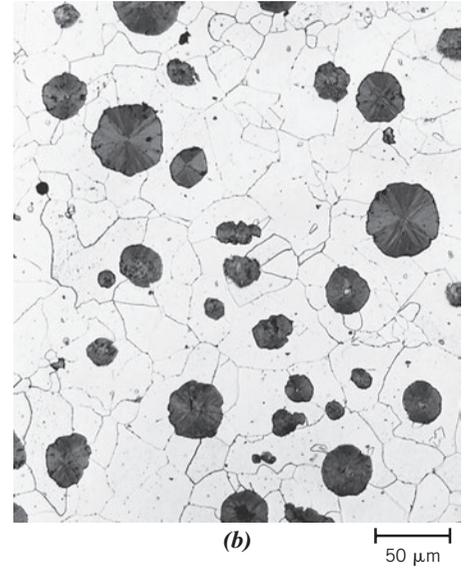


Tabela 11.5 Especificações, Propriedades Mecânicas Mínimas, Composições Aproximadas e Aplicações Típicas para Vários Ferros Fundidos Cinzentos, Nodulares, Maleáveis e Vermiculares

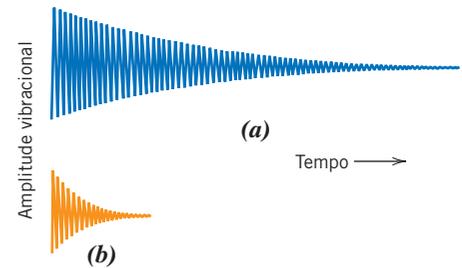
Classe	Número UNS	Composição (%op) ^a	Estrutura da Matriz	Propriedades Mecânicas			Aplicações Típicas
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksf)]	Limite de Escoamento [MPa (ksf)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	
Ferro Cinzento							
SAE G1800	F10004	3,40–3,7 C, 2,55 Si, 0,7 Mn	Ferrita + perlita	124 (18)	—	—	Fundidos diversos de ferro de baixa dureza para os quais a resistência não é uma das principais considerações
SAE G2500	F10005	3,2–3,5 C, 2,20 Si, 0,8 Mn	Ferrita + perlita	173 (25)	—	—	Blocos pequenos para cilindros, cabeçotes de cilindros, pistões, placas de embreagem, caixas de transmissão
SAE G4000	F10008	3,0–3,3 C, 2,0 Si, 0,8 Mn	Perlita	276 (40)	—	—	Fundições de motores a diesel, revestimentos, cilindros e pistões
Ferro Dúctil (Nodular)							
ASTM A536 60–40–18	F32800	3,5–3,8 C, 2,0–2,8 Si, 0,05 Mg, <0,20 Ni, <0,10 Mo	Ferrita	414 (60)	276 (40)	18	Peças que suportam pressões, tais como os corpos de válvulas e bombas
100–70–03	F34800		Perlita	689 (100)	483 (70)	3	Engrenagens e componentes de máquinas de alta resistência
120–90–02	F36200		Martensita revenida	827 (120)	621 (90)	2	Pinhões, engrenagens, cilindros, peças com movimentos deslizantes
Ferro Maleável							
32510	F22200	2,3–2,7 C, 1,0–1,75 Si, <0,55 Mn	Ferrita	345 (50)	224 (32)	10	Serviços gerais em engenharia sob temperaturas normais e elevadas
45006	F23131	2,4–2,7 C, 1,25–1,55 Si, <0,55 Mn	Ferrita + perlita	448 (65)	310 (45)	6	
Ferro Fundido Vermicular							
ASTM A842 Classe 250	—	3,1–4,0 C, 1,7–3,0 Si, 0,015–0,035 Mg, 0,06–0,13 Ti	Ferrita	250 (36)	175 (25)	3	Blocos de motores a diesel, distribuidores de exaustão, discos de freio para trens de alta velocidade
Classe 450	—		Perlita	450 (65)	315 (46)	1	

^aO restante da composição é constituído por ferro.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook, Vol. 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpressa com permissão da ASM International, Materials Park, OH.

Figura 11.4 Comparação entre as capacidades relativas de amortecimento às vibrações (a) do aço e (b) do ferro fundido cinzento.

(De *Metals Engineering Quarterly*, fevereiro de 1961. Copyright © 1961. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)



dependendo do tratamento térmico (Figura 11.5); normalmente é perlita em uma peça fundida. Entretanto, um tratamento térmico realizado durante várias horas em aproximadamente 700°C (1300°F) produzirá uma matriz de ferrita, como a da micrografia. Os fundidos são mais resistentes e muito mais dúcteis que o ferro cinzento, como mostra a comparação das suas propriedades mecânicas na Tabela 11.5. De fato, o ferro dúctil possui características mecânicas que se aproximam das do aço. Por exemplo, os ferros dúcteis ferríticos têm limites de resistência à tração variando entre 380 MPa e 480 MPa (55.000 psi e 70.000 psi) e ductilidades (na forma de alongamento percentual) entre 10% e 20%. As aplicações típicas para esse material incluem válvulas, corpos de bombas, virabrequins, engrenagens, e outros componentes automotivos e de máquinas.

Ferro Branco e Ferro Maleável

Para os ferros fundidos com baixo teor de silício (que contêm menos de 1,0 %p Si) e para taxas de resfriamento rápidas, a maioria do carbono existe como cementita, em vez de grafita, como indicado na Figura 11.5. A superfície de fratura dessa liga tem uma aparência clara; dessa forma, ela é denominada **ferro fundido branco**. Uma micrografia óptica mostrando a microestrutura do ferro branco está apresentada na Figura 11.3c. Seções grossas podem apresentar apenas uma camada superficial de ferro branco, a qual foi “resfriada mais rapidamente” durante o processo de fundição; o ferro cinzento se forma nas regiões do interior, que se resfriam mais lentamente. Como consequência da presença de grande quantidade da fase cementita, o ferro branco é extremamente duro, mas também muito frágil, a ponto de sua usinagem ser virtualmente impossível. Seu uso está limitado a aplicações que necessitam de uma superfície muito dura e resistente à abrasão, sem um elevado grau de ductilidade — por exemplo, como os cilindros de laminação em laminadores. Em geral, o ferro branco é usado como um intermediário na produção de outro tipo de ferro fundido, o **ferro maleável**.

O aquecimento do ferro branco em temperaturas entre 800°C e 900°C (1470°C e 1650°F) por um período de tempo prolongado e em uma atmosfera neutra (para prevenir a oxidação) causa uma decomposição da cementita, formando grafita, que existe na forma de aglomerados ou rosetas envolvidas por uma matriz de ferrita ou perlita, dependendo da taxa de resfriamento, como indicado na Figura 11.5. Uma micrografia de um ferro maleável ferrítico está apresentada na Figura 11.3d. A microestrutura é semelhante à do ferro nodular (Figura 11.3b), o que é responsável por uma resistência relativamente elevada e uma ductilidade ou maleabilidade considerável. Algumas características mecânicas típicas também estão listadas na Tabela 11.5. Aplicações representativas incluem barras de ligação, engrenagens de transmissão e cárteres do diferencial para a indústria automotiva, e também flanges, conexões de tubulações e peças de válvulas para serviços marítimos, em ferrovias e em outros serviços pesados.

Os ferros fundidos cinzento e dúctil são produzidos em quantidades aproximadamente iguais; entretanto, os ferros fundidos brancos e maleáveis são produzidos em quantidades menores.



Verificação de Conceitos 11.2 É possível produzir ferros fundidos que consistem em uma matriz de martensita na qual a grafita se encontra na forma de flocos, nódulos ou rosetas. Descreva sucintamente o tratamento necessário para produzir cada uma dessas três microestruturas.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Ferro Fundido Vermicular

Uma adição relativamente recente à família dos ferros fundidos é o **ferro fundido vermicular** (abreviado *CGI* — *compacted graphite iron*). Como ocorre com os ferros cinzento, dúctil e maleável, o carbono existe como grafita, cuja formação é promovida pela presença de silício. O teor de silício

**ferro fundido
vermicular**

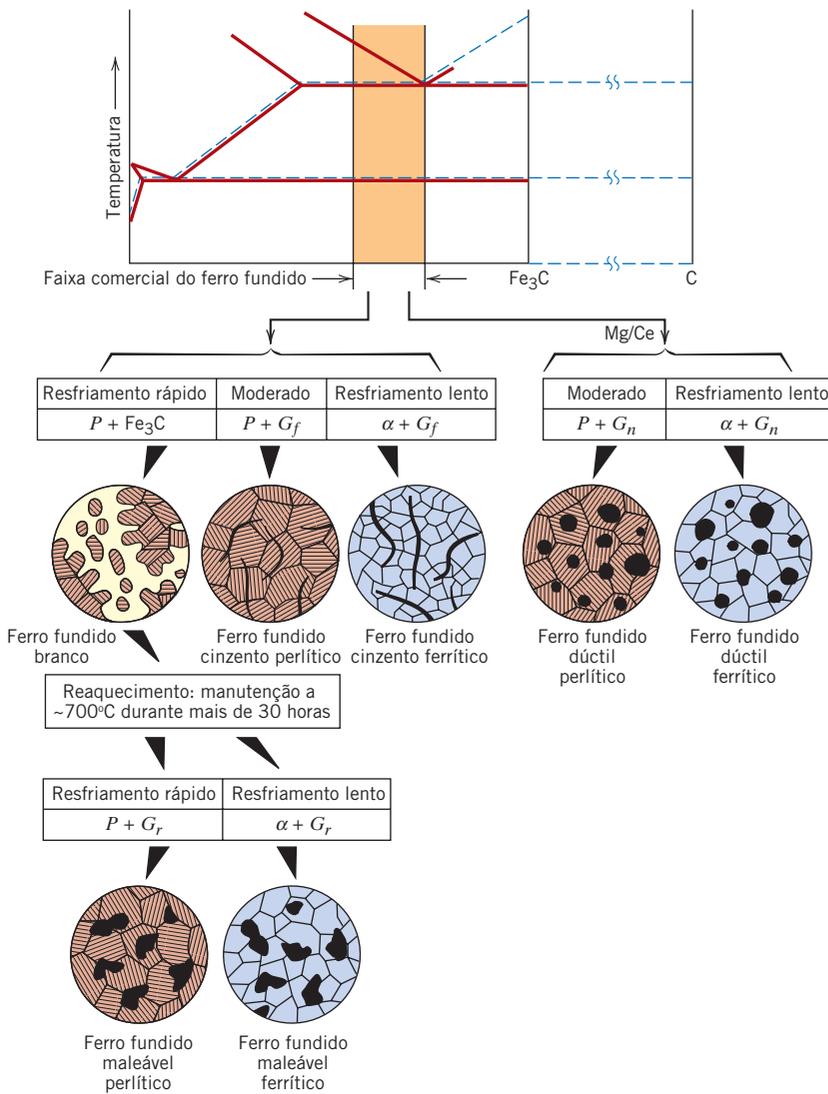


Figura 11.5 Faixas de composição para os ferros fundidos comerciais, a partir do diagrama de fases ferro-carbono. Também estão mostradas as microestruturas esquemáticas resultantes de diversos tratamentos térmicos. G_f , grafita em flocos; G_r , grafita em rosetas; G_n , grafita em nódulos; P , perlita; α , ferrita. (Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 195. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, Nova York.)

varia entre 1,7 %p e 3,0 %p, enquanto a concentração de carbono está normalmente entre 3,1 %p e 4,0 %p. Dois materiais CGI estão incluídos na Tabela 11.5.

Microestruturalmente, a grafita nas ligas CGI tem forma semelhante a um verme (ou vermicular); uma microestrutura CGI típica está mostrada na micrografia óptica da Figura 11.3e. Em certo sentido, essa microestrutura é intermediária entre as do ferro cinzento (Figura 11.3a) e o ferro dúctil (nodular) (Figura 11.3b), e, de fato, uma parte da grafita (menos de 20%) pode estar na forma de nódulos. Entretanto, as arestas vivas (características dos flocos de grafita) devem ser evitadas; a presença dessa característica leva a uma redução na resistência à fratura e na resistência à fadiga do material. Magnésio e/ou cério também é adicionado, mas as concentrações são mais baixas que no ferro dúctil. As reações químicas nos CGIs são mais complexas que nos outros tipos de ferro fundido; as composições de magnésio, cério e outros aditivos devem ser controladas para produzir uma microestrutura que consista em partículas de grafita com forma vermicular, ao mesmo tempo em que se limita o grau de nodularidade da grafita e se previne a formação de flocos de grafita. Adicionalmente, dependendo do tratamento térmico, a fase matriz será perlita e/ou ferrita.

Como ocorre com outros tipos de ferros fundidos, as propriedades mecânicas dos CGIs estão relacionadas à microestrutura: à forma das partículas de grafita, assim como à fase/microconstituente da matriz. Um aumento no grau de nodularidade das partículas de grafita leva a melhorias na resistência e também na ductilidade. Além disso, os CGIs com matrizes ferríticas apresentam menores resistências e maiores ductilidades que aqueles com matrizes perlíticas. Os limites de resistência à tração e de escoamento para os ferros fundidos vermiculares são comparáveis aos valores dos ferros dúcteis e maleáveis, e são maiores que os observados para os ferros cinzentos de maior resistência (Tabela 11.5).

Além disso, as ductilidades dos CGIs são intermediárias entre os valores para os ferros cinzento e dúctil; também, os módulos de elasticidade variam entre 140 GPa e 165 GPa (20×10^6 psi e 24×10^6 psi).

Em comparação aos outros tipos de ferro fundido, as características desejáveis dos CGIs incluem o seguinte:

- Maior condutividade térmica
- Melhor resistência a choques térmicos (ou seja, a fratura que resulta de mudanças rápidas na temperatura)
- Menor oxidação em temperaturas elevadas

Os ferros fundidos vermiculares estão sendo empregados atualmente em diversas aplicações importantes, incluindo blocos de motores diesel, distribuidores de exaustão, carcaças de caixas de engrenagens, discos de freio para trens de alta velocidade, e volantes de motores.

11.3 LIGAS NÃO FERROSAS

O aço e outras ligas ferrosas são consumidos em quantidade extraordinariamente grande, por terem uma enorme variedade de propriedades mecânicas, por serem fabricados com relativa facilidade e serem produzidos de forma econômica. Entretanto, eles possuem algumas limitações características, principalmente (1) massa específica relativamente elevada, (2) condutividade elétrica comparativamente baixa, e (3) suscetibilidade inerente à corrosão em alguns ambientes comuns. Assim, para muitas aplicações, é vantajoso ou até mesmo necessário usar outras ligas com combinações de propriedades mais adequadas. Os sistemas de ligas são classificados ou de acordo com seu metal básico, ou de acordo com alguma característica específica que seja compartilhada por um grupo de ligas. Esta seção discute os seguintes sistemas metálicos e de ligas: ligas de cobre, alumínio, magnésio e titânio; os metais refratários; as superligas; os metais nobres e ligas diversas, incluindo aquelas com níquel, chumbo, estanho, zircônio e zinco como metais básicos. A Figura 11.6 representa um esquema de classificação para as ligas não ferrosas discutidas nesta seção.

Ocasionalmente, é feita uma distinção entre as ligas fundidas e as ligas forjadas. As ligas que são tão frágeis, que modelar ou conformar por meio de uma deformação apreciável não é possível, são, normalmente, fundidas; essas ligas são classificadas como *ligas fundidas*. Por outro lado, aquelas suscetíveis a uma deformação mecânica são denominadas **ligas forjadas**.

liga forjada

Adicionalmente, a tratabilidade térmica de um sistema de ligas é mencionada com frequência. O termo “termicamente tratável” designa uma liga cuja resistência mecânica é aumentada por endurecimento por precipitação (Seção 11.9) ou por uma transformação martensítica (normalmente o primeiro processo); ambos envolvem procedimentos específicos de tratamento térmico.

Cobre e Suas Ligas

O cobre e as ligas à base de cobre, que apresentam uma combinação desejável de propriedades físicas, têm sido utilizados em uma grande variedade de aplicações desde a antiguidade. O cobre sem elementos de liga é tão macio e dúctil que é muito difícil de ser usinado; além disso, ele tem

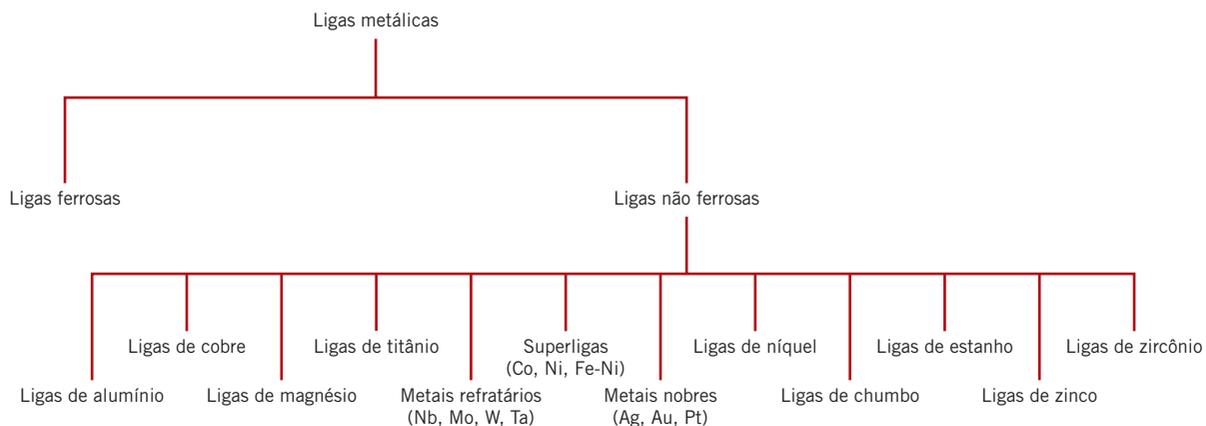


Figura 11.6 Esquema de classificação para as várias ligas não ferrosas.

capacidade quase ilimitada de ser trabalhado a frio. Adicionalmente, ele é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes, que incluem a atmosfera ambiente, a água do mar e alguns produtos químicos industriais. As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do cobre podem ser melhoradas pela formação de ligas. A maioria das ligas de cobre não pode ser endurecida ou ter sua resistência aumentada por procedimentos de tratamento térmico; conseqüentemente, o trabalho a frio e/ou a formação de ligas por solução sólida devem ser utilizados para melhorar essas propriedades mecânicas.

latão

As ligas de cobre mais comuns são os **latões**, em que o zinco, como uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Como pode ser observado no diagrama de fases cobre-zinco (Figura 9.19), a fase α é estável para concentrações de até aproximadamente 35 %p Zn. Essa fase tem estrutura cristalina CFC, e os latões α são relativamente macios, dúcteis e facilmente trabalhados a frio. Os latões com maior teor de zinco contêm tanto a fase α quanto a fase β na temperatura ambiente. A fase β apresenta estrutura cristalina CCC ordenada e é mais dura e mais resistente que a fase α ; conseqüentemente, as ligas $\alpha + \beta$ são, em geral, trabalhadas a quente.

Alguns dos tipos de latão comuns são o latão amarelo, o latão naval, o latão para cartuchos, o metal muntz e o metal de douradura. As composições, propriedades e aplicações típicas de várias dessas ligas estão listadas na Tabela 11.6. Alguns dos usos comuns para os latões incluem bijuterias, cartuchos de munição, radiadores automotivos, instrumentos musicais, placas de componentes eletrônicos, e moedas.

Tabela 11.6 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Oito Ligas de Cobre

Nome da Liga	Número UNS	Composição (%p) ^a	Condição	Propriedades Mecânicas			Aplicações Típicas
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	
<i>Ligas Forjadas</i>							
Cobre eletrolítico tenaz	C11000	0,04 O	Recozido	220 (32)	69 (10)	45	Fios elétricos, rebites, telas para filtração, gaxetas, painéis, pregos, coberturas para telhados
Cobre-berílio	C17200	1,9 Be, 0,20 Co	Endurecido por precipitação	1140–1310 (165–190)	965–1205 (140–175)	4–10	Molas, foles, percussores, buchas, válvulas, diafragmas
Latão para cartuchos	C26000	30 Zn	Recozido Trabalhado a frio (dureza H04)	300 (44) 525 (76)	75 (11) 435 (63)	68 8	Núcleos de radiadores automotivos, componentes de munições, bocais de luminárias e de lanternas, placas contra recuos
Bronze fosforoso, 5% A	C51000	5 Sn, 0,2 P	Recozido Trabalhado a frio (dureza H04)	325 (47) 560 (81)	130 (19) 515 (75)	64 10	Foles, discos de embreagem, diafragmas, grampos de fusíveis, molas, eletrodos de solda
Cobre-níquel, 30%	C71500	30 Ni	Recozido Trabalhado a frio (dureza H02)	380 (55) 515 (75)	125 (18) 485 (70)	36 15	Componentes de condensadores e trocadores de calor, tubulações para água salgada
<i>Ligas Fundidas</i>							
Latão amarelo com chumbo	C85400	29 Zn, 3 Pb, 1 Sn	Bruto de fundição	234 (34)	83 (12)	35	Peças de mobília, conexões de radiadores, acessórios de iluminação, grampos de bateria
Bronze ao estanho	C90500	10 Sn, 2 Zn	Bruto de fundição	310 (45)	152 (22)	25	Mancais, buchas, anéis de pistões, conexões para vapor, engrenagens
Bronze ao alumínio	C95400	4 Fe, 11 Al	Bruto de fundição	586 (85)	241 (35)	18	Mancais, engrenagens, roscas sem-fim, buchas, sedes e proteções de válvulas, ganchos de decapagem

^aO restante da composição é constituído por cobre.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

bronze

Os **bronzes** são ligas de cobre e vários outros elementos, incluindo estanho, alumínio, silício e níquel. Essas ligas são relativamente mais resistentes que os latões, mas ainda assim têm alto grau de resistência à corrosão. A Tabela 11.6 apresenta várias ligas de bronze, suas composições, propriedades e aplicações. Em geral, elas são utilizadas quando, além de resistência à corrosão, é preciso também haver boas propriedades de tração.

As ligas de cobre tratáveis termicamente mais comuns são as cobre-berílio. Elas têm excelente combinação de propriedades: limites de resistência à tração tão altos quanto 1400 MPa (200.000 psi), excelentes propriedades elétricas e de resistência à corrosão, e resistência à abrasão quando lubrificadas de maneira apropriada; elas podem ser fundidas, trabalhadas a quente ou a frio. Resistências mecânicas elevadas são obtidas por tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação (Seção 11.9). Essas ligas são caras por causa das adições de berílio, que variam entre 1,0 %p e 2,5 %p. Suas aplicações incluem os mancais e as buchas dos trens de pouso de aeronaves a jato, molas e instrumentos cirúrgicos e dentários. Uma dessas ligas (C17200) está incluída na Tabela 11.6.



Verificação de Conceitos 11.3 Qual é a diferença principal entre o latão e o bronze?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Alumínio e Suas Ligas

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma massa específica relativamente baixa ($2,7 \text{ g/cm}^3$, em comparação com $7,9 \text{ g/cm}^3$ para o aço), condutividades elétrica e térmica elevadas, e resistência à corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Muitas dessas ligas são conformadas com facilidade, em virtude de sua elevada ductilidade; isso fica evidenciado nas finas folhas de papel-alumínio nas quais o material relativamente puro pode ser laminado. Uma vez que o alumínio tem estrutura cristalina FCC, sua ductilidade é mantida, mesmo em temperaturas muito baixas. A principal limitação do alumínio é sua baixa temperatura de fusão [660°C (1220°F)], o que restringe a temperatura máxima na qual ele pode ser utilizado.

A resistência mecânica do alumínio pode ser aumentada por trabalho a frio e pela formação de ligas; entretanto, ambos os processos tendem a diminuir a resistência à corrosão. Os principais elementos de liga incluem cobre, magnésio, silício, manganês e zinco. As ligas que não são tratáveis termicamente consistem em uma única fase, e um aumento na resistência é obtido por endurecimento por solução sólida ou encruamento. Outras ligas tornam-se termicamente tratáveis (capazes de serem endurecidas por precipitação) como resultado da adição de elementos de ligas. Em várias dessas ligas, o endurecimento por precipitação é causado pela precipitação de dois elementos, diferentes do alumínio, que formam um composto intermetálico, tal como o MgZn_2 .

Em geral, as ligas de alumínio são classificadas como fundidas ou forjadas. As composições, de acordo com a Aluminum Association, para ambos os tipos são especificadas por um número com quatro dígitos, que indica as principais impurezas presentes e, em alguns casos, o nível de pureza. Para as ligas fundidas, um ponto decimal é posicionado entre os dois últimos dígitos. Após esses dígitos, existe um hífen e a **especificação de tratamento** básico — uma letra e, às vezes, um número com um a três dígitos, que indica o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual a liga foi submetida. Por exemplo, F, H e O representam, respectivamente, os estados de fabricado, encruado e recozido. A Tabela 11.7 apresenta o esquema de designação de revenido para ligas de alumínio. Além disso, as composições, propriedades e aplicações de diversas ligas forjadas e fundidas estão incluídas na Tabela 11.8. Algumas das aplicações mais comuns das ligas de alumínio incluem peças estruturais de aeronaves, latas de bebidas, carrocerias de ônibus e peças automotivas (blocos de motores, pistões e distribuidores).

Recentemente, tem sido dada atenção às ligas de alumínio e de outros metais de baixa massa específica (por exemplo, Mg e Ti) como materiais de engenharia para a área de transportes, visando à redução no consumo de combustíveis. Uma característica importante desses materiais é a **resistência mecânica específica**, quantificada como a razão entre o limite de resistência à tração e a gravidade específica. Embora uma liga de um desses metais possa ter um limite de resistência à tração inferior

especificação de tratamento

resistência mecânica específica

Tabela 11.7 Esquema de Especificação de Tratamento para Ligas de Alumínio

Especificação	Descrição
Revenidos Básicos	
F	Como fabricado — por fundição ou trabalho a frio
O	Recozido — revenido de mais baixa resistência (apenas produtos forjados)
H	Encruado (apenas produtos forjados)
W	Tratado termicamente por solução — usado somente em produtos que endurecem por precipitação naturalmente à temperatura ambiente ao longo de períodos de meses ou anos
T	Tratado termicamente por solução — usado somente em produtos cuja resistência estabiliza dentro de algumas semanas — seguido por um ou mais dígitos
Revenidos de Encruamento^a	
H1	Apenas encruado
H2	Encruado e então parcialmente recozido
H3	Encruado e então estabilizado
Revenidos de Tratamento Térmico^b	
T1	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido naturalmente
T2	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente
T3	Tratado termicamente por solução, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente
T4	Tratado termicamente por solução e envelhecido naturalmente
T5	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido artificialmente
T6	Tratado termicamente por solução e envelhecido artificialmente
T7	Tratado termicamente por solução e superenvelhecido ou estabilizado
T8	Tratado termicamente por solução, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente
T9	Tratado termicamente por solução, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio
T10	Resfriado a partir de um processo de conformação em temperatura elevada, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente

^aPodem ser acrescentados dois dígitos adicionais para representar o grau de encruamento.

^bSão usados dígitos adicionais (o primeiro dos quais não pode ser zero) para representar variações desses 10 revenidos.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH, 44073.

àquele de um material mais denso (tal como o aço), em uma base de peso, ela será capaz de suportar uma carga superior.

Uma geração de novas ligas alumínio-lítio foi recentemente desenvolvida para uso pelas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Esses materiais têm massas específicas relativamente baixas (entre aproximadamente 2,5 g/cm³ e 2,6 g/cm³), módulos de elasticidade específicos elevados (razões entre o módulo de elasticidade e a gravidade específica), e excelentes propriedades de fadiga e de tenacidade à fratura a baixas temperaturas. Adicionalmente, algumas dessas ligas podem ser endurecidas por precipitação. Entretanto, esses materiais são de fabricação mais cara do que as ligas de alumínio convencionais, uma vez que requerem técnicas de processamento especiais, como consequência da reatividade química do lítio.



Verificação de Conceitos 11.4 Explique por que, sob certas circunstâncias, não é aconselhável soldar uma estrutura fabricada com a liga de alumínio 3003. *Sugestão:* Você pode querer consultar a Seção 7.12.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Tabela 11.8 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Várias Ligas Comuns de Alumínio

Número da Associação do Alumínio	Número UNS	Composição (%p) ^a	Condição (Especificação do Revenido)	Propriedades Mecânicas		Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	Aplicações/ Características Típicas
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]		
Ligas Forjadas, Não Tratáveis Termicamente							
1100	A91100	0,12 Cu	Recozida (O)	90 (13)	35 (5)	35–45	Equipamentos para o manuseio e armazenamento de alimentos e produtos químicos, trocadores de calor, refletores de luz
3003	A93003	0,12 Cu, 1,2 Mn, 0,1 Zn	Recozida (O)	110 (16)	40 (6)	30–40	Utensílios de cozinha, vasos de pressão e tubulações
5052	A95052	2,5 Mg, 0,25 Cr	Encruada (H32)	230 (33)	195 (28)	12–18	Linhas de combustível e de óleo de aeronaves, tanques de combustível, utensílios, rebites e arames
Ligas Forjadas, Tratáveis Termicamente							
2024	A92024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Tratada termicamente (T4)	470 (68)	325 (47)	20	Estruturas de aeronaves, rebites, rodas de caminhões, peças de máquinas de parafuso transportador
6061	A96061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr	Tratada termicamente (T4)	240 (35)	145 (21)	22–25	Caminhões, canoas, vagões de trem, móveis, tubulações
7075	A97075	5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Tratada termicamente (T6)	570 (83)	505 (73)	11	Peças estruturais de aeronaves e outras aplicações submetidas a tensões elevadas
Ligas Fundidas, Tratáveis Termicamente							
295,0	A02950	4,5 Cu, 1,1 Si	Tratada termicamente (T4)	221 (32)	110 (16)	8,5	Alojamentos de volantes de motores e de eixos traseiros, rodas de ônibus e de aeronaves, cárteres
356,0	A03560	7,0 Si, 0,3 Mg	Tratada termicamente (T6)	228 (33)	164 (24)	3,5	Peças de bombas de aeronaves, caixas de transmissão automotivas, blocos de cilindros resfriados a água
Ligas Alumínio-lítio							
2090	—	2,7 Cu, 0,25 Mg, 2,25 Li, 0,12 Zr	Tratada termicamente, trabalhada a frio (T83)	455 (66)	455 (66)	5	Estruturas de aeronaves e estruturas de tancagem criogênica
8090	—	1,3 Cu, 0,95 Mg, 2,0 Li, 0,1 Zr	Tratada termicamente, trabalhada a frio (T651)	465 (67)	360 (52)	—	Estruturas de aeronaves com alta tolerância a danos

^aO restante da composição é constituído por alumínio.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

Magnésio e Suas Ligas

Talvez a característica mais excepcional do magnésio seja sua massa específica, de 1,7 g/cm³, que é a mais baixa entre todos os metais estruturais; dessa forma, suas ligas são usadas onde um baixo peso é uma consideração importante (por exemplo, nos componentes de aeronaves). O magnésio tem estrutura cristalina HC, é relativamente macio e apresenta um baixo módulo de elasticidade: 45 GPa (6,5 × 10⁶ psi). Na temperatura ambiente, é difícil o magnésio e suas ligas se deformarem; de fato, apenas uma pequena intensidade de trabalho a frio pode ser imposta sem recozimento. Consequentemente, a maior parte da fabricação se dá por fundição ou por deformação a quente em temperaturas entre 200°C e 350°C (400°F e 650°F). O magnésio, tal como o alumínio, apresenta temperatura de fusão moderadamente baixa [651°C (1204°F)]. Quimicamente, as ligas de magnésio são relativamente instáveis e especialmente suscetíveis à corrosão em ambientes marinhos. Por outro lado, a resistência à corrosão ou oxidação é razoavelmente boa na atmosfera normal; acredita-se que esse comportamento seja causado pelas impurezas, em vez de ser uma característica inerente às ligas de Mg. O pó de magnésio finamente dividido entra facilmente em ignição quando aquecido ao ar; consequentemente, deve-se tomar cuidado ao manusear esse material nesse estado.

Essas ligas também são classificadas como fundidas ou forjadas, e algumas delas são tratáveis termicamente. Alumínio, zinco, manganês e algumas terras raras são os principais elementos de liga. Também é utilizado um esquema de especificação composição-revenido semelhante ao empregado para as ligas de alumínio. A Tabela 11.9 lista várias ligas comuns de magnésio, suas composições, propriedades e aplicações. Essas ligas são empregadas em aplicações aeronáuticas e em mísseis, assim como em bagagens. Adicionalmente, nos últimos anos a demanda pelas ligas de magnésio aumentou drasticamente em uma gama de indústrias diferentes. Para muitas aplicações, as ligas de magnésio substituíram os plásticos de engenharia, que têm massas específicas comparáveis,

Tabela 11.9 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Seis Ligas Comuns de Magnésio

Número ASTM	Número UNS	Composição (%p) ^a	Condição	Propriedades Mecânicas			Aplicações Típicas
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]	
<i>Ligas Forjadas</i>							
AZ31B	M11311	3,0 Al, 1,0 Zn, 0,2 Mn	Extrudado	262 (38)	200 (29)	15	Estruturas e tubulações, proteção catódica
HK31A	M13310	3,0 Th, 0,6 Zr	Encruada, parcialmente recozida	255 (37)	200 (29)	9	Alta resistência até 315°C (600°F)
ZK60A	M16600	5,5 Zn, 0,45 Zr	Envelhecida artificialmente	350 (51)	285 (41)	11	Peças forjadas de máxima resistência para aeronaves
<i>Ligas Fundidas</i>							
AZ91D	M11916	9,0 Al, 0,15 Mn, 0,7 Zn	Bruto de fundição	230 (33)	150 (22)	3	Peças fundidas em matriz para automóveis, bagagens e dispositivos eletrônicos
AM60A	M10600	6,0 Al, 0,13 Mn	Bruto de fundição	220 (32)	130 (19)	6	Rodas automotivas
AS41A	M10410	4,3 Al, 1,0 Si, 0,35 Mn	Bruto de fundição	210 (31)	140 (20)	6	Fundições em matriz que exigem boa resistência à fluência

^aO restante da composição é constituído por magnésio.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

uma vez que os materiais à base de magnésio são mais rígidos, mais recicláveis, e mais baratos de serem produzidos. Por exemplo, hoje em dia o magnésio é empregado em diversos dispositivos portáteis (por exemplo, em motosserras, ferramentas elétricas e tesouras de aparar), em automóveis (por exemplo, em volantes e colunas de direção, nas estruturas dos assentos e nas caixas de transmissão), e em equipamentos de áudio, vídeo, computação e comunicação (por exemplo, computadores portáteis, câmeras de vídeo, aparelhos de televisão e telefones celulares).



Verificação de Conceitos 11.5 Com base na temperatura de fusão, resistência à oxidação, limite de escoamento e grau de fragilidade, discuta se seria ou não aconselhável trabalhar a quente ou a frio (a) ligas de alumínio e (b) ligas de magnésio. *Sugestão:* Você pode, se quiser, consultar as Seções 7.10 e 7.12.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Titânio e Suas Ligas

O titânio e suas ligas são materiais de engenharia relativamente novos, que apresentam extraordinária combinação de propriedades. O metal puro tem massa específica relativamente baixa ($4,5 \text{ g/cm}^3$), elevado ponto de fusão [1668°C (3035°F)], e módulo de elasticidade de 107 GPa ($15,5 \times 10^6 \text{ psi}$). As ligas de titânio são extremamente resistentes; são possíveis limites de resistência à tração à temperatura ambiente tão elevados quanto 1400 MPa (200.000 psi), produzindo resistências específicas excepcionais. Adicionalmente, as ligas são muito dúcteis e podem ser forjadas e usinadas com facilidade.

O titânio sem elementos de liga (isto é, comercialmente puro) apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, às vezes denotada como fase α à temperatura ambiente. A 883°C (1621°F), o material HC transforma-se em uma fase cúbica de corpo centrado (ou β). Essa temperatura de transformação é fortemente influenciada pela presença de elementos de liga. Por exemplo, vanádio, nióbio e molibdênio diminuem a temperatura de transformação de α em β , promovendo a formação da fase β (isto é, são estabilizadores da fase β), que pode passar a existir na temperatura ambiente. Também, para algumas composições, tanto a fase α quanto a fase β coexistirão. Com base em qual (ou quais) fase(s) estará(ão) presente(s) após o processamento, as ligas de titânio se dividem em quatro classificações: α , β , $\alpha + \beta$ e quase α .

As ligas de titânio α , ligadas com frequência com alumínio e estanho, são as preferidas para aplicações a altas temperaturas, em razão de suas características superiores em face da fluência. Além disso, o aumento da resistência por tratamento térmico não é possível, uma vez que α é a fase estável; conseqüentemente, esses materiais são usados normalmente em um estado recozido ou recristalizado. A resistência e a tenacidade são satisfatórias, enquanto a capacidade de forjamento é inferior à de outros tipos de ligas de titânio.

As ligas de titânio β têm concentrações suficientes de elementos estabilizadores da fase β (V e Mo), de modo tal que, no resfriamento em taxas suficientemente rápidas, a fase β (metaestável) é retida à temperatura ambiente. Esses materiais podem ser forjados com facilidade e exibem tenacidades à fratura elevadas.

Os materiais $\alpha + \beta$ são ligados com elementos estabilizadores para ambas as fases constituintes. A resistência dessas ligas pode ser melhorada e controlada por tratamento térmico. É possível haver diversas microestruturas, que consistem em uma fase α assim como em uma fase β retida ou transformada. Em geral, esses materiais são bastante conformáveis.

As ligas quase α também são compostas tanto pela fase α quanto pela fase β , com apenas uma pequena proporção da fase β — ou seja, elas contêm baixas concentrações de estabilizadores de β . Suas propriedades e características de fabricação são semelhantes às dos materiais α , exceto que é possível uma maior diversidade de microestruturas e propriedades para as ligas quase α .

A principal limitação do titânio é sua reatividade química com outros materiais em temperaturas elevadas. Essa propriedade exigiu o desenvolvimento de técnicas não convencionais de refino, fusão e fundição; conseqüentemente, as ligas de titânio são bastante caras. Apesar dessa reatividade em temperaturas elevadas, a resistência à corrosão das ligas de titânio nas temperaturas normais é anormalmente alta; elas são virtualmente imunes ao ar, a ambientes marinhos e a diversos ambientes industriais. A Tabela 11.10 apresenta várias ligas de titânio juntamente com suas propriedades e aplicações típicas. Essas ligas são usadas com frequência em estruturas de aeronaves, veículos espaciais, implantes cirúrgicos e nas indústrias química e do petróleo.

Tabela 11.10 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Várias Ligas Comuns de Titânio

Tipo da Liga	Nome Comum (Número UNS)	Composição (%)	Propriedades Mecânicas Médias			Aplicações Típicas	
			Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%AL em 50 mm (2 in)]		
Comercialmente puro	Não ligada (R50250)	99,5 Ti	240 (35)	170 (25)	24	Protetores de motores a jato, carcaças e fuselagens de aviões, equipamentos resistentes à corrosão para as indústrias naval e de processamento químico	
α	Ti-5Al-2,5Sn (R54520)	5 Al, 2,5 Sn, restante Ti	Recozida	826 (120)	784 (114)	16	Carcaças e anéis de motores de turbina a gás; equipamentos para processamento químico que exigem resistência até temperaturas de 480°C (900°F)
Quase α	Ti-8Al-1Mo-1V (R54810)	8 Al, 1 Mo, 1 V, restante Ti	Recozida (dúplex)	950 (138)	890 (129)	15	Peças forjadas para componentes de motores a jato (discos, placas e conectores de compressores)
$\alpha + \beta$	Ti-6Al-4V (R56400)	6 Al, 4 V, restante Ti	Recozida	947 (137)	877 (127)	14	Implantes e próteses de alta resistência, equipamentos para processamento químico, componentes estruturais de fuselagens de aviões
$\alpha + \beta$	Ti-6Al-6V-2Sn (R56620)	6 Al, 2 Sn, 6 V, 0,75 Cu, restante Ti	Recozida	1050 (153)	985 (143)	14	Aplicações nas fuselagens das carcaças de motores de foguetes e nas estruturas de fuselagens de alta resistência para aviões
β	Ti-10V-2Fe-3Al	10 V, 2 Fe, 3 Al, restante Ti	Solubilização + envelheci- mento	1223 (178)	1150 (167)	10	Melhor combinação de alta resistência e tenacidade entre todas as ligas de titânio comerciais; usada para aplicações que exigem uniformidade das propriedades de tração na superfície e no centro do material; componentes de alta resistência das fuselagens de aviões

Fonte: Adaptada de ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.

Os Metais Refratários

Os metais com temperaturas de fusão extremamente elevadas são classificados como metais refratários. Nesse grupo estão incluídos o nióbio (Nb), o molibdênio (Mo), o tungstênio (W) e o tântalo (Ta). As temperaturas de fusão variam entre 2468°C (4474°F) para o nióbio e 3410°C (6170°F), a mais alta temperatura de fusão entre todos os metais, para o tungstênio. A ligação interatômica nesses metais é extremamente forte, o que é responsável pelas temperaturas de fusão e, além disso, pelos elevados módulos de elasticidade e altas resistências mecânicas e durezas, tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas. As aplicações desses metais são variadas. Por exemplo, o tântalo e o molibdênio são usados como elementos de liga no aço inoxidável para melhorar sua resistência à corrosão. As ligas de molibdênio são utilizadas em matrizes de extrusão e peças estruturais em veículos espaciais; nos filamentos de lâmpadas incandescentes, nos tubos de raios X e eletrodos de solda são empregadas ligas de tungstênio. O tântalo é imune ao ataque químico em virtualmente todos os ambientes em temperaturas abaixo de 150°C, e é empregado com frequência em aplicações que exigem um material com esse nível de resistência à corrosão.

As Superligas

As superligas têm combinações superlativas de propriedades. A maioria é utilizada em componentes de turbinas de aeronaves, que devem suportar a exposição a ambientes altamente oxidantes e temperaturas elevadas durante períodos razoáveis de tempo. A integridade mecânica sob essas condições é crítica; nesse sentido, a massa específica é uma consideração importante, pois as tensões centrífugas sobre os elementos rotativos diminuem quando a massa específica é reduzida. Esses materiais são classificados de acordo com o(s) metal(is) dominante(s) na liga, existindo três grupos — ferro-níquel, níquel e cobalto. Outros elementos de liga incluem os metais refratários (Nb, Mo, W, Ta), cromo e titânio. Adicionalmente, essas ligas também são categorizadas como forjadas ou fundidas. As composições de várias delas estão apresentadas na Tabela 11.11.

Tabela 11.11 Composições de Várias Superligas

Nome da Liga	Composição (%p)									
	Ni	Fe	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	Outros
Ferro-Níquel (Forjadas)										
A-286	26	55,2	—	15	1,25	—	2,0	0,2	0,04	0,005 B, 0,3 V
Incoloy 925	44	29	—	20,5	2,8	—	2,1	0,2	0,01	1,8 Cu
Níquel (Forjadas)										
Inconel-718	52,5	18,5	—	19	3,0	—	0,9	0,5	0,08	5,1 Nb, 0,15 máx. Cu
Waspaloy	57,0	2,0 máx.	13,5	19,5	4,3	—	3,0	1,4	0,07	0,006 B, 0,09 Zr
Níquel (Fundidas)										
Rene 80	60	—	9,5	14	4	4	5	3	0,17	0,015 B, 0,03 Zr
Mar-M-247	59	0,5	10	8,25	0,7	10	1	5,5	0,15	0,015 B, 3 Ta, 0,05 Zr, 1,5 Hf
Cobalto (Forjada)										
Haynes 25 (L-605)	10	1	54	20	—	15	—	—	0,1	
Cobalto (Fundida)										
X-40	10	1,5	57,5	22	—	7,5	—	—	0,50	0,5 Mn, 0,5 Si

Fonte: Reimpressa com permissão da ASM International.® Todos os direitos reservados. www.asminternational.org.

Além das aplicações em turbinas, as superligas são empregadas em reatores nucleares e em equipamentos na indústria petroquímica.

Os Metais Nobres

Os metais nobres ou preciosos constituem um grupo de oito elementos que compartilham algumas características físicas. Eles são caros (preciosos) e apresentam propriedades superiores ou notáveis (nobres) — isto é, caracteristicamente, têm baixa dureza, são dúcteis e resistentes à oxidação. Os metais nobres são prata, ouro, platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio; os três primeiros são mais comuns, e são usados extensivamente em joalheria. A prata e o ouro podem ter a resistência aumentada pela formação de ligas por solução sólida como com o cobre; a prata de lei é uma liga prata-cobre que contém aproximadamente 7,5 %p Cu. As ligas, tanto de prata quanto de ouro, são empregadas como materiais para restauração dentária; além disso, alguns contatos elétricos em circuitos integrados são feitos em ouro. A platina é muito utilizada em equipamentos de laboratórios químicos, como um catalisador (especialmente na fabricação de gasolina), e em termopares para medir temperaturas elevadas.

Ligas Não Ferrosas Diversas

A discussão anterior cobre a grande maioria das ligas não ferrosas; entretanto, várias outras ligas são encontradas em diversas aplicações em engenharia, e uma breve exposição dessas ligas é importante.

O níquel e suas ligas são altamente resistentes à corrosão em muitos ambientes, especialmente aqueles de natureza básica (alcalinas). O níquel é empregado frequentemente como revestimento de metais que são suscetíveis à corrosão, como um modo de prevenção. O monel, uma liga à base de níquel que contém aproximadamente 65 %p Ni e 28 %p Cu (o restante é ferro), possui resistência muito elevada e é extremamente resistente à corrosão; ele é usado em bombas, válvulas e outros componentes que estão em contato com alguma solução ácida ou à base de petróleo. Como já mencionado, o níquel é um dos principais elementos de liga nos aços inoxidáveis, e um dos principais constituintes das superligas.

Chumbo, estanho e suas ligas encontram algum uso como materiais de engenharia. Tanto o chumbo quanto o estanho são mecanicamente de baixa dureza e baixa resistência, apresentam baixas temperaturas de fusão, são bastante resistentes a muitos ambientes corrosivos e possuem temperaturas de recristalização abaixo da temperatura ambiente. Muitas soldas comuns são de ligas chumbo-estanho, com baixas temperaturas de fusão. As aplicações para o chumbo e suas ligas incluem barreiras contra raios X e baterias de armazenamento de energia. O uso principal para o estanho é como um revestimento muito fino no lado de dentro de latas feitas de aço-carbono comum (latas estanhadas) empregadas como recipientes para alimentos; esse revestimento inibe as reações químicas entre o aço e os produtos alimentícios.

O zinco não ligado também é um metal relativamente de baixa dureza, com baixa temperatura de fusão e uma temperatura de recristalização abaixo da ambiente. Quimicamente, ele é reativo em diversos ambientes comuns e, portanto, suscetível à corrosão. O aço galvanizado é simplesmente um aço-carbono comum que foi revestido com uma fina camada de zinco; o zinco é corroído preferencialmente e protege o aço (Seção 17.9). As aplicações típicas para o aço galvanizado são familiares (chapas metálicas, cercas, telas, parafusos etc.). Aplicações usuais para as ligas de zinco incluem cadeados, acessórios para encanamentos hidráulicos, peças automotivas (maçanetas de portas e grelhas) e equipamentos de escritório.

Embora o zircônio seja relativamente abundante na crosta terrestre, até bem recentemente não haviam sido desenvolvidas técnicas para o refino comercial desse metal. O zircônio e suas ligas são dúcteis e têm outras características mecânicas comparáveis às das ligas de titânio e dos aços inoxidáveis austeníticos. Entretanto, o principal valor dessas ligas é sua resistência à corrosão em inúmeros meios corrosivos, incluindo a água superaquecida. Adicionalmente, o zircônio é transparente aos nêutrons térmicos, de modo que suas ligas têm sido empregadas como revestimento para o urânio combustível em reatores nucleares resfriados a água. Em termos de custo, essas ligas também são, com frequência, os materiais escolhidos para trocadores de calor, vasos reatores e sistemas de tubulações para as indústrias de processamento químico e nuclear. Também são usadas em materiais bélicos incendiários e em dispositivos de vedação para tubos de vácuo.

No Apêndice B está tabulada uma ampla variedade de propriedades (massa específica, módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração, resistividade elétrica, coeficiente de expansão térmica etc.) para um grande número de metais e ligas.

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Ligas Metálicas Usadas para as Moedas de Euro

Em primeiro de janeiro de 2002, o euro tornou-se a única moeda legal em doze países europeus; desde aquela data, várias outras nações também integraram a união monetária europeia e adotaram o euro como sua moeda oficial. As moedas de euro são cunhadas em oito valores diferentes: 1 e 2 euros, assim como 50, 20, 10, 5, 2 e 1 centavos de euro. Cada moeda apresenta um desenho comum em uma das faces, enquanto o desenho na outra face é um entre vários escolhidos pelos países da união monetária. Várias dessas moedas estão mostradas na fotografia da Figura 11.7.

Quando se decidiu quais ligas metálicas seriam empregadas para essas moedas, várias questões foram consideradas, a maioria delas relacionada às propriedades dos materiais.

- É importante a habilidade de distinguir uma moeda de um valor daquela de outro valor. Isso pode ser realizado com moedas de diferentes tamanhos, cores e formas. Em relação à cor, devem ser escolhidas ligas que mantenham suas cores específicas, o que significa que elas não devem perder seu brilho com facilidade quando expostas ao ar e a outros ambientes comumente encontrados.
- A segurança é uma questão importante — isto é, devem ser produzidas moedas que sejam de difícil falsificação. A maioria das máquinas de vendas utiliza a condutividade elétrica para identificar as moedas, para prevenir o uso de moedas falsas. Isso significa que cada moeda deve ter sua própria *assinatura eletrônica*, que depende da composição da sua liga.



Figura 11.7 Fotografia que mostra as moedas de 1 euro, 2 euros, 20 centavos de euro e 50 centavos de euro. (Esta fotografia é uma cortesia da Outokumpu Copper.)

- As ligas escolhidas devem ser fáceis de *cunhar* — isto é, devem ser suficientemente macias e dúcteis para permitir que os relevos do desenho sejam estampados nas superfícies da moeda.
- As ligas devem ser resistentes ao desgaste (isto é, duras e resistentes) para serem usadas por longo período e para que os relevos estampados nas superfícies da moeda sejam retidos. Obviamente, ocorre encruamento (Seção 7.10) durante a operação de cunhagem, o que melhora a dureza.
- São exigidos altos níveis de resistência à corrosão em ambientes comuns para as ligas selecionadas, para assegurar perdas mínimas do material ao longo da vida útil das moedas.
- É altamente desejável empregar ligas de um metal (ou metais) de base que retenha(m) seu(s) valor(es) intrínseco(s).
- A reciclabilidade da liga é ainda outra exigência para a(s) liga(s) utilizada(s).
- A(s) liga(s) a partir da(s) qual(is) as moedas são feitas também deve(m) contribuir para a saúde humana — ou seja, deve(m) ter características antibacterianas, de modo que microrganismos indesejáveis não cresçam em suas superfícies.

O cobre foi selecionado como o metal básico para todas as moedas de euro, uma vez que ele e suas ligas satisfazem a esses critérios. Várias ligas e combinações de ligas de cobre diferentes são empregadas nas oito moedas diferentes. Elas são as seguintes:

- Moeda de 2 euros: Essa moeda é denominada *bimetal* — ela consiste em um anel exterior e um disco interno. Para o anel exterior, uma liga 75Cu-25Ni é usada, que possui uma coloração prateada. O disco interno é composto por uma estrutura em três camadas — níquel de alta pureza que é revestido em ambos os lados com um latão com níquel (75Cu-20Zn-5Ni); essa liga apresenta coloração dourada.
- Moeda de 1 euro: Essa moeda também é bimetal, mas as ligas usadas para o anel exterior e o disco interno são invertidas em relação à moeda de 2 euros.
- Moedas de 50, 20 e 10 centavos de euro: Essas moedas são feitas da liga de “Ouro Nórdico” — 89Cu-5Al-5Zn-1Sn.
- Moedas de 5, 2 e 1 centavos de euro: Aços revestidos com cobre são empregados nessas moedas.

Fabricação de Metais

As técnicas de fabricação de metais são precedidas normalmente por processos de refino, formação de ligas e, com frequência, de tratamento térmico, os quais produzem ligas com as características desejadas. A classificação das técnicas de fabricação inclui vários métodos de conformação de metais, fundição, metalurgia do pó, soldagem e usinagem; duas ou mais dessas técnicas sempre devem ser usadas antes que uma peça esteja acabada. Os métodos escolhidos dependem de vários fatores, sendo os mais importantes as propriedades do metal, o tamanho e a forma da peça acabada, e, obviamente, o custo. As técnicas de fabricação de metais aqui discutidas são classificadas de acordo com o esquema ilustrado na Figura 11.8.

11.4 OPERAÇÕES DE CONFORMAÇÃO

Operações de conformação são aquelas em que a forma de uma peça metálica é alterada por deformação plástica; por exemplo, forjamento, laminação, extrusão e trefilação/estiramento são técnicas de conformação usuais. A deformação deve ser induzida por uma força ou tensão externa, cuja magnitude deve exceder o limite de escoamento do material. A maioria dos materiais metálicos é especialmente suscetível a esses procedimentos, sendo pelo menos moderadamente dúcteis e capazes de sofrer alguma deformação permanente sem trincar ou fraturar.

trabalho a quente

Quando a deformação é obtida em uma temperatura acima daquela na qual ocorre a recristalização, o processo é denominado **trabalho a quente** (Seção 7.12); caso contrário, o processo é um trabalho a frio. Para a maioria das técnicas de conformação, tanto o procedimento de trabalho a quente quanto o de trabalho a frio são possíveis. Nas operações de trabalho a quente, grandes deformações podem ocorrer e ser repetidas sucessivamente, já que o metal permanece macio e dúctil. Além disso, as exigências em relação à energia de deformação são menores que no trabalho a frio. Entretanto, a maioria dos metais apresenta alguma oxidação superficial, o que resulta em perda de material e em um acabamento final de má qualidade da superfície. O **trabalho a frio** produz aumento na resistência, com conseqüente diminuição na ductilidade, uma vez que o metal encrua. As vantagens em relação ao trabalho a quente incluem melhor qualidade do acabamento superficial, melhores propriedades mecânicas e maior variedade dessas propriedades, além de controle dimensional mais preciso da peça acabada. Ocasionalmente, a deformação total é obtida em uma série de etapas, em que a peça é sucessivamente submetida a pequenas magnitudes de trabalho a frio e, então, a um recozimento intermediário (Seção 11.7); entretanto, esse é um procedimento caro e inconveniente.

trabalho a frio

As operações de conformação a serem discutidas estão ilustradas esquematicamente na Figura 11.9.

Forjamento

forjamento

O **forjamento** consiste no trabalho ou na deformação mecânica de uma única peça de metal que se encontra normalmente quente; isso pode ser obtido pela aplicação de golpes sucessivos ou por compressão contínua. Os forjamentos são classificados como de matriz fechada ou de matriz aberta. Na matriz fechada, uma força atua sobre duas ou mais partes de uma matriz que tem a forma da peça acabada, de modo tal que o metal é deformado dentro da cavidade formada entre as partes (Figura 11.9a). Na matriz aberta, são empregadas duas matrizes com formas geométricas simples (por exemplo, chapas planas paralelas, semicírculos), normalmente sobre grandes peças de trabalho. Os itens

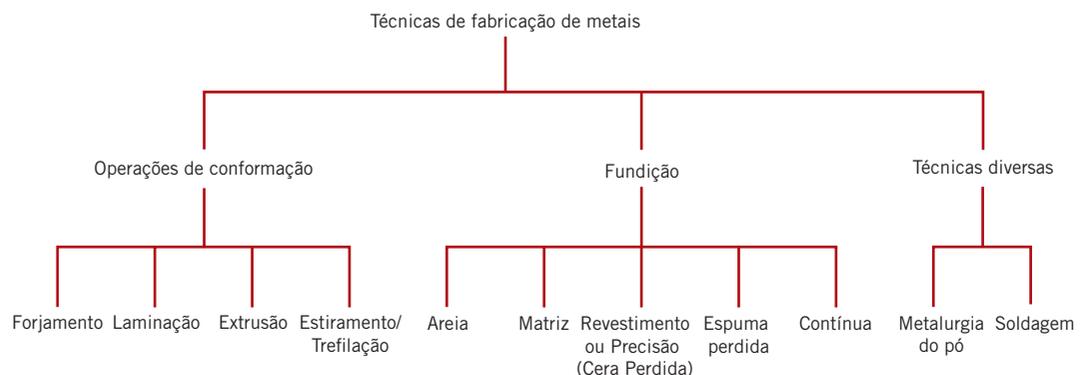


Figura 11.8 Esquema de classificação das técnicas de fabricação de metais discutidas neste capítulo.

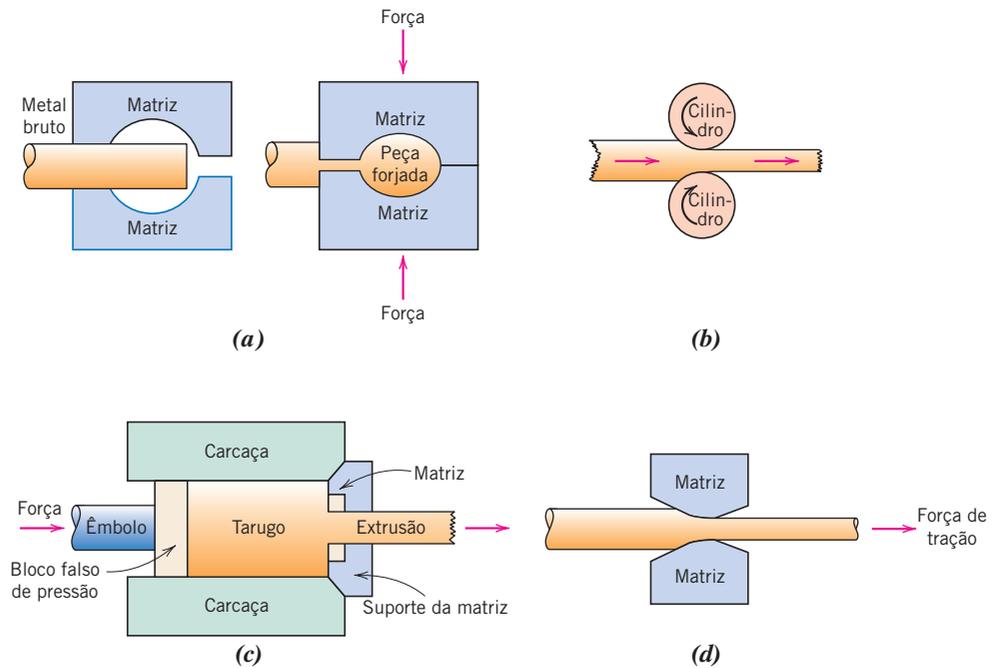


Figura 11.9 Deformação de um metal durante (a) forjamento, (b) laminação, (c) extrusão e (d) trefilação.

forjados têm estruturas de grãos excepcionais e a melhor combinação de propriedades mecânicas. Chaves e ferramentas, virabrequins automotivos e barras de conexão dos pistões são itens típicos conformados usando essa técnica.

Laminação

laminação

A **laminação**, que é o processo de deformação mais amplamente utilizado, consiste em passar uma peça metálica entre dois cilindros; uma redução na espessura resulta das tensões de compressão exercidas pelos cilindros. A laminação a frio pode ser empregada na produção de chapas, tiras e folhas, com elevada qualidade de acabamento superficial. Formas circulares, vigas “I” e trilhos ferroviários são fabricados usando cilindros com ranhuras.

Extrusão

extrusão

Em uma **extrusão**, uma barra metálica é forçada através de um orifício em uma matriz por uma força de compressão, a qual é aplicada sobre um êmbolo; a peça extrudada que emerge tem a forma desejada e uma área de seção transversal reduzida. Os produtos extrudados incluem barras e tubos com geometrias de seção transversal relativamente complexas; tubos sem costura também podem ser extrudados.

Trefilação

trefilação

A **trefilação**, ou estiramento, consiste em puxar uma peça metálica através de uma matriz dotada de um orifício cônico, pela aplicação de uma força de tração pelo lado de saída do material. Tem-se como resultado uma redução na área de seção transversal, com aumento correspondente no comprimento. A operação completa de trefilação consiste em várias matrizes posicionadas em série. Barras, arames e produtos tubulares são comumente fabricados dessa maneira.

11.5 FUNDIÇÃO

Fundição é um processo de fabricação no qual um metal totalmente fundido é derramado na cavidade de um molde que apresenta a forma desejada; com a solidificação, o metal assume a forma do molde, mas sofre certa contração. As técnicas de fundição são empregadas quando (1) a forma acabada é tão grande ou complicada que qualquer outro método seria impraticável; (2) uma liga

específica tem ductilidade tão baixa que seria difícil a conformação por meio de trabalho a quente ou a frio; e (3) em comparação com outros processos de fabricação, a fundição é o processo mais econômico. Além disso, a etapa final no processo de refino, até mesmo de metais dúcteis, pode envolver um processo de fundição. Técnicas diversas de fundição são comumente empregadas, incluindo a fundição em molde de areia, com matriz, de precisão, com espuma perdida, e a fundição contínua. Somente um tratamento introdutório de cada uma dessas técnicas é dado neste texto.

Fundição em Molde de Areia

Na fundição em molde de areia, que é provavelmente o método mais comum, a areia comum é utilizada como o material do molde. Um molde em duas partes é formado pela compactação da areia ao redor de um modelo que tem a forma da peça que se deseja fundir. Além disso, um *sistema de canais de alimentação* é geralmente incorporado ao molde, para acelerar o escoamento do metal fundido para o interior da cavidade e para minimizar defeitos de fundição internos. As peças fundidas em areia incluem blocos de cilindros automotivos, hidrantes de incêndio e conexões de tubulações de grandes bitolas.

Fundição com Matriz

Na fundição com matriz, o metal líquido é forçado, sob pressão, para o interior de um molde a uma velocidade relativamente elevada, solidificando-se enquanto a pressão é mantida. Um molde ou matriz permanente, feito em aço e composto por duas partes, é empregado; quando unidas, as duas partes compõem a forma desejada. Quando a solidificação total é atingida, as partes da matriz são abertas e a peça fundida é ejetada. Altas taxas de fundição são possíveis, o que torna essa técnica um método de baixo custo; além disso, um único conjunto de matrizes pode ser empregado para milhares de fundições. No entanto, essa técnica se presta apenas a peças relativamente pequenas e para as ligas de zinco, alumínio e magnésio, que apresentam baixas temperaturas de fusão.

Fundição de Precisão

Na fundição de precisão (algumas vezes chamada de *cera perdida*), o modelo é feito a partir de uma cera ou plástico com baixa temperatura de fusão. Despeja-se uma lama fluida ao redor do modelo, a qual endurece formando um molde ou revestimento sólido; geralmente utiliza-se gesso. O molde é então aquecido, de modo tal que o modelo se funde e é queimado, deixando uma cavidade no molde com a forma desejada. Essa técnica é empregada quando alta precisão dimensional, reprodução de pequenos detalhes e excelente acabamento são desejados e necessários — por exemplo, em joalheria, e em coroas e obturações dentárias. Além disso, lâminas para turbinas a gás e propulsores de motores a jato são fabricados utilizando essa técnica.

Fundição com Espuma Perdida

Uma variação da fundição de precisão é a *fundição com espuma perdida* (ou com *modelo consumível*). Nesse caso, o modelo consumível é uma espuma que pode ser conformada na forma desejada por meio da compressão de pelotas de poliestireno, que são então unidas por aquecimento. Alternativamente, as partes do modelo podem ser cortadas de chapas e montadas com cola. A areia é então compactada ao redor do modelo para formar o molde. Conforme o metal fundido é derramado no molde, ele substitui o modelo, que se vaporiza. A areia compactada permanece no local e, na solidificação, o metal assume a forma do molde.

Com a fundição com espuma perdida, geometrias complexas e tolerâncias rigorosas podem ser obtidas. Adicionalmente, em comparação à fundição em molde de areia, a fundição com espuma perdida é mais simples, mais rápida e mais barata, além de gerar menos resíduos ambientais. As ligas metálicas que mais comumente utilizam essa técnica são os ferros fundidos e as ligas de alumínio; além disso, as aplicações incluem blocos de motores de automóveis, cabeçotes de cilindros, virabrequins, blocos de motores marítimos e estruturas de motores elétricos.

Fundição Contínua

Ao término dos processos de extração, muitos metais fundidos são solidificados por sua fundição em grandes lingoteiras. Esses lingotes são submetidos normalmente a uma operação primária de laminação a quente, cujo produto é uma chapa plana ou um tarugo; esses produtos são formas mais convenientes para serem usadas como precursores para as operações secundárias subsequentes de conformação dos metais (isto é, forjamento, extrusão, trefilação). Essas etapas de fundição e

laminação podem ser combinadas em um processo de *fundição contínua* (algumas vezes também denominada *fundição em fita*). Quando se utiliza essa técnica, o metal refinado e fundido é moldado diretamente na forma de uma fita contínua, que pode ter uma seção transversal retangular ou circular; a solidificação ocorre em uma matriz resfriada com água que tem a geometria de seção transversal desejada. A composição química e as propriedades mecânicas são mais uniformes em todas as seções transversais nos processos de fundição contínua do que nos produtos de fundição em lingotes. Adicionalmente, a fundição contínua é altamente automatizada e mais eficiente.

11.6 TÉCNICAS DIVERSAS

Metalurgia do Pó

metalurgia do pó

Outra técnica de fabricação envolve a compactação de pós metálicos, seguida por um tratamento térmico para produzir uma peça mais densa. O processo é chamado apropriadamente de **metalurgia do pó**, e designado frequentemente por MP (P/M, *powder metallurgy*). A metalurgia do pó torna possível a produção de uma peça virtualmente sem poros, com propriedades praticamente equivalentes às do material de origem completamente denso. Os processos de difusão durante o tratamento térmico são fundamentais para o desenvolvimento dessas propriedades. Esse método é especialmente adequado para metais com baixa ductilidade, uma vez que há a necessidade de apenas uma pequena deformação plástica das partículas pulverizadas. Metais com temperaturas de fusão elevadas são difíceis de serem derretidos e fundidos, e a fabricação é acelerada com a utilização da metalurgia do pó. Adicionalmente, peças que requerem tolerâncias dimensionais muito restritas (por exemplo, buchas e engrenagens) podem ser economicamente produzidas usando essa técnica.



Verificação de Conceitos 11.6 (a) Cite duas vantagens da metalurgia do pó em relação à fundição. (b) Cite duas desvantagens.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Soldagem

soldagem

Em certo sentido, a soldagem pode ser considerada uma técnica de fabricação. Na **soldagem**, duas ou mais peças metálicas são unidas para formar uma única peça, quando a fabricação da peça em uma única parte é cara ou inconveniente. Tanto metais similares quanto metais diferentes podem ser soldados. A ligação da união é metalúrgica (envolvendo alguma difusão), em vez de simplesmente mecânica, como acontece com as peças rebitadas ou aparafusadas. Existem diversos métodos de soldagem, incluindo a soldagem a arco e a maçarico, além da brasagem e da solda branca.

Durante a soldagem a arco e a maçarico, as peças a serem unidas e o material de enchimento (isto é, o eletrodo de solda) são aquecidos até uma temperatura suficientemente elevada para fazer com que ambos se fundam; na solidificação, o material de enchimento forma uma junção fundida entre as peças de trabalho. Dessa forma, existe uma região adjacente à solda que pode apresentar alterações microestruturais e de propriedades; essa região é denominada *zona termicamente afetada* (algumas vezes abreviada por *ZTA*). Entre as possíveis alterações nessa região, incluem-se as seguintes:

1. Se o material da peça de trabalho tiver sido previamente trabalhado a frio, essa zona termicamente afetada pode ter sofrido recristalização e crescimento dos grãos, e assim uma diminuição da resistência, dureza e tenacidade. A ZTA para essa situação está representada esquematicamente na Figura 11.10.
2. No resfriamento, pode haver a formação de tensões residuais nessa região, as quais enfraquecem a junção.
3. Para os aços, o material nessa zona pode ter sido aquecido até temperaturas suficientemente elevadas para formar austenita. No resfriamento até a temperatura ambiente, os produtos microestruturais formados dependem da taxa de resfriamento e da composição da liga. Nos aços-carbono comuns, normalmente estarão presentes a perlita e uma fase proeutetoide. Entretanto, nos aços-liga, um produto microestrutural pode ser a martensita, que é normalmente indesejável, já que ela é muito frágil.
4. Alguns aços inoxidáveis podem ser “sensitizados” durante a soldagem, o que os torna suscetíveis à corrosão intergranular, como explicado na Seção 17.7.

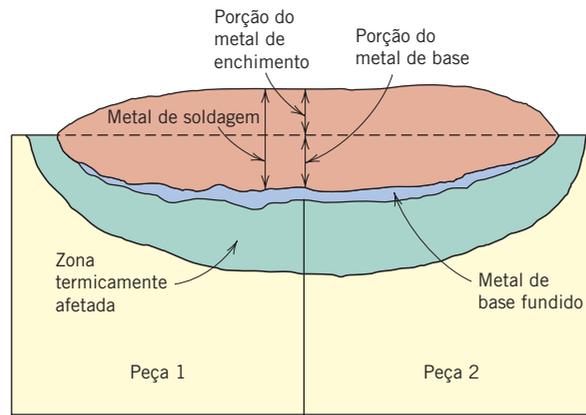


Figura 11.10 Representação esquemática da seção transversal mostrando as zonas na vizinhança de uma solda por fusão típica. [De *Iron Castings Handbook*, C. F. Walton e T. J. Opar (Editores), Iron Casting Society, Des Plaines, IL, 1981.]

Uma técnica de junção relativamente moderna é a soldagem por raios laser, em que um feixe de laser intenso e altamente focado é empregado como fonte de calor. O raio laser funde o metal original, e, na solidificação, é produzida uma junção fundida; com frequência, não há necessidade de utilizar um material de enchimento. Algumas das vantagens dessa técnica são as seguintes: (1) esse é um processo em que não existe contato, o que elimina a distorção mecânica das peças de trabalho; (2) a técnica pode ser rápida e altamente automatizada; (3) a energia transferida à peça é baixa e, portanto, o tamanho da zona termicamente afetada é mínimo; (4) as soldas podem ser de pequeno tamanho e muito precisas; (5) uma grande variedade de metais e ligas pode ser unida utilizando-se essa técnica; e (6) é possível a obtenção de soldas sem porosidade, com resistências iguais ou superiores às do metal de base. A soldagem com raio laser é usada intensivamente nas indústrias automotiva e eletrônica, nas quais são necessárias soldas de alta qualidade e taxas de soldagem elevadas.

Verificação de Conceitos 11.7 Quais são as principais diferenças entre a soldagem, a brasagem e a solda branca? Você pode precisar consultar outras referências.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Processamento Térmico de Metais

Capítulos anteriores abordaram diversos fenômenos que ocorrem nos metais e nas ligas em temperaturas elevadas — por exemplo, a recristalização e a decomposição da austenita. Esses fenômenos são eficazes na alteração das características mecânicas quando são empregados tratamentos térmicos ou processos térmicos apropriados. De fato, o uso de tratamentos térmicos em ligas comerciais é uma prática extremamente comum. Assim, consideramos, a seguir, os detalhes de alguns desses processos, incluindo os procedimentos de recozimento, o tratamento térmico dos aços e o endurecimento por precipitação.

11.7 PROCESSOS DE RECOZIMENTO

recozimento

O termo **recozimento** refere-se a um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura elevada durante um período de tempo prolongado e então é resfriado lentamente. Em geral, o recozimento é realizado para (1) aliviar tensões; (2) reduzir a dureza e aumentar a ductilidade e tenacidade; e/ou (3) produzir uma microestrutura específica. Diversos tratamentos térmicos de recozimento são possíveis; esses tratamentos são caracterizados pelas mudanças que são induzidas, as quais muitas vezes são microestruturais e responsáveis pela alteração das propriedades mecânicas.

Qualquer processo de recozimento consiste em três estágios: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) manutenção ou “encharque” naquela temperatura, e (3) resfriamento, geralmente até a temperatura ambiente. O tempo é um parâmetro importante nesses procedimentos. Durante o aquecimento e o resfriamento existem gradientes de temperatura entre as partes externas e internas

da peça; as magnitudes desses gradientes dependem do tamanho e da geometria da peça. Se a taxa de variação da temperatura for muito grande, podem ser induzidos gradientes de temperatura e tensões internas, que podem levar ao empenamento ou até mesmo ao trincamento. Além disso, o tempo de recozimento real deve ser longo o suficiente para permitir que ocorram quaisquer reações de transformação necessárias. A temperatura de recozimento também é uma consideração importante; o recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura, uma vez que normalmente estão envolvidos processos de difusão.

Recozimento Subcrítico (termo mais utilizado)

recozimento subcrítico

O **recozimento subcrítico** é um tratamento térmico aplicado para anular os efeitos do trabalho a frio — isto é, para reduzir a dureza e aumentar a ductilidade de um metal que foi previamente encruado. O recozimento subcrítico é utilizado comumente durante procedimentos de fabricação que requerem extensa deformação plástica, para permitir a continuidade da deformação sem fratura ou um consumo excessivo de energia. Permite também que ocorram os processos de recuperação e recristalização. Normalmente, deseja-se uma microestrutura com grãos finos; portanto, o tratamento térmico é encerrado antes que ocorra um crescimento apreciável dos grãos. A oxidação ou escamação da superfície pode ser prevenida ou minimizada pelo recozimento em uma temperatura relativamente baixa (porém acima da temperatura de recristalização) ou em uma atmosfera não oxidante.

Alívio de Tensões

alívio de tensão

Tensões residuais internas podem se desenvolver em peças metálicas em razão de: (1) processos de deformação plástica, tais como usinagem e lixamento; (2) resfriamento não uniforme de uma peça que foi processada ou fabricada, a uma temperatura elevada, tal como na soldagem ou na fundição; e (3) uma transformação de fases induzida por um resfriamento onde a fase original e o produto apresentam massas específicas diferentes. Distorção e empenamento podem resultar se essas tensões residuais não forem removidas. Elas podem ser eliminadas por um tratamento térmico de recozimento para o **alívio de tensões**, em que a peça é aquecida até a temperatura recomendada, mantida nessa temperatura um tempo suficiente para que uma temperatura uniforme seja atingida, e finalmente resfriada ao ar até a temperatura ambiente. A temperatura de recozimento é, em geral, relativamente baixa, de tal modo que os efeitos resultantes de um trabalho a frio e de outros tratamentos térmicos não sejam afetados.

Recozimento de Ligas Ferrosas

temperatura crítica inferior

temperatura crítica superior

Vários procedimentos de recozimento diferentes são empregados para melhorar as propriedades dos aços. Entretanto, antes da discussão desses métodos, são necessários alguns comentários em relação à identificação das fronteiras entre as fases. A Figura 11.11 mostra a parte do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro na vizinhança do eutetoide. A linha horizontal na temperatura eutetoide, identificada por convenção como A_1 , é denominada **temperatura crítica inferior**, abaixo da qual, sob condições de equilíbrio, toda a austenita terá se transformado nas fases ferrita e cementita. As fronteiras entre fases identificadas como A_3 e A_{cm} representam, respectivamente, as linhas para a **temperatura crítica superior** para os aços hipoeutetoides e hipereutetoides. Para temperaturas e composições acima dessas fronteiras, somente a fase austenita prevalecerá. Como explicado na Seção 9.20, outros elementos de liga deslocarão o eutetoide e as posições dessas linhas de fronteira entre as fases.

Normalização

normalização

Mediante, por exemplo, uma operação de laminação os aços deformados plasticamente consistem em grãos de perlita (e, muito provavelmente, uma fase proeutetoide), com formas irregulares e relativamente grandes, que variam substancialmente em tamanho. Um tratamento térmico de recozimento denominado **normalização** é aplicado para refinar os grãos (isto é, para diminuir o tamanho médio dos grãos) e produzir uma distribuição de tamanhos mais uniforme e desejável; os aços perlíticos com grãos finos são mais tenazes que os com grãos mais grossos. A normalização é obtida pelo aquecimento até pelo menos 55°C (100°F) acima da temperatura crítica superior — isto é, acima de A_3 para composições menores que a eutetoide (0,76 %p C) e acima de A_{cm} para composições maiores que a eutetoide, como representado na Figura 11.11. Após tempo suficiente para a liga transformar-se completamente em austenita — um procedimento denominado **austenitização** — o tratamento é encerrado por resfriamento ao ar. Uma curva de resfriamento de normalização está superposta ao diagrama de transformação por resfriamento contínuo (Figura 10.26).

austenitização

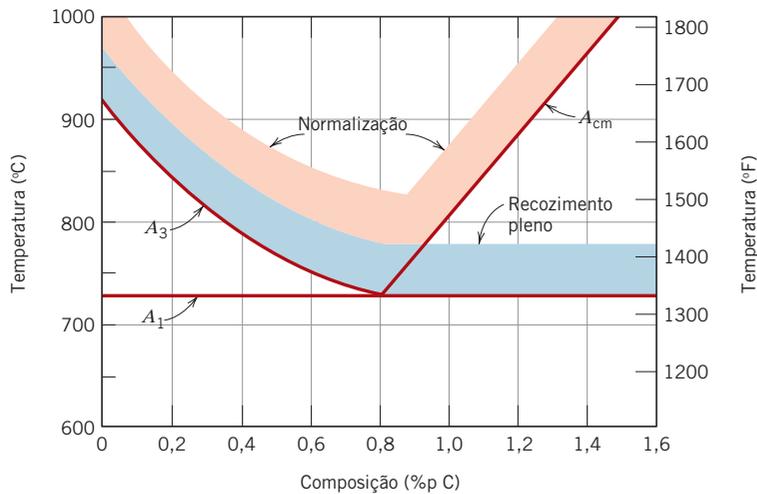


Figura 11.11 Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro na vizinhança do eutetoide, indicando as faixas de temperatura para os tratamentos térmicos de aços-carbono comuns. (Adaptada de G. Krauss, *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, 1990, p. 108.)

Recozimento Pleno

recozimento pleno

Um tratamento térmico conhecido como **recozimento pleno** é, com frequência, empregado em aços com baixo e médio teor de carbono que serão usinados ou que sofrerão extensa deformação plástica durante uma operação de conformação. Em geral, a liga é tratada pelo seu aquecimento até uma temperatura aproximadamente 50°C acima da curva A₃ (para formar a austenita) para as composições menores que a eutetoide ou, para as composições acima da eutetoide, 50°C acima da curva A₁ (para formar as fases austenita e Fe₃C), conforme representado na Figura 11.11. A liga é então resfriada em um forno; isto é, o forno do tratamento térmico é desligado, e tanto o forno quanto o aço resfriam até a temperatura ambiente à mesma taxa, o que demanda várias horas. O produto microestrutural desse recozimento é perlita grossa (além de qualquer fase proeutetoide), a qual é relativamente macia e dúctil. O procedimento de resfriamento em um recozimento pleno (também mostrado na Figura 10.26) demanda tempo; entretanto, como resultado temos uma microestrutura com grãos pequenos e uma estrutura uniforme de grãos.

Esferooidização ou Coalescimento

esferooidização ou coalescimento

Os aços com médio e alto teor de carbono e com uma microestrutura composta por perlita grossa ainda podem ser muito duros para serem convenientemente usinados ou plasticamente deformados. Esses aços, e na realidade qualquer aço, podem ser termicamente tratados ou recozidos para desenvolver a estrutura da cementita globulizada (esferooidizada), como foi descrito na Seção 10.5. Os aços com cementita globulizada têm ductilidade máxima e menor dureza e são usinados ou deformados com facilidade. O tratamento térmico de **esferooidização**, durante o qual existe uma coalescência do Fe₃C para formar partículas esféricas, pode ser conduzido por diferentes métodos, conforme a seguir:

- Aquecimento da liga até uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide [curva A₁ na Figura 11.11, ou até aproximadamente 700°C (1300°F)] na região $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ do diagrama de fases. Se a microestrutura original contiver perlita, os tempos de recozimento subcrítico serão geralmente na faixa entre 15 e 25 horas.
- Aquecimento até uma temperatura imediatamente acima da temperatura eutetoide, e então um resfriamento muito lento no forno ou a manutenção a uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura eutetoide.
- Aquecimento e resfriamento alternados dentro de aproximadamente $\pm 50^\circ\text{C}$ da curva A₁ na Figura 11.11.

Em certo grau, a taxa na qual a cementita globulizada se forma depende da microestrutura previamente existente. Por exemplo, ela é mais lenta para a perlita, e, quanto mais fina for a perlita, mais rápida será a taxa. Além disso, um trabalho a frio, prévio, aumenta a taxa da reação de formação da cementita esferooidizada (globulizada).

Também são possíveis outros tratamentos de recozimento. Por exemplo, os vidros são recozidos, como descrito na Seção 13.10, para remover tensões internas residuais que tornam o material excessivamente frágil. Além disso, as alterações microestruturais e as conseqüentes modificações nas propriedades mecânicas dos ferros fundidos, como discutidos na Seção 11.2, resultam, em certo sentido, dos tratamentos de recozimento.

11.8 TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS

Os procedimentos convencionais de tratamento térmico para a produção de aços martensíticos envolvem normalmente o resfriamento rápido e contínuo de uma amostra austenitizada em algum tipo de meio de têmpera, tais como a água, o óleo ou o ar. As propriedades ótimas de um aço que foi temperado e então revenido só podem ser obtidas se, durante o tratamento térmico por têmpera, a amostra tiver sido convertida a um alto teor de martensita; a formação de qualquer perlita e/ou de bainita resultará em uma combinação que não é a melhor combinação de características mecânicas. Durante o tratamento por têmpera, é impossível resfriar toda a amostra em uma taxa uniforme — a superfície sempre resfriará mais rapidamente do que as regiões internas. Portanto, a austenita irá se transformar ao longo de uma faixa de temperaturas, produzindo uma possível variação da microestrutura e das propriedades em função da posição no interior de uma amostra.

O sucesso de um tratamento térmico de aços para produzir uma microestrutura predominantemente martensítica em toda a seção transversal depende principalmente de três fatores: (1) a composição da liga, (2) o tipo e a natureza do meio de têmpera, e (3) o tamanho e a forma da amostra. A influência de cada um desses fatores será agora discutida.

Temperabilidade

temperabilidade

A influência da composição da liga sobre a habilidade de um aço transformar-se em martensita para um tratamento por têmpera específico está relacionada a um parâmetro chamado **temperabilidade**. Para cada aço diferente existe uma relação específica entre as propriedades mecânicas e a taxa de resfriamento. *Temperabilidade* é um termo empregado para descrever a habilidade de uma liga em ser endurecida pela formação de martensita como resultado de um dado tratamento térmico. Temperabilidade não é o mesmo que “dureza”, que é a resistência à indentação; em vez disso, a temperabilidade é uma medida qualitativa da taxa na qual a dureza cai em função da distância para o interior de uma amostra, como resultado de menor teor de martensita. Um aço com temperabilidade elevada é aquele que endurece, ou que forma martensita, não apenas na sua superfície, mas em elevado grau ao longo de todo o seu interior.

O Ensaio Jominy da Extremidade Temperada

ensaio Jominy da extremidade temperada

Um procedimento-padrão amplamente utilizado para determinar a temperabilidade é o **ensaio Jominy da extremidade temperada**.¹ Com esse procedimento, à exceção da composição da liga, todos os fatores que podem influenciar a profundidade até a qual uma peça endurece (isto é, o tamanho e a forma da amostra, e o tratamento térmico por têmpera) são mantidos constantes. Um corpo de provas cilíndrico com 25,4 mm (1,0 in) de diâmetro e 100 mm (4 in) de comprimento é austenitizado em uma temperatura predeterminada durante um tempo predeterminado. Após sua remoção do forno, ele é montado rapidamente em um suporte, como esquematizado na Figura 11.12a. A extremidade inferior é temperada por um jato de água com vazão e temperatura especificadas. Dessa forma, a taxa de resfriamento é máxima na extremidade temperada e diminui em função da posição desde esse ponto ao longo do comprimento do corpo de prova. Após a peça ter resfriado até a temperatura ambiente, chanfros planos com 0,4 mm (0,015 in) de profundidade são usinados ao longo do comprimento do corpo de provas, e são realizadas medidas de dureza Rockwell para os primeiros 50 mm (2 in) ao longo de cada chanfro (Figura 11.12b); para os primeiros 12,8 mm (0,5 in), as leituras de dureza são tiradas em intervalos de 1,6 mm (1/16 in), e para os demais 38,4 mm (1 ½ in) as leituras são tomadas a cada 3,2 mm (1/8 in). Uma curva de temperabilidade é produzida quando a dureza é representada em função da posição a partir da extremidade temperada.

Curvas de Temperabilidade

Uma curva de temperabilidade típica está representada na Figura 11.13. A extremidade temperada é resfriada mais rapidamente e exibe a maior dureza; para a maioria dos aços, o produto nessa posição é 100% martensita. A taxa de resfriamento diminui com a distância a partir da extremidade temperada, e a dureza também diminui, como indicado na figura. Com a diminuição da taxa de resfriamento, mais tempo está disponível para a difusão do carbono e a formação de maior proporção de perlita, que tem menor dureza, e que pode estar misturada com a martensita e a bainita. Dessa forma, um aço que seja altamente temperável reterá grandes valores de dureza ao longo de distâncias relativamente grandes; um aço com baixa temperabilidade não reterá grandes valores de dureza. Além disso, cada aço tem sua própria e exclusiva curva de temperabilidade.

¹Norma ASTM A255, “Métodos de Ensaio Padronizados para Determinação da Temperabilidade de Aços” (“Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel”).

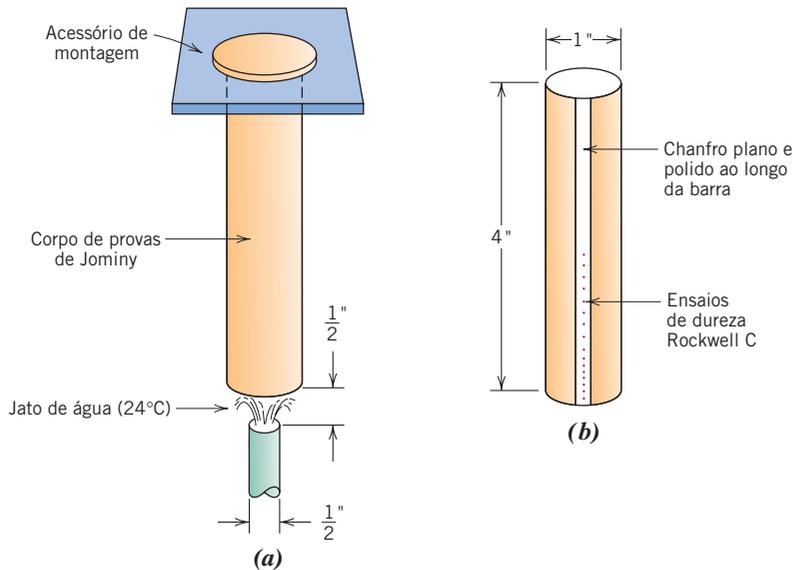


Figura 11.12 Diagrama esquemático de um corpo de prova para o ensaio Jominy da extremidade temperada (a) montado durante a têmpera e (b) após o ensaio de dureza a partir da extremidade temperada e ao longo de um chanfro plano. (Adaptada de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*. Copyright 1978 por McGraw-Hill Book Company, Nova York.)

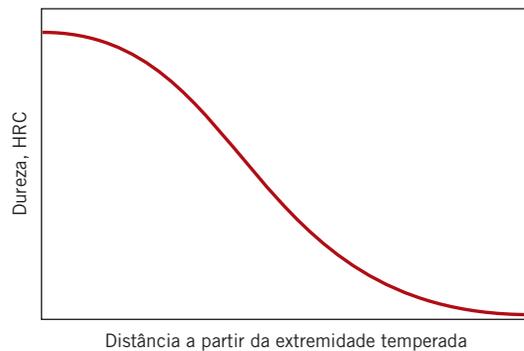


Figura 11.13 Gráfico típico de temperabilidade mostrando a dureza Rockwell C em função da distância a partir da extremidade temperada.

Algumas vezes, torna-se conveniente relacionar a dureza à taxa de resfriamento, em vez de relacioná-la à localização a partir da extremidade temperada de um corpo de prova Jominy padrão. A taxa de resfriamento [tomada à 700°C (1300°F)] é mostrada geralmente no eixo horizontal superior de um diagrama de temperabilidade; essa escala é incluída nos gráficos de temperabilidade aqui apresentados. Essa correlação entre a posição e a taxa de resfriamento é a mesma para os aços-carbono comuns e para muitos aços-liga, uma vez que a taxa de transferência de calor é praticamente independente da composição. Ocasionalmente, a taxa de resfriamento ou a posição a partir da extremidade temperada é especificada em termos da distância Jominy [uma unidade de distância Jominy é equivalente a 1,6 mm (1/16 in)].

Pode ser desenvolvida uma correlação entre a posição ao longo do corpo de prova Jominy e as transformações por resfriamento contínuo. Por exemplo, a Figura 11.14 é um diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono eutetoide sobre o qual estão superpostas as curvas de resfriamento para quatro posições Jominy diferentes e as microestruturas correspondentes resultantes para cada uma delas. A curva de temperabilidade para essa liga também está incluída.

As curvas de temperabilidade para cinco aços diferentes, todos contendo 0,40 %p C, porém com diferentes quantidades de outros elementos de liga, estão mostradas na Figura 11.15. Uma das amostras é um aço-carbono comum (ABNT/SAE/AISI 1040); as outras quatro (ABNT/SAE/AISI 4140, 4340, 5140 e 8640) são aços-liga. As composições dos quatro aços-liga estão incluídas na figura. O significado dos números na especificação das ligas ABNT/SAE/AISI (por exemplo, 1040) foi explicado na Seção 11.2. Vários detalhes são importantes e devem ser observados nessa figura. Em primeiro lugar, todas as cinco ligas têm durezas idênticas na extremidade temperada (57 HRC). Essa dureza é uma função exclusivamente do teor de carbono, que é o mesmo para todas as ligas.

Figura 11.14 Correlação de informações da temperabilidade e do resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide.
 [Adaptada de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, 1977. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

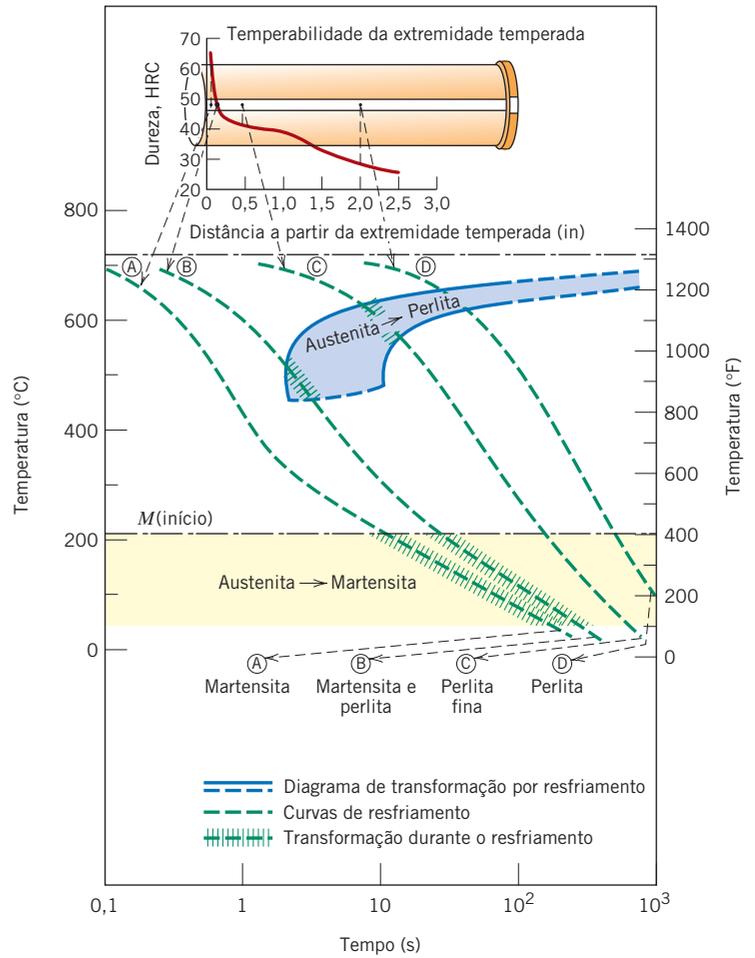
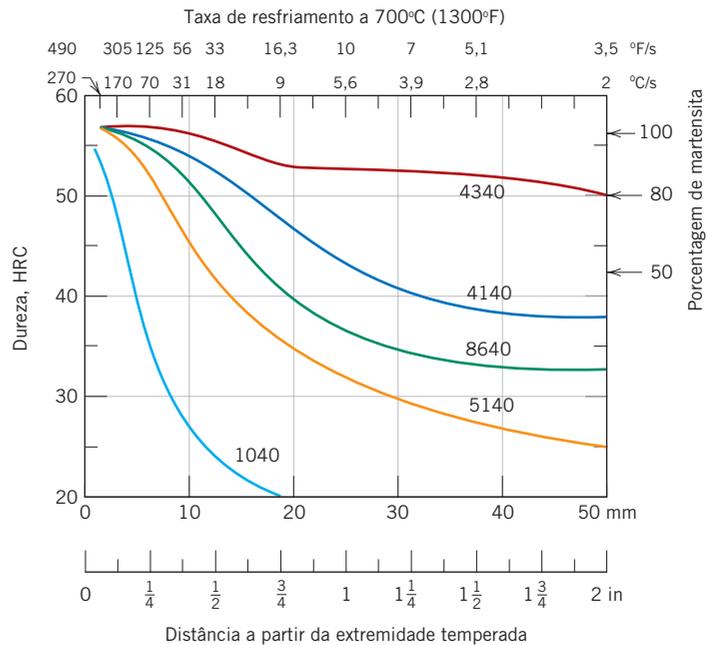


Figura 11.15 Curvas de temperabilidade para cinco aços diferentes, todos contendo 0,4 %p C. As composições (em %p) aproximadas das ligas são as seguintes: ABNT/SAE/AISI 4340 – 1,85 Ni, 0,80 Cr, e 0,25 Mo; ABNT/SAE/AISI 4140 – 1,0 Cr e 0,20 Mo; ABNT/SAE/AISI 8640 – 0,55 Ni, 0,50 Cr, e 0,20 Mo; ABNT/SAE/AISI 5140 – 0,85 Cr; enquanto o ABNT/SAE/AISI 1040 não é aço-liga.
 (Adaptada de figura fornecida, por cortesia, pela Republic Steel Corporation.)



Provavelmente, a característica mais significativa dessas curvas é sua forma, que se relaciona à temperabilidade. A temperabilidade do aço-carbono comum ABNT/SAE/AISI 1040 é baixa, pois a dureza cai bruscamente (até aproximadamente 30 HRC) após uma distância Jominy relativamente curta (6,4 mm, 1/4 in). De maneira contrária, as reduções na dureza para os outros quatro aços-liga são distintamente mais graduais. Por exemplo, em uma distância Jominy de 50 mm (2 in), as durezas das ligas ABNT/SAE/AISI 4340 e ABNT/SAE/AISI 8640 são de aproximadamente 50 e 32 HRC, respectivamente; dessa forma, comparando essas duas ligas, a ABNT/SAE/AISI 4340 é mais temperável. Quando temperado em água, um corpo de provas do aço-carbono comum ABNT/SAE/AISI 1040 endurecerá apenas até uma profundidade pequena abaixo da superfície, enquanto nos outros quatro aços-liga a dureza mais alta obtida na têmpera irá se manter até uma profundidade muito maior.

Os perfis de dureza na Figura 11.15 são indicativos da influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura. Na extremidade temperada, onde a taxa de resfriamento é de aproximadamente 600°C/s (1100°F/s), 100% de martensita estão presentes em todas as cinco ligas. Para taxas de resfriamento inferiores a aproximadamente 70°C/s (125°F/s) ou para distâncias Jominy maiores que aproximadamente 6,4 mm (1/4 in), a microestrutura do aço ABNT/SAE/AISI 1040 é predominantemente perlítica, com a presença de alguma ferrita proeutetoide. Entretanto, as microestruturas dos quatro aços-liga consistem principalmente em uma mistura de martensita e bainita; o teor de bainita aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento.

Essa disparidade no comportamento da temperabilidade para as cinco ligas mostradas na Figura 11.15 é explicada pela presença de níquel, cromo e molibdênio nos aços-liga. Esses elementos de liga retardam as reações de transformação da austenita em perlita e/ou bainita, como explicado anteriormente; isso permite que mais martensita se forme para uma taxa de resfriamento específica, produzindo maior dureza. O eixo da direita da Figura 11.15 mostra a porcentagem aproximada de martensita que está presente em diferentes durezas para essas ligas.

As curvas de temperabilidade também dependem do teor de carbono. Esse efeito está demonstrado na Figura 11.16 para uma série de aços-liga onde somente a concentração de carbono é variada. A dureza em qualquer posição Jominy aumenta em função da concentração de carbono.

Além disso, durante a produção industrial do aço, existe sempre uma ligeira e inevitável variação na composição e no tamanho médio dos grãos de um lote para outro. Essa variação resulta em alguma dispersão nos dados de temperabilidade medidos, que são representados frequentemente como uma faixa que indica os valores máximo e mínimo esperados para a liga específica. Tal faixa de temperabilidade está mostrada na Figura 11.17 para um aço ABNT/SAE/AISI 8640. Um H após a especificação de uma liga ABNT/SAE/AISI (por exemplo, 8640H) indica que a composição e as características da liga são tais que a sua curva de temperabilidade irá se situar em uma faixa especificada.

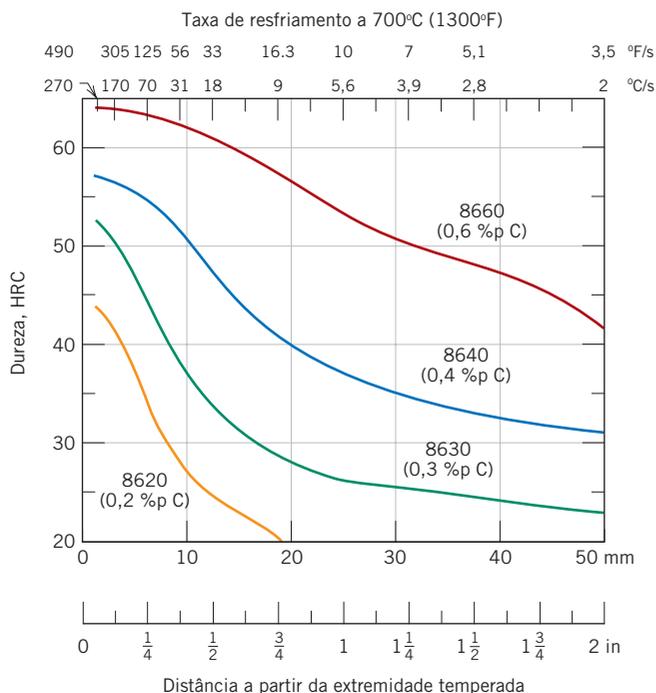
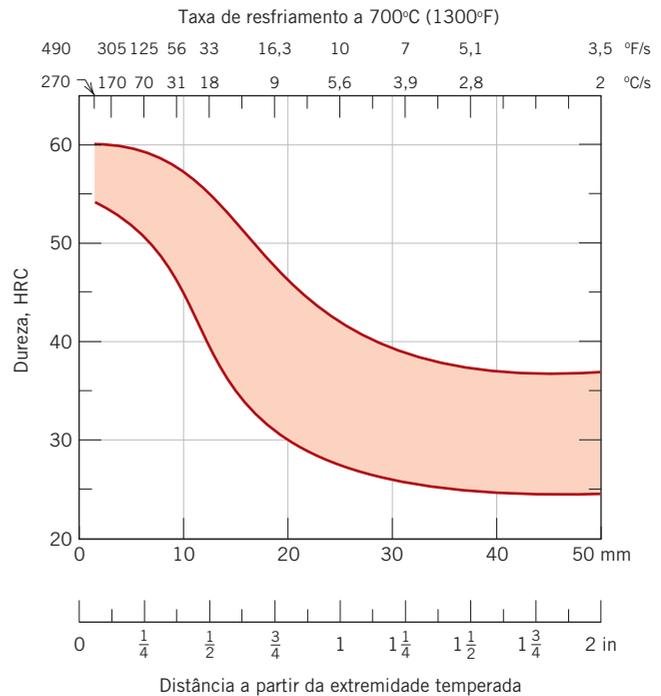


Figura 11.16 Curvas de temperabilidade para quatro ligas da série ABNT/SAE/AISI 8600 contendo o teor de carbono indicado.

(Adaptada de figura fornecida, por cortesia, pela Republic Steel Corporation.)

Figura 11.17 A faixa de temperabilidade para um aço ABNT/SAE/AISI 8640 indicando os limites máximo e mínimo. (Adaptada de figura fornecida, por cortesia, pela Republic Steel Corporation.)



Influência do Meio de Têmpera, do Tamanho e da Geometria da Amostra

O tratamento anterior da temperabilidade discutiu a influência tanto da composição da liga quanto da taxa de resfriamento ou de têmpera sobre a dureza. A taxa de resfriamento de uma amostra depende da taxa de remoção da energia térmica, a qual é uma função das características do meio de têmpera que está em contato com a superfície da amostra, assim como do tamanho e da geometria da amostra.

A *severidade da têmpera* é um termo usado com frequência para indicar a taxa de resfriamento; quanto mais rápido for o resfriamento, mais severa será a têmpera. Dos três meios de têmpera mais comuns — água, óleo e ar —, a água produz o resfriamento mais severo, seguida pelo óleo, que por sua vez é mais eficaz que o ar.² O grau de agitação de cada meio também influencia a taxa de remoção de calor. O aumento da velocidade do meio de resfriamento ao longo da superfície da amostra melhora a eficiência da têmpera. As têmperas em óleo são adequadas para o tratamento térmico de muitos aços-liga. De fato, para os aços com maior teor de carbono, a têmpera em água é muito severa, pois podem ser produzidas trincas ou ocorrer empenamento. O resfriamento ao ar de aços-carbono comuns austenitizados produz normalmente uma estrutura quase exclusivamente perlítica.

Durante a têmpera de uma amostra de aço, a energia térmica deve ser transportada para a superfície antes que possa ser dissipada no meio de têmpera. Como consequência, a taxa de resfriamento no interior de uma estrutura de aço varia de acordo com a posição e depende da geometria e do tamanho da estrutura. As Figuras 11.18a e 11.18b mostram a taxa de têmpera a 700°C (1300°F) em função do diâmetro de barras cilíndricas em quatro posições radiais (na superfície, a três quartos do raio, na metade do raio e no centro). A têmpera é feita em água (Figura 11.18a) e em óleo (Figura 11.18b) com agitação moderada; a taxa de resfriamento também está expressa em termos da distância Jominy equivalente, uma vez que esses dados são empregados, com frequência, em combinação com as curvas de temperabilidade. Também foram gerados diagramas semelhantes aos da Figura 11.18 para outras geometrias diferentes da cilíndrica (por exemplo, para chapas planas).

Uma utilidade desses diagramas é a previsão do perfil da dureza ao longo da seção transversal de uma amostra. Por exemplo, a Figura 11.19a compara as distribuições radiais da dureza em amostras cilíndricas de aço-carbono comum (ABNT/SAE/AISI 1040) e aço-liga (ABNT/SAE/AISI 4140); ambas as amostras têm diâmetro de 50 mm (2 in) e são temperadas em água. A diferença na temperabilidade fica evidente a partir desses dois perfis. O diâmetro da amostra também influencia a distribuição da dureza, como demonstrado na Figura 11.19b, na qual são traçados os perfis de dureza para cilindros de aço ABNT/SAE/AISI 4140 com diâmetros de 50 e 75 mm (2 e 3 in) temperados em óleo. O Problema-Exemplo 11.1 ilustra como esses perfis de dureza são determinados.

²Recentemente, foram desenvolvidos agentes de têmpera poliméricos aquosos [soluções compostas por água e um polímero (normalmente, poli(alquileno glicol) ou PAG)] que fornecem taxas de resfriamento entre as taxas da água e do óleo. A taxa de têmpera pode ser ajustada a exigências específicas, variando a concentração de polímero e a temperatura do banho de têmpera.

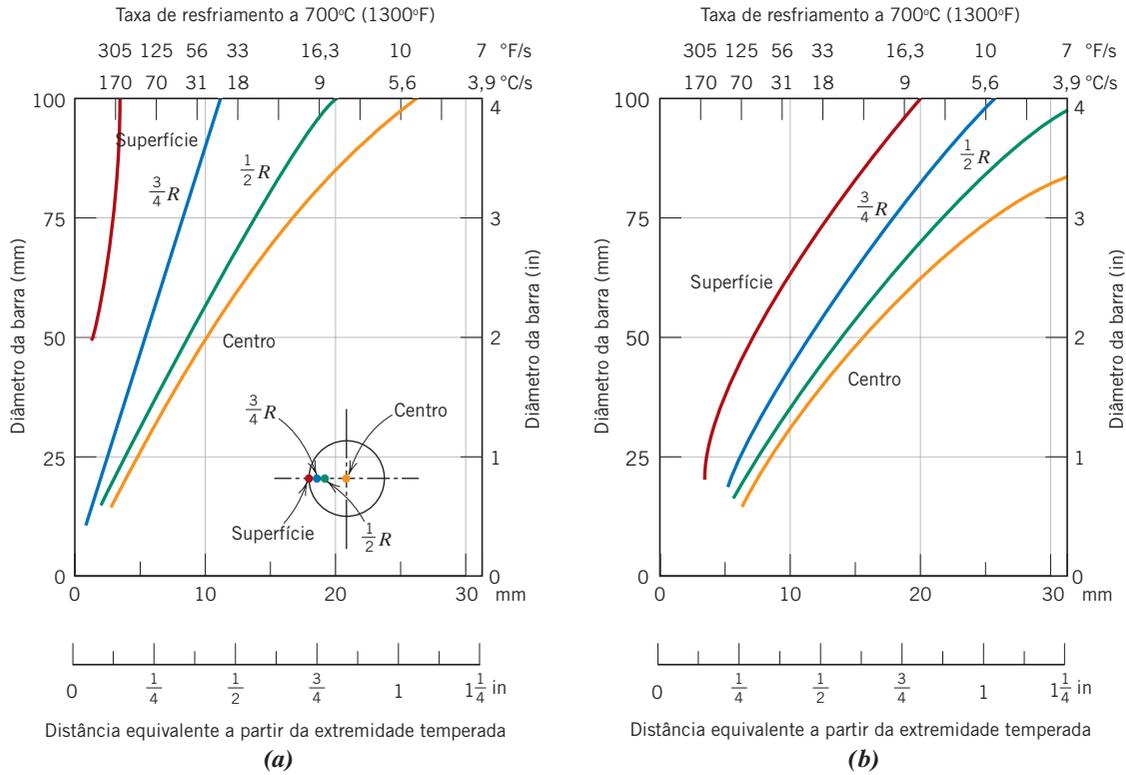


Figura 11.18 Taxa de resfriamento em função do diâmetro em posições na superfície, a três quartos do raio ($3/4R$), na metade do raio ($1/2R$), e no centro, para barras cilíndricas temperadas com (a) água e (b) óleo sob agitação moderada. As posições Jominy equivalentes estão incluídas ao longo dos eixos inferiores.
 [Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9ª edição, B. Bardes (Editor), 1978. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

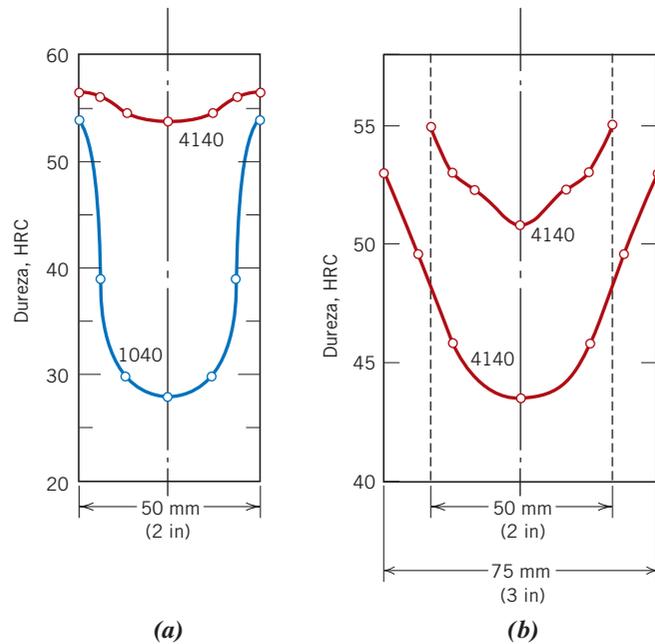


Figura 11.19 Perfis radiais de dureza para (a) amostras cilíndricas de aço 1040 e 4140 com diâmetro de 50 mm (2 in) temperadas em água moderadamente agitada, e (b) amostras cilíndricas de aço 4140 com diâmetros de 50 e 75 mm (2 e 3 in) temperadas em óleo moderadamente agitado.

PROBLEMA-EXEMPLO 11.1

Determinação do Perfil de Dureza para um Aço ABNT/SAE/AISI 1040 Tratado Termicamente

Determine o perfil radial da dureza para uma amostra cilíndrica de um aço ABNT/SAE/AISI 1040 com 50 mm (2 in) de diâmetro que foi temperada em água moderadamente agitada.

Solução

Em primeiro lugar, deve-se avaliar a taxa de resfriamento (em termos da distância a partir da extremidade temperada no ensaio Jominy) em posições radiais no centro, na superfície, na metade do raio e a três quartos do raio da amostra cilíndrica. Isso é conseguido com o auxílio do gráfico para a taxa de resfriamento em função do diâmetro da barra para o meio de resfriamento apropriado, nesse caso, a Figura 11.18a. Então, deve-se converter a taxa de resfriamento em cada uma dessas posições radiais em um valor de dureza, a partir de um gráfico da temperabilidade para a liga em questão. Finalmente, deve-se determinar o perfil de dureza traçando a dureza em função da posição radial.

Esse procedimento está demonstrado na Figura 11.20 para a posição central. Observe que, para um cilindro temperado em água com 50 mm (2 in) de diâmetro, a taxa de resfriamento no centro é equivalente àquela a aproximadamente 9,5 mm (3/8 in) da extremidade temperada de um corpo de prova de Jominy (Figura 11.20a). Isso corresponde a uma dureza de aproximadamente 28 HRC, como pode ser visto no gráfico da temperabilidade para o aço ABNT/SAE/AISI 1040 (Figura 11.20b). Finalmente, esse ponto é marcado no perfil de durezas da Figura 11.20c.

As durezas na superfície, na metade do raio e a três quartos do raio podem ser determinadas de maneira semelhante. Um perfil completo foi incluído na figura, e os dados usados estão mostrados na tabela a seguir.

Posição Radial	Distância Equivalente a partir da Extremidade Temperada [mm (in)]	Dureza (HRC)
Centro	9,5 ($\frac{3}{8}$)	28
Metade do raio	8 ($\frac{5}{16}$)	30
Três quartos do raio	4,8 ($\frac{3}{16}$)	39
Superfície	1,6 ($\frac{1}{16}$)	54

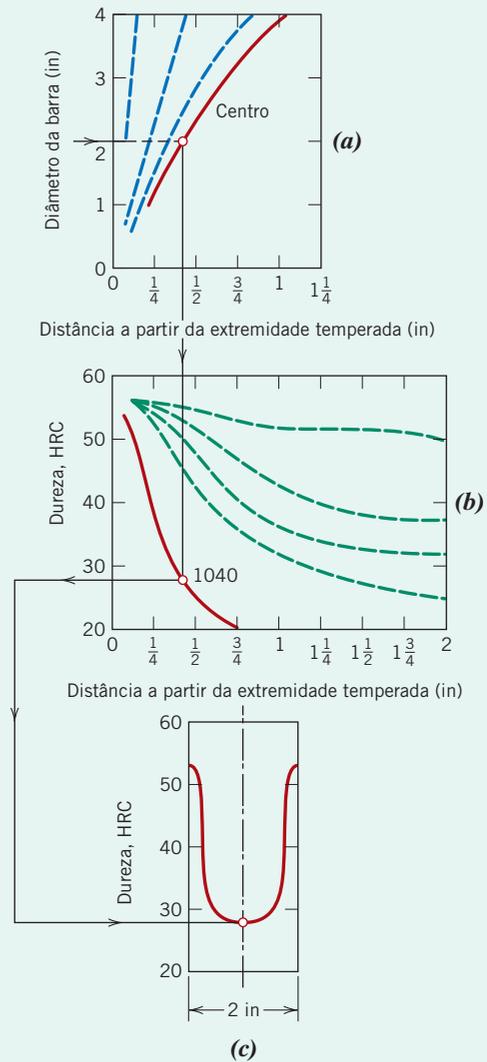


Figura 11.20 Emprego de dados de temperabilidade para a geração de perfis de dureza. (a) A taxa de resfriamento no centro de um corpo de provas com 50 mm (2 in) de diâmetro, temperado em água, é determinada. (b) A taxa de resfriamento é convertida em dureza HRC para um aço ABNT/SAE/AISI 1040. (c) A dureza Rockwell é traçada no perfil radial de durezas.



EXEMPLO DE PROJETO 11.1

Seleção de um Aço e do Tratamento Térmico

É necessário selecionar um aço para um eixo de saída de uma caixa de engrenagens. O projeto pede um eixo cilíndrico com diâmetro de 1 in, com dureza superficial de pelo menos 38 HRC e uma ductilidade mínima de 12 % AL. Especifique uma liga e um tratamento para atender esses critérios.

Solução

Em primeiro lugar, o custo também é, muito provavelmente, uma importante consideração de projeto. Isso talvez eliminaria aços relativamente caros, tais como os inoxidáveis e aqueles que são endurecíveis por precipitação. Portanto, vamos começar analisando os aços-carbono comuns e os aços de baixa liga, e quais tratamentos estão disponíveis para alterar suas características mecânicas.

É improvável que um simples trabalho a frio em um desses aços venha a produzir a combinação desejada de dureza e ductilidade. Por exemplo, a partir da Figura 6.19, uma dureza de 38 HRC corresponde a um limite de resistência à tração de 1200 MPa (175.000 psi). O limite de resistência à tração em função da porcentagem de trabalho a frio para um aço ABNT/SAE/AISI 1040 está representado na Figura 7.19b, na qual pode-se observar que para 50 %TF obtém-se um limite de resistência à tração de apenas aproximadamente 900 MPa (130.000 psi); além disso, a ductilidade correspondente é de aproximadamente 10 % AL (Figura 7.19c). Assim, essas duas propriedades não atendem às condições de projeto especificadas; além disso, o trabalho a frio de outros aços-carbono comuns ou aços de baixa liga provavelmente também não atingiriam os valores mínimos exigidos.

Outra possibilidade seria realizar uma série de tratamentos térmicos nos quais o aço seria austenitizado, temperado (para formar martensita), e finalmente revenido. Vamos agora examinar as propriedades mecânicas de vários aços-carbono comuns e de aços de baixa liga que foram tratados termicamente dessa maneira. A dureza superficial do material temperado (que, por fim, afeta a dureza do material revenido) dependerá tanto do teor de elementos de liga quanto do diâmetro do eixo, como foi discutido nas duas seções anteriores. Por exemplo, o grau no qual a dureza superficial diminui em função do diâmetro está representado na Tabela 11.12 para um aço ABNT/SAE/AISI 1060 que foi temperado em óleo. Adicionalmente, a dureza superficial após o revenido também dependerá da temperatura e do tempo de revenimento.

Foram levantados dados da dureza e da ductilidade após a têmpera e após o revenido para um aço-carbono comum (ABNT/AISI/SAE 1040) e para vários aços de baixa liga comuns e facilmente disponíveis. Estes estão apresentados na Tabela 11.13. O meio de têmpera (óleo ou água) está indicado e as temperaturas de revenido foram de 540°C (1000°F), 595°C (1100°F) e 650°C (1200°F). Como se pode observar, as únicas combinações liga-tratamento térmico que atendem aos critérios estipulados são a liga ABNT/SAE/AISI 4150 temperada em óleo e revenida a 540°C, a liga ABNT/SAE/AISI 4340 temperada em óleo e revenida a 540°C, e a liga ABNT/SAE/AISI 6150 temperada em óleo e revenida a 540°C. Os dados para essas ligas e tratamentos térmicos estão em negrito na tabela. Os custos desses três materiais são provavelmente comparáveis; entretanto, uma análise de custos deve ser conduzida.

Tabela 11.12 Durezas Superficiais para Cilindros de Aço ABNT/SAE/AISI 1060 com Diferentes Diâmetros e Temperados em Óleo

Diâmetro (in)	Dureza Superficial (HRC)
0,5	59
1	34
2	30,5
4	29

Adicionalmente, a liga ABNT/SAE/AISI 6150 apresenta a maior ductilidade (por uma pequena margem), o que daria a essa liga uma pequena vantagem no processo de seleção.

Tabela 11.13 Valores da Dureza Rockwell C (Superficial) e do Alongamento Percentual para Cilindros com 1 in de Diâmetro de Seis Aços Diferentes na Condição após a Têmpera e para Vários Tratamentos Térmicos de Revenido

Especificação da Liga/ Meio de Têmpera	Após a Têmpera Dureza (HRC)	Revenido a 540°C (1000°F)		Revenido a 595°C (1100°F)		Revenido a 650°C (1200°F)	
		Dureza (HRC)	Ductilidade (%AL)	Dureza (HRC)	Ductilidade (%AL)	Dureza (HRC)	Ductilidade (%AL)
1040/óleo	23	(12,5) ^a	26,5	(10) ^a	28,2	(5,5) ^a	30,0
1040/água	50	(17,5) ^a	23,2	(15) ^a	26,0	(12,5) ^a	27,7
4130/água	51	31	18,5	26,5	21,2	—	—
4140/óleo	55	33	16,5	30	18,8	27,5	21,0
4150/óleo	62	38	14,0	35,5	15,7	30	18,7
4340/óleo	57	38	14,2	35,5	16,5	29	20,0
6150/óleo	60	38	14,5	33	16,0	31	18,7

^aEsses valores de dureza são apenas aproximados, pois são inferiores a 20 HRC.

No que se refere à forma da amostra, uma vez que a energia térmica é dissipada para o meio de têmpera na superfície da amostra, a taxa de resfriamento para um tratamento por têmpera específico depende da razão entre a área da superfície e a massa da amostra. Quanto maior for essa razão, mais rápida será a taxa de resfriamento e, consequentemente, mais profundo será o efeito de endurecimento. As formas irregulares com arestas e cantos apresentam maior razão superfície-massa do que as formas regulares e arredondadas (por exemplo, esferas e cilindros) e são, dessa forma, mais suscetíveis ao endurecimento por têmpera.

Inúmeros aços são suscetíveis a um tratamento térmico para formar martensita, e um dos critérios mais importantes no processo de seleção é a temperabilidade. As curvas de temperabilidade, quando usadas em conjunto com gráficos como os da Figura 11.18 para vários meios de resfriamento, podem servir para garantir a adequação de um aço específico para uma dada aplicação. Ou, de maneira inversa, pode ser determinada a adequação de um procedimento de têmpera para uma dada liga. Para peças que deverão ser empregadas em aplicações envolvendo tensões relativamente elevadas, um mínimo de 80% de martensita deve ser produzido em todo o interior do material em consequência do procedimento de têmpera. Um mínimo de apenas 50% é necessário para as peças submetidas a tensões moderadas.



Verificação de Conceitos 11.8 Cite os três fatores que influenciam o grau no qual a martensita é formada ao longo de toda a seção transversal de uma amostra de aço. Para cada um deles, diga como a quantidade da martensita formada pode ser aumentada.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Como a seção anterior destacou, para amostras cilíndricas de aços que foram temperadas, a dureza superficial depende não apenas da composição da liga e do meio de têmpera, mas também do diâmetro da amostra. Da mesma maneira, as características mecânicas de amostras de aço que foram temperadas e subsequentemente revenidas também serão uma função do diâmetro da amostra. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 11.21, que mostra os gráficos do limite de resistência à tração, do limite de escoamento e da ductilidade (% AL) em função da temperatura de revenido para quatro diâmetros — 12,5 mm (0,5 in), 25 mm (1 in), 50 mm (2 in) e 100 mm (4 in) — de um aço 4140 temperado em óleo.

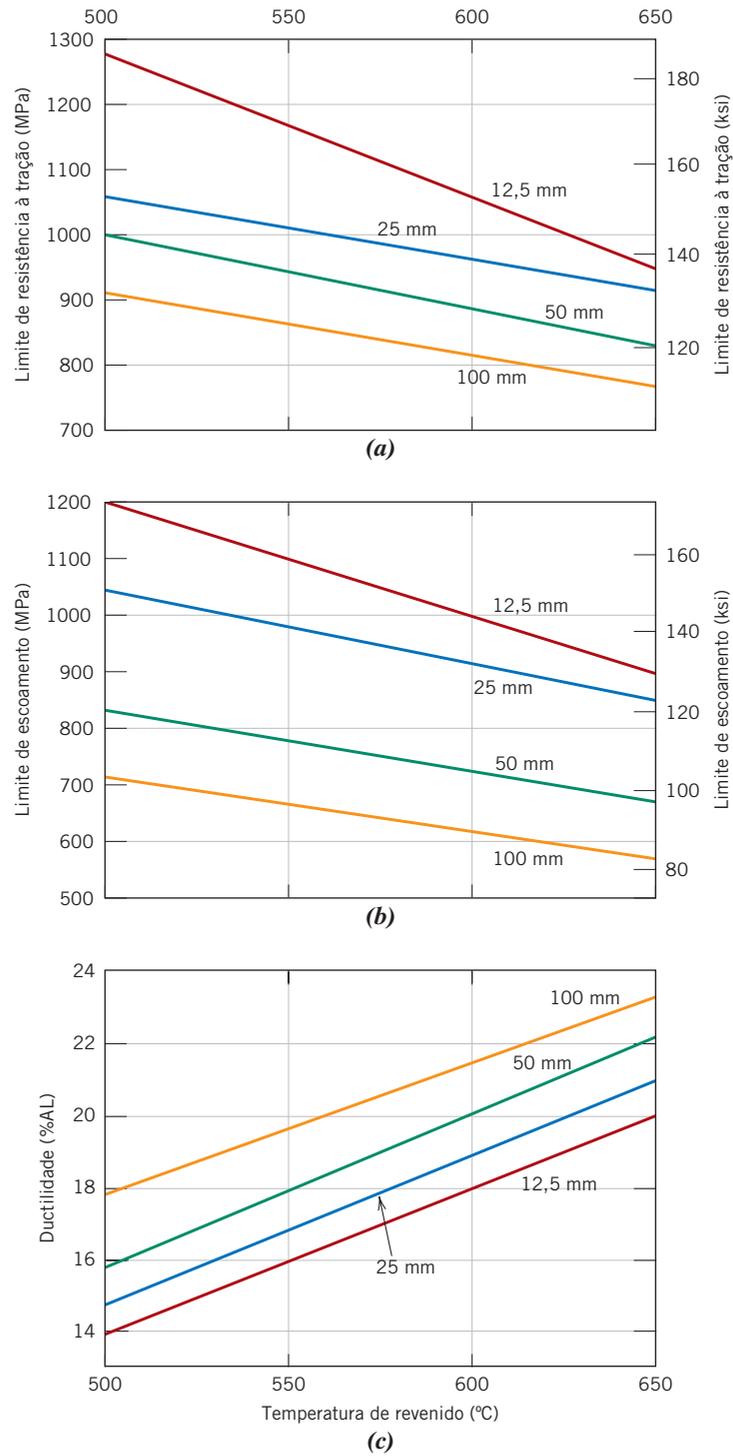


Figura 11.21 Para amostras cilíndricas de um aço ABNT/SAE/AISI 4140 temperado em óleo, (a) o limite de resistência à tração, (b) o limite de escoamento e (c) a ductilidade (porcentagem de alongamento) em função da temperatura de revenido para diâmetros de 12,5 mm (0,5 in), 25 mm (1 in), 50 mm (2 in) e 100 mm (4 in).

11.9 ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

endurecimento por precipitação

A resistência e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de partículas extremamente pequenas e uniformemente dispersas de uma segunda fase no interior da matriz da fase original; isso deve ocorrer por transformações de fases que são induzidas por tratamentos térmicos apropriados. O processo é chamado de **endurecimento por precipitação**, pois as pequenas partículas da nova fase são denominadas *precipitados*. O termo *endurecimento por envelhecimento* também é usado para designar esse procedimento, pois a resistência se desenvolve ao longo do tempo, ou à medida que a liga envelhece. Exemplos de ligas endurecidas por tratamentos de precipitação incluem as ligas alumínio-cobre, cobre-berílio, cobre-estanho e magnésio-alumínio; algumas ligas ferrosas também são endurecidas por precipitação.

O endurecimento por precipitação e o tratamento de aços para formar martensita revenida são fenômenos totalmente diferentes, apesar de os procedimentos de tratamento térmico serem semelhantes; portanto, os processos não devem ser confundidos. A principal diferença está nos mecanismos pelos quais o endurecimento e o aumento da resistência são obtidos. Essas diferenças deverão ficar evidentes à medida que o endurecimento por precipitação for explicado.

Tratamentos Térmicos

Uma vez que o endurecimento por precipitação resulta do desenvolvimento de partículas de uma nova fase, a explicação do procedimento de tratamento térmico fica facilitada com o uso de um diagrama de fases. Embora, na prática, muitas ligas que podem ser endurecidas por precipitação contenham dois ou mais elementos de liga, a discussão fica simplificada quando se faz referência a um sistema binário. O diagrama de fases deve possuir a forma que está mostrada para o sistema hipotético A-B na Figura 11.22.

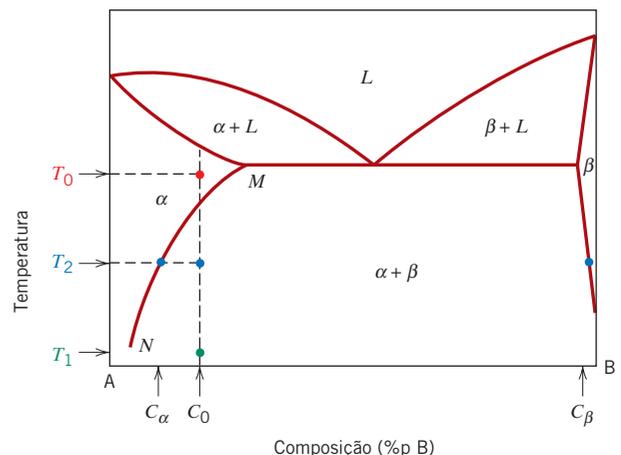
Duas características obrigatórias devem ser exibidas pelos diagramas de fases dos sistemas de liga para haver endurecimento por precipitação: haver uma solubilidade máxima apreciável de um componente no outro, da ordem de vários pontos percentuais; e haver um limite de solubilidade que diminua rapidamente na concentração do componente principal com a redução da temperatura. Essas duas condições são satisfeitas por esse diagrama de fases hipotético (Figura 11.22). A solubilidade máxima corresponde à composição no ponto *M*. Adicionalmente, a fronteira do limite de solubilidade entre os campos de fases α e $\alpha + \beta$ diminui dessa concentração máxima até um teor muito baixo de B em A, no ponto *N*. Além disso, a composição de uma liga endurecível por precipitação deve ser menor que a solubilidade máxima. Essas condições são necessárias, porém *não* suficientes para que ocorra o endurecimento por precipitação em uma liga. Uma exigência adicional está discutida abaixo.

Tratamento Térmico de Solubilização

tratamento térmico de solubilização

O endurecimento por precipitação é obtido por dois tratamentos térmicos diferentes. O primeiro é um **tratamento térmico de solubilização**, no qual todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica. Na Figura 11.22, considere uma liga com composição C_0 . O tratamento consiste em aquecer a liga até uma temperatura no campo de fases $\alpha - \text{digamos}$,

Figura 11.22 Diagrama de fases hipotético para uma liga que pode ser endurecida por precipitação com composição C_0 .



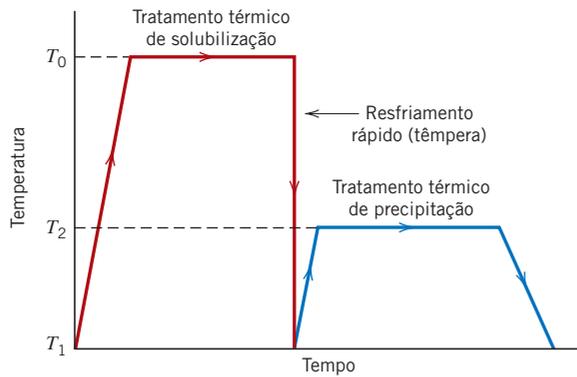


Figura 11.23 Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o de precipitação para o endurecimento por precipitação.

T_0 — e aguardar até que toda a fase β que possa ter estado presente seja completamente dissolvida. Nesse ponto, a liga consiste apenas em uma fase α com composição C_0 . Esse procedimento é seguido pelo resfriamento rápido, até uma temperatura T_1 , que para muitas ligas é a temperatura ambiente, de modo que se previne qualquer processo de difusão e a formação de qualquer fração da fase β . Assim, existe uma situação fora de equilíbrio na qual apenas a solução sólida da fase α , supersaturada com átomos de B, está presente em T_1 ; nesse estado, a liga é relativamente dúctil e pouco resistente. Adicionalmente, para a maioria das ligas, as taxas de difusão em T_1 são extremamente baixas, de modo que a fase α é mantida nessa temperatura durante períodos de tempo relativamente longos.

Tratamento Térmico de Precipitação

Para o segundo tratamento, ou **tratamento térmico de precipitação**, a solução sólida α supersaturada é normalmente aquecida até uma temperatura intermediária T_2 (Figura 11.22) na região bifásica $\alpha + \beta$, em cuja temperatura as taxas de difusão tornam-se apreciáveis. Precipitados da fase β começam a se formar como partículas finamente dispersas com composição C_β , em um processo que é algumas vezes denominado *envelhecimento*. Após o tempo de envelhecimento apropriado em T_2 , a liga é resfriada até a temperatura ambiente; normalmente, essa taxa de resfriamento não é uma consideração importante. Tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o de precipitação estão representados em um gráfico da temperatura em função do tempo (Figura 11.23). A natureza dessas partículas da fase β e, subseqüentemente, a resistência e a dureza da liga dependem tanto da temperatura de precipitação T_2 quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Para algumas ligas, o envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de períodos de tempo prolongados.

A dependência do crescimento das partículas β precipitadas em relação ao tempo e à temperatura sob condições isotérmicas de tratamento térmico pode ser representada por curvas em forma de “C” semelhantes às da Figura 10.18 para a transformação eutetoide nos aços. Entretanto, é mais útil e conveniente apresentar os dados como o limite de resistência à tração, limite de escoamento ou dureza à temperatura ambiente em função do logaritmo do tempo de envelhecimento, à temperatura constante T_2 . O comportamento para uma liga típica endurecível por precipitação está representado esquematicamente na Figura 11.24. Com o aumento do tempo, a resistência, ou a dureza, aumenta, atinge um máximo e, finalmente, diminui. Essa redução na resistência e na dureza, que ocorre após longo período de tempo, é conhecida como **superenvelhecimento**. A influência da temperatura é incorporada pela superposição, em um único gráfico, das curvas em diversas temperaturas.

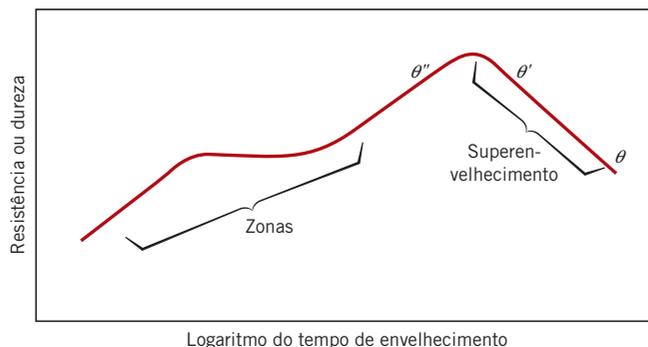
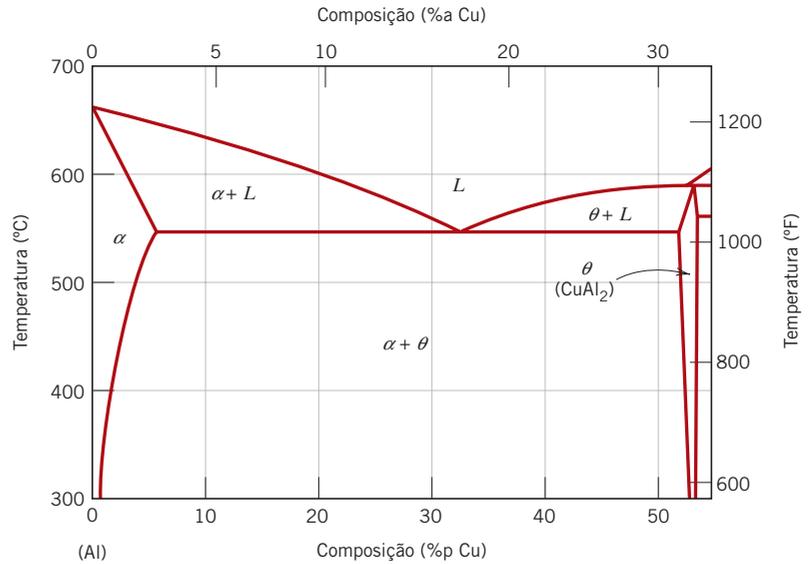


Figura 11.24 Diagrama esquemático mostrando a resistência e a dureza em função do logaritmo do tempo de envelhecimento à temperatura constante durante o tratamento térmico de precipitação.

tratamento térmico de precipitação

superenvelhecimento

Figura 11.25 A região rica em alumínio do diagrama de fases alumínio-cobre. (Adaptado de J. L. Murray, *International Metals Review*, 30, 5, 1985. Reimpresso sob permissão da ASM International.)



Mecanismo de Endurecimento

O endurecimento por precipitação é empregado comumente em ligas de alumínio de alta resistência. Embora inúmeras dessas ligas tenham diferentes proporções e combinações de elementos de liga, o mecanismo de endurecimento talvez tenha sido mais extensivamente estudado para as ligas alumínio-cobre. A Figura 11.25 apresenta a região rica em alumínio do diagrama de fases alumínio-cobre. A fase α é uma solução sólida substitucional do cobre no alumínio, enquanto o composto intermetálico CuAl_2 é designado como a fase θ . Para uma liga alumínio-cobre com composição de, por exemplo, 96 %p Al-4 %p Cu, no desenvolvimento dessa fase θ de equilíbrio durante o tratamento térmico de precipitação, várias fases de transição são primeiramente formadas em uma sequência específica. As propriedades mecânicas são influenciadas pela natureza das partículas dessas fases de transição. Durante o estágio inicial de endurecimento (para tempos curtos — Figura 11.24), os átomos de cobre aglomeram-se na forma de discos muito pequenos e finos com espessura de apenas um ou dois átomos e aproximadamente 25 átomos de diâmetro; esses aglomerados formam-se em incontáveis posições no interior da fase α . Os aglomerados, algumas vezes chamados de *zonas*, são tão pequenos que não são realmente considerados como partículas distintas de precipitado. Entretanto, com o transcorrer do tempo e a subsequente difusão dos átomos de cobre, as zonas se tornam partículas conforme aumentam de tamanho. Essas partículas de precipitado passam então através de duas fases de transição (representadas como θ'' e θ'), antes da formação da fase de equilíbrio θ (Figura 11.26c). As partículas da fase de transição para uma liga de alumínio AA 7150 endurecida por precipitação estão mostradas na micrografia eletrônica da Figura 11.27.

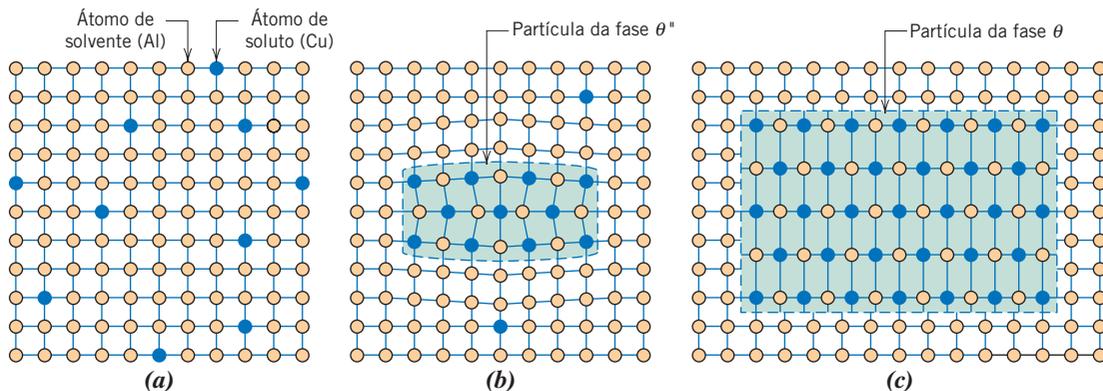


Figura 11.26 Representação esquemática de vários estágios na formação da fase precipitada de equilíbrio (θ). (a) Uma solução sólida α supersaturada. (b) Uma fase precipitada de transição θ'' . (c) A fase de equilíbrio θ na fase matriz α .

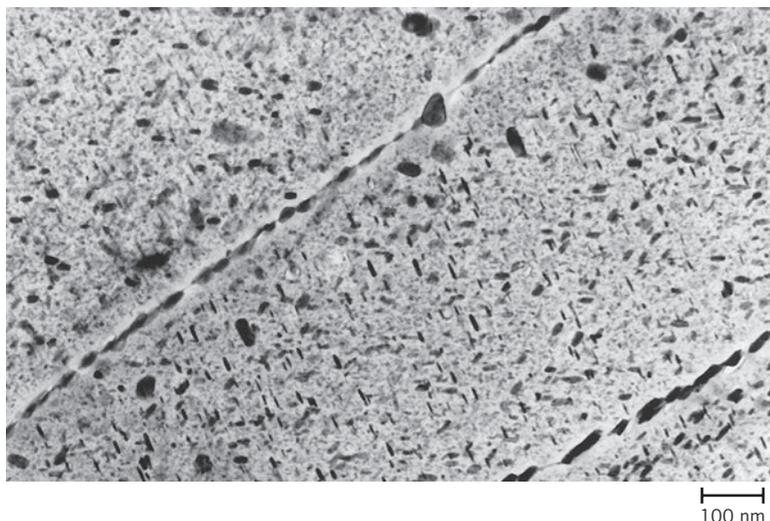


Figura 11.27 Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a microestrutura de uma liga de alumínio AA 7150-T651 (6,2 %p Zn; 2,3 %p Cu; 2,3 %p Mg; 0,12 %p Zr; o restante é Al) que foi endurecida por precipitação. A fase matriz, mais clara na micrografia, é uma solução sólida de alumínio. A maior parte das pequenas partículas escuras de precipitado em forma de placas é uma fase de transição η' , sendo o restante a fase de equilíbrio η ($MgZn_2$). Observe que os contornos dos grãos estão “decorados” por algumas dessas partículas. Ampliação de 90.000 \times . (Cortesia de G. H. Narayanan e A. G. Miller, Boeing Commercial Airplane Company.)

Os efeitos de aumento de resistência e de endurecimento mostrados na Figura 11.24 resultam das inúmeras partículas dessas fases de transição e metaestáveis. Como observado na figura, a resistência máxima coincide com a formação da fase θ'' , que pode ser preservada no resfriamento da liga até a temperatura ambiente. O superenvelhecimento resulta da continuação do crescimento das partículas e do desenvolvimento das fases θ' e θ .

O processo de aumento de resistência é acelerado conforme a temperatura é aumentada. Isso está demonstrado na Figura 11.28a, um gráfico do limite de escoamento em função do logaritmo do tempo para uma liga de alumínio AA 2014 em várias temperaturas de precipitação diferentes. De maneira ideal, a temperatura e o tempo para o tratamento térmico de precipitação devem ser projetados para produzir uma dureza ou resistência próxima à máxima. Uma redução na ductilidade está associada ao aumento da resistência. Isso está demonstrado na Figura 11.28b para a mesma liga de alumínio AA 2014 em diversas temperaturas.

Nem todas as ligas que satisfazem às condições citadas anteriormente em relação à composição e à configuração do diagrama de fases são suscetíveis a um endurecimento por precipitação. Adicionalmente, devem ocorrer deformações na rede na interface precipitado-matriz. Para as ligas alumínio-cobre existe uma distorção da estrutura da rede cristalina em torno e na vizinhança das partículas dessas fases de transição (Figura 11.26b). Durante a deformação plástica, os movimentos das discordâncias são efetivamente impedidos como resultado dessas distorções e, conseqüentemente, a liga torna-se mais dura e mais resistente. Conforme a fase θ se forma, o superenvelhecimento resultante (amolecimento e perda de resistência) é explicado por uma redução na resistência ao escorregamento que é proporcionada por essas partículas de precipitado.

As ligas que apresentam um endurecimento por precipitação apreciável à temperatura ambiente e após intervalos de tempo relativamente curtos devem ser temperadas e armazenadas sob condições refrigeradas. Várias ligas de alumínio usadas como rebites exibem esse comportamento. Elas são preparadas enquanto ainda estão macias, e então endurecem por envelhecimento na temperatura ambiente normal. Esse processo é denominado **envelhecimento natural**; o **envelhecimento artificial** é conduzido sob temperaturas elevadas.

envelhecimento natural, envelhecimento artificial

Considerações Diversas

Os efeitos combinados do encruamento e do endurecimento por precipitação podem ser empregados em ligas de alta resistência. A seqüência desses procedimentos de endurecimento é importante na produção de ligas que apresentam a combinação ótima de propriedades mecânicas. Normalmente, a liga é tratada termicamente por solubilização e então temperada. Isso é seguido por um trabalho a frio e, finalmente, pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação. No tratamento final ocorre uma pequena perda de resistência como resultado da recristalização. Se a liga for endurecida por precipitação antes do trabalho a frio, mais energia deve ser gasta em sua deformação; adicionalmente, também podem ocorrer trincas por causa da redução na ductilidade que acompanha o endurecimento por precipitação.

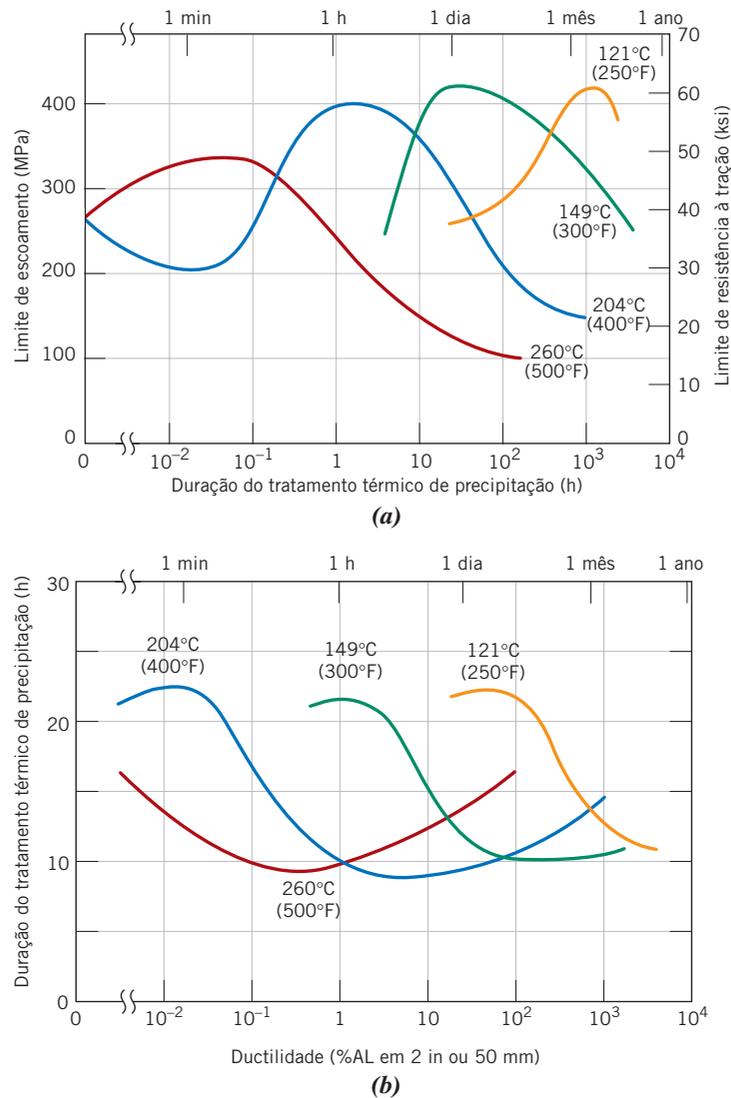


Figura 11.28 Características do endurecimento por precipitação de uma liga de alumínio AA 2014 (0,9 %p Si; 4,4 %p Cu; 0,8 %p Mn; 0,5 %p Mg) em quatro temperaturas de envelhecimento diferentes: (a) limite de escoamento e (b) ductilidade (% AL).

[Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker (Editor-gerente), 1979. Reproduzida com permissão da ASM International, Materials Park, OH.]

A maioria das ligas endurecidas por precipitação tem limites em relação às suas temperaturas máximas de serviço. A exposição a temperaturas nas quais ocorre envelhecimento pode levar a uma perda de resistência por causa do superenvelhecimento.

RESUMO

Ligas Ferrosas

- As *ligas ferrosas* (aços e ferros fundidos) são aquelas nas quais o ferro é o constituinte principal. A maioria dos aços contém menos de 1,0 %p C e, além disso, outros elementos de liga, os quais tornam esses materiais suscetíveis a tratamentos térmicos (e a uma melhoria das propriedades mecânicas) e/ou mais resistentes à corrosão.
- As ligas ferrosas são empregadas extensivamente como materiais de engenharia, pois:

Os compostos contendo ferro são abundantes.

Estão disponíveis técnicas econômicas de extração, refino e fabricação.

Elas podem ser projetadas para exibir uma ampla variedade de propriedades mecânicas e físicas.

- As limitações das ligas ferrosas incluem o seguinte:
 - Massas específicas relativamente altas
 - Condutividades elétricas comparativamente baixas
 - Susceptibilidade à corrosão em ambientes comuns
- Os tipos de aços mais usuais são os aços-carbono comuns com baixo teor de carbono, os aços de baixa liga e alta resistência, os aços com médio teor de carbono, os aços-ferramenta e os aços inoxidáveis.
- Os aços-carbono comuns contêm (além do carbono) um pouco de manganês e apenas concentrações residuais de outras impurezas.
- Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com o principal constituinte microestrutural. As três classes são ferríticos, austeníticos e martensíticos.
- Os ferros fundidos têm um teor de carbono mais elevado que os aços — normalmente entre 3,0 %p e 4,5 %p C — assim como outros elementos de liga, notadamente o silício. Nesses materiais, a maioria do carbono existe na forma de grafita, em vez de estar combinado com o ferro como cementita.
- Os ferros cinzento, dúctil (ou nodular), maleável e vermicular (grafítico compacto) são os quatro tipos de ferro fundido mais largamente utilizados; os três últimos são razoavelmente dúcteis.

Ligas Não Ferrosas

- Todas as demais ligas enquadram-se na categoria de não ferrosas, que é, ainda, subdividida de acordo com o metal base ou com alguma característica distinta que é compartilhada por um grupo de ligas.
- As ligas não ferrosas podem ainda ser subclassificadas como forjadas ou fundidas. As ligas suscetíveis à conformação por deformação são classificadas como forjadas. As ligas fundidas são relativamente frágeis e, portanto, a fabricação por fundição é mais apropriada.
- Foram discutidas sete classificações de ligas não ferrosas — as ligas de cobre, alumínio, magnésio, titânio, os metais refratários, as superligas e os metais nobres — assim como as ligas diversas (níquel, chumbo, estanho, zinco e zircônio).

Operações de Conformação

- As *operações de conformação* são aquelas nas quais uma peça metálica é moldada por deformação plástica.
- Quando a deformação é realizada acima da temperatura de recristalização, ela é denominada *trabalho a quente*; de outra maneira, é denominada *trabalho a frio*.
- O forjamento, a laminação, a extrusão e a trefilação são quatro das técnicas de conformação mais comuns (Figura 11.9).

Fundição

- Dependendo das propriedades e da forma da peça acabada, a fundição pode ser o processo de fabricação mais desejável e econômico.
- As técnicas de fundição mais comuns são a fundição em areia, com matriz, de precisão, com espuma perdida, e contínua.

Técnicas Diversas

- A metalurgia do pó envolve a compactação de partículas metálicas pulverizadas em uma forma desejada, que é então densificada por um tratamento térmico. A MP é usada principalmente para metais com baixas ductilidades e/ou temperaturas de fusão elevadas.
- A soldagem é aplicada para unir duas ou mais peças; uma ligação de fusão se forma pela fusão de partes das peças de trabalho e, em algumas situações, de um material de enchimento.

Processos de Recozimento

- A exposição de um material a uma temperatura elevada durante um período de tempo prolongado, seguida pelo resfriamento até a temperatura ambiente em uma taxa relativamente lenta, é denominada *recozimento*.
- Durante o recozimento subcrítico, uma peça trabalhada a frio é tornada mais macia e mais dúctil como consequência de recristalização.
- Tensões internas residuais que tenham sido introduzidas são eliminadas durante um recozimento para alívio de tensões.
- Nas ligas ferrosas, a normalização é empregada para refinar e melhorar a estrutura dos grãos.

Tratamento Térmico de Aços

- Para os aços de alta resistência, a melhor combinação de características mecânicas pode ser obtida se uma microestrutura predominantemente martensítica for desenvolvida em toda a seção transversal; essa microestrutura é convertida em martensita revenida durante um tratamento térmico de revenido.
- A *temperabilidade* é um parâmetro usado para avaliar a influência da composição na susceptibilidade à formação de uma estrutura predominantemente martensítica durante algum tratamento térmico específico. O teor de martensita é determinado considerando medidas de dureza.
- A determinação da temperabilidade é feita por meio do ensaio Jominy da extremidade temperada padronizado (Figura 11.12), a partir do qual são geradas curvas de temperabilidade.

- Uma *curva de temperabilidade* traça a dureza em função da distância a partir da extremidade temperada de um corpo de provas Jominy. A dureza diminui com a distância a partir da extremidade temperada (Figura 11.13), uma vez que a taxa de têmpera diminui com essa distância, assim como também ocorre com o teor de martensita. Cada aço tem sua própria curva de temperabilidade distinta.
- O meio de têmpera também influenciará a porcentagem de formação da martensita. Entre os meios de têmpera comuns, a água é o mais eficiente, seguida pelos polímeros aquosos, óleo e ar, nessa ordem. O aumento do nível de agitação do meio também melhora a eficiência da têmpera.
- As relações entre a taxa de resfriamento e o tamanho e a geometria da amostra para um meio de têmpera específico são expressas com frequência em gráficos empíricos (Figuras 11.18a e 11.18b). Esses gráficos podem ser usados em combinação com dados de temperabilidade para estimar os perfis de dureza ao longo de uma seção transversal (Problema-Exemplo 11.1).

Endurecimento por Precipitação

- Algumas ligas são suscetíveis ao *endurecimento por precipitação* — isto é, ao aumento da resistência pela formação de partículas muito pequenas de uma segunda fase, ou precipitados.
- O controle do tamanho da partícula e, subsequentemente, da resistência é obtido por dois tratamentos térmicos:

No primeiro, ou tratamento térmico de *solubilização*, todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica; o resfriamento rápido até uma temperatura relativamente baixa preserva esse estado.

Durante o segundo tratamento, ou tratamento por *precipitação* (a uma temperatura constante), partículas de precipitado se formam e crescem; a resistência, a dureza e a ductilidade são dependentes do tempo de tratamento térmico (e do tamanho das partículas).

- A resistência e a dureza aumentam com o tempo até um valor máximo e então diminuem durante o superenvelhecimento (Figura 11.24). Esse processo é acelerado com o aumento da temperatura (Figura 11.28a).
- O fenômeno de aumento da resistência pode ser explicado em termos de uma maior resistência ao movimento das discordâncias por deformações na rede que são geradas na vizinhança dessas partículas de precipitado microscopicamente pequenas.

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste momento, completamos nossos comentários sobre o processamento/estrutura/propriedades/desempenho para os aços. Para fins de resumo, a Figura 11.29 mostra as relações desses elementos de processamento, estrutura e propriedade para esse grupo de ligas. Ela foi compilada dos resumos fornecidos nos capítulos anteriores, incluindo ainda tópicos discutidos neste capítulo.

Em sua maioria, os componentes individuais encontrados nas inter-relações da Figura 11.29 são de natureza conceitual — isto é, representam os aspectos científicos dos materiais (em contraste aos aspectos de engenharia). Também geramos um diagrama de relações processamento/estrutura/propriedades/desempenho (para os aços) tirado de uma perspectiva da engenharia de materiais; esse diagrama está mostrado na Figura 11.30.

Termos e Conceitos Importantes

aço-carbono comum
 aço de alta resistência e baixa liga (ARBL)
 aço inoxidável
 aço-liga
 alívio de tensões
 austenitização
 bronze
 endurecimento por precipitação
 ensaio Jominy da extremidade temperada
 envelhecimento artificial
 envelhecimento natural
 esferoidização
 especificação de revenido

extrusão
 ferro dúctil (nodular)
 ferro fundido
 ferro fundido branco
 ferro fundido cinzento
 ferro fundido maleável
 ferro fundido vermicular
 forjamento
 laminação
 latão
 liga ferrosa
 liga forjada
 liga não ferrosa
 metalurgia do pó — MP (P/M *powder metallurgy*)

normalização
 recozimento
 recozimento pleno
 recozimento subcrítico
 resistência específica
 soldagem
 superenvelhecimento
 temperabilidade
 temperatura crítica inferior
 temperatura crítica superior
 trabalho a frio
 trabalho a quente
 tratamento térmico de precipitação
 tratamento térmico de solubilização
 trefilação

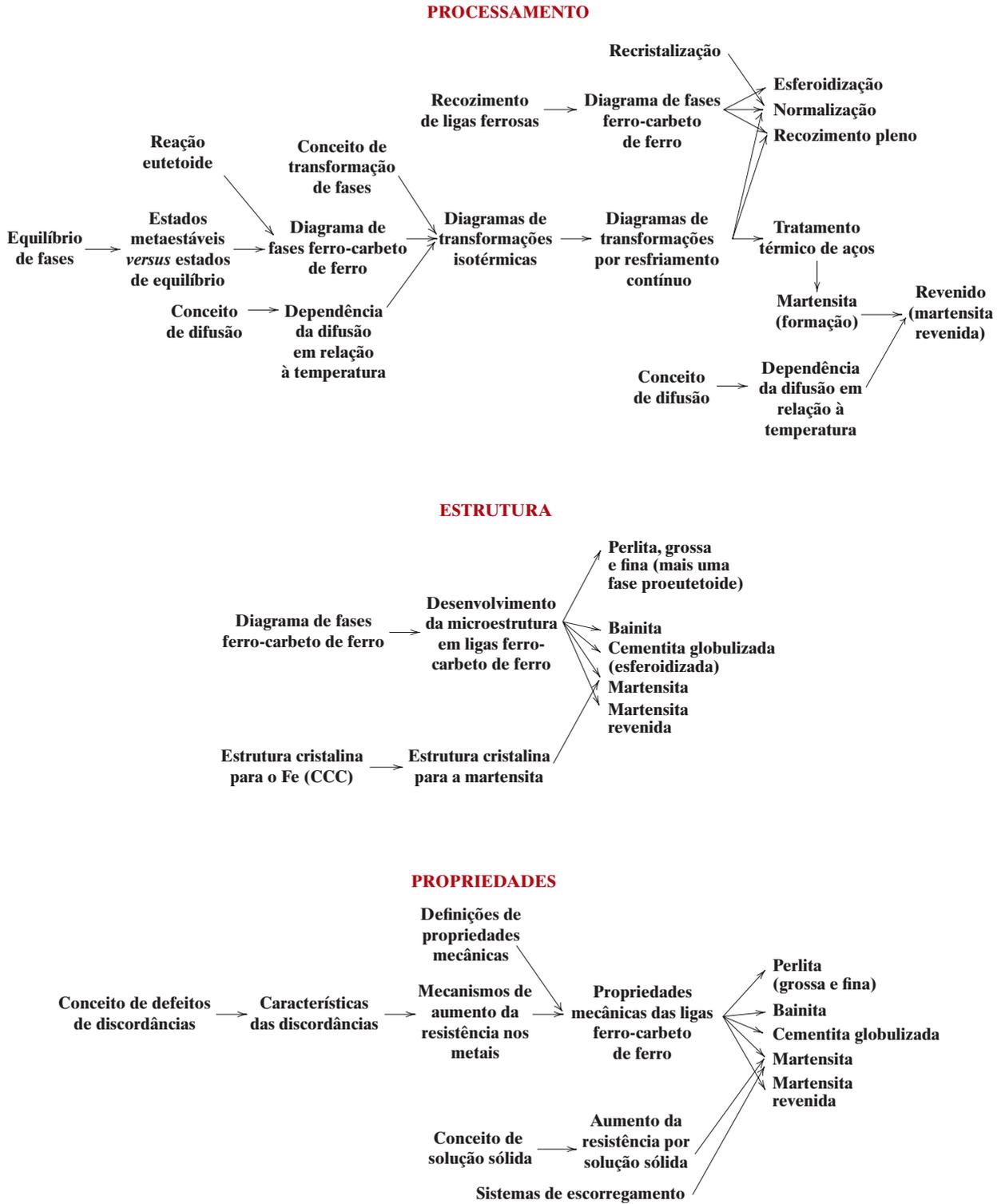


Figura 11.29 Diagrama esquemático que resume os elementos de processamento, estrutura e propriedades para os aços a partir de uma perspectiva da ciência de materiais.

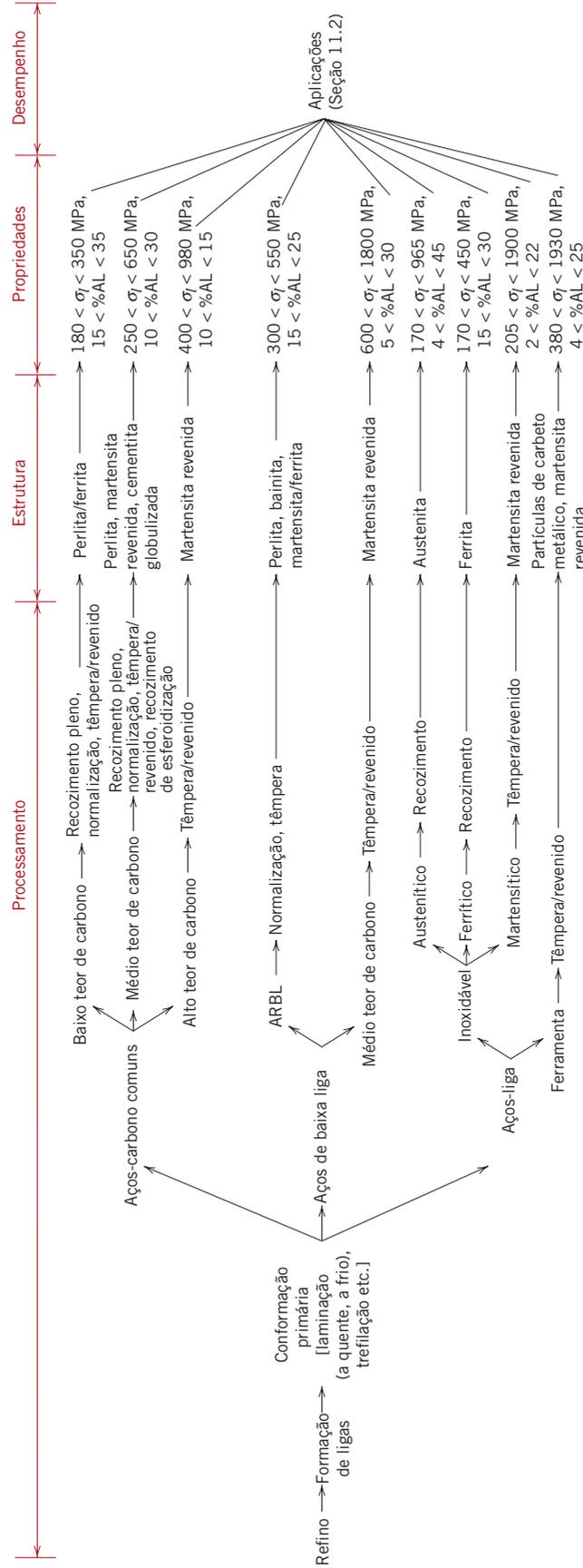


Figura 11.30 Diagrama esquemático que resume os elementos de processamento, estrutura, propriedades e desempenho para os aços a partir de uma perspectiva da engenharia de materiais.

REFERÊNCIAS

- ASM Handbook, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- ASM Handbook, Vol. 4, *Heat Treating*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- ASM Handbook, Vol. 6, *Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- ASM Handbook, Vol. 14A, *Metalworking: Bulk Forming*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- ASM Handbook, Vol. 14B, *Metalworking: Sheet Forming*, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- ASM Handbook, Vol. 15, *Casting*, ASM International, Materials Park, OH, 2008.
- Davis, J. R. (Editor), *Cast Irons*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986. Chapters 15–21 provide an excellent discussion of various metal-forming techniques.
- Frick, J. (Editor), *Woldman's Engineering Alloys*, 9th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- Heat Treater's Guide: Standard Practices and Procedures for Irons and Steels*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- Henkel, D. P., and A. W. Pense, *Structures and Properties of Engineering Materials*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 2001.
- Kalpakjian, S., and S. R. Schmid, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, 5th edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2008.
- Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, 12th edition, Society of Automotive Engineers and American Society for Testing and Materials, Warrendale, PA, 2012.
- Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels*, 5th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- Worldwide Guide to Equivalent Nonferrous Metals and Alloys*, 4th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2001.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Ligas Ferrosas

- 11.1 (a)** Liste as quatro classificações dos aços.
(b) Para cada classificação, descreva sucintamente as propriedades e aplicações típicas.
- 11.2 (a)** Cite três razões por que as ligas ferrosas são tão largamente usadas.
(b) Cite três características das ligas ferrosas que limitam sua utilização.
- 11.3** Qual é a função dos elementos de liga nos aços-ferramenta?
- 11.4** Calcule a porcentagem volumétrica da grafita, V_{Gr} , em um ferro fundido com 2,5 %p C, assumindo que todo o carbono existe como grafita. Considere as massas específicas de 7,9 e 2,3 g/cm³ para a ferrita e a grafita, respectivamente.
- 11.5** Com base na microestrutura, explique sucintamente por que o ferro cinzento é frágil e pouco resistente em tração.
- 11.6** Compare os ferros fundidos cinzento e maleável em relação a
(a) composição e tratamento térmico
(b) microestrutura
(c) características mecânicas.
- 11.7** Compare os ferros fundidos branco e nodular em relação à
(a) composição e tratamento térmico
(b) microestrutura
(c) características mecânicas.
- 11.8** É possível produzir ferro fundido maleável em peças tendo seções transversais de grandes dimensões? Por que sim, ou por que não?

Ligas Não Ferrosas

- 11.9** Qual é a diferença principal entre as ligas forjadas e as fundidas?
- 11.10** Por que os rebites em uma liga de alumínio AA 2017 devem ser refrigerados antes de serem usados?
- 11.11** Qual é a principal diferença entre as ligas tratáveis termicamente e não tratáveis termicamente?
- 11.12** Dê as características distintas, as limitações e as aplicações dos seguintes grupos de ligas: ligas de titânio, metais refratários, superligas e metais nobres.

Operações de Conformação

- 11.13** Cite vantagens e desvantagens do trabalho a quente e do trabalho a frio.
- 11.14 (a)** Cite vantagens da conformação de metais por extrusão em comparação à conformação por laminação.
(b) Cite algumas desvantagens.

Fundição

- 11.15** Liste quatro situações nas quais a fundição é a técnica de fabricação preferível.
- 11.16** Compare as técnicas de fundição em molde de areia, com matriz, de precisão, de espuma perdida, e contínua.

Técnicas Diversas

- 11.17** Se for considerado que para os aços a taxa média de resfriamento da zona termicamente afetada na vizinhança de uma solda é de 10°C/s, compare as microestruturas resultantes e as propriedades a elas associadas nas ZTAs das ligas ABNT/SAE/AISI 1080 (eutetoide) e ABNT/SAE/AISI 4340.

11.18 Descreva um problema que pode existir com a solda de um aço que tenha sido resfriada muito rapidamente.

Processos de Recozimento

11.19 Com suas próprias palavras, descreva os seguintes procedimentos de tratamento térmico para aços e, para cada um deles, a microestrutura final pretendida:

- (a) recozimento pleno
- (b) normalização
- (c) têmpera
- (d) revenido

11.20 Cite três fontes de tensões internas residuais em componentes metálicos. Quais são duas possíveis consequências adversas dessas tensões?

11.21 Dê a temperatura mínima aproximada na qual é possível austenitizar cada uma das seguintes ligas ferro-carbono durante um tratamento térmico de normalização:

- (a) 0,15 %p C
- (b) 0,50 %p C
- (c) 1,10 %p C

11.22 Dê a temperatura aproximada até a qual é desejável aquecer cada uma das seguintes ligas ferro-carbono durante um tratamento térmico de recozimento pleno:

- (a) 0,20 %p C
- (b) 0,60 %p C
- (c) 0,76 %p C
- (d) 0,95 %p C

11.23 Qual é o propósito de um tratamento térmico de recozimento subcrítico? Em quais classes de ligas esse tratamento é normalmente utilizado?

Tratamento Térmico de Aços

11.24 Explique sucintamente a diferença entre *dureza* e *temperabilidade*.

11.25 Qual é a influência que a presença de elementos de liga (sem ser o carbono) tem sobre a forma de uma curva de temperabilidade? Explique sucintamente esse efeito.

11.26 Que efeito você esperaria que uma diminuição no tamanho do grão da austenita tivesse sobre a temperabilidade de um aço? Por quê?

11.27 Cite duas propriedades térmicas de um meio líquido que influenciarão sua eficácia como um meio de têmpera.

11.28 Construa perfis radiais de dureza para os seguintes casos:

- (a) Uma amostra cilíndrica com 75 mm (3 in) de diâmetro de um aço ABNT/SAE/AISI 8640 que foi temperado em óleo sob agitação moderada.
- (b) Uma amostra cilíndrica com 50 mm (2 in) de diâmetro de um aço ABNT/SAE/AISI 5140 que foi temperado em óleo sob agitação moderada.
- (c) Uma amostra cilíndrica com 90 mm (3 1/2 in) de diâmetro de um aço ABNT/SAE/AISI 8630 que foi temperado em água sob agitação moderada.
- (d) Uma amostra cilíndrica com 100 mm (4 in) de diâmetro de um aço ABNT/SAE/AISI 8660 que foi temperado em água sob agitação moderada.

11.29 Compare a eficácia de uma têmpera em água sob agitação moderada e em óleo sob agitação moderada, colocando em um único gráfico os perfis radiais de dureza para amostras cilíndricas com 75 mm (3 in) de diâmetro de um aço ABNT/SAE/AISI 8640 que foram temperadas em ambos os meios.

Endurecimento por Precipitação

11.30 Compare o endurecimento por precipitação (Seção 11.9) com o endurecimento de um aço por têmpera e revenido (Seções 10.5, 10.6 e 10.8) em relação ao seguinte:

- (a) O procedimento completo de tratamento térmico
- (b) As microestruturas desenvolvidas
- (c) Como as propriedades mecânicas mudam durante os vários estágios do tratamento térmico?

11.31 Qual é a principal diferença entre os processos de envelhecimento natural e artificial?

PROBLEMAS DE PROJETO

Ligas Ferrosas

Ligas Não Ferrosas

11.P1 Abaixo está uma lista de metais e ligas:

Aço-carbono comum	Magnésio
Latão	Zinco
Ferro fundido cinzento	Aço-ferramenta
Platina	Alumínio
Aço inoxidável	Tungstênio
Liga de titânio	

Selecione a partir dessa lista o metal ou liga que é mais adequado(a) para cada uma das seguintes aplicações, e cite pelo menos uma razão para sua escolha:

- (a) O bloco de um motor a combustão interna
- (b) Trocador de calor para condensação de vapor
- (c) Lâminas das turbinas de motores a jato
- (d) Broca de perfuração
- (e) Recipiente criogênico (isto é, para temperaturas muito baixas)
- (f) Como um pirotécnico (isto é, em sinalizadores e fogos de artifício)
- (g) Elementos para fornos de altas temperaturas a serem usados em atmosferas oxidantes

11.P2 Um grupo de novos materiais são os vidros metálicos (ou metais amorfos). Escreva um texto sobre esses materiais no qual sejam abordadas as seguintes questões:

- (a) composições de alguns dos vidros metálicos comuns
- (b) características desses materiais que os tornam tecnologicamente atrativos
- (c) características que limitam sua utilização
- (d) empregos atuais e potenciais
- (e) pelo menos uma técnica que seja usada para produzir vidros metálicos.

11.P3 Entre as seguintes ligas, selecione aquela(s) que pode(m) ter sua(s) resistência(s) aumentada(s) por tratamento térmico, por trabalho a frio ou por ambos: aço inoxidável ABNT/SAE/AISI 410, aço ABNT/SAE/AISI 4340, ferro fundido UNS F10004, latão para cartuchos UNS C26000, alumínio AA356.0, magnésio ASTM ZK60A, titânio UNS R56400, alumínio AA 1100, e zinco.

11.P4 Um elemento estrutural com 250 mm (10 in) de comprimento deve ser capaz de suportar uma carga de 44.400 N (10.000 lb_f), sem apresentar qualquer deformação plástica. De acordo com os dados a seguir para o latão, aço, alumínio e titânio, classifique esses materiais do menor para o maior peso, conforme esses critérios.

Liga	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Massa Específica (g/cm ³)
Latão	345 (50)	8,5
Aço	690 (100)	7,9
Alumínio	275 (40)	2,7
Titânio	480 (70)	4,5

11.P5 Discuta se seria aconselhável trabalhar a quente ou a frio os seguintes metais e ligas com base na temperatura de fusão, resistência à oxidação, limite de escoamento e grau de fragilidade: platina, molibdênio, chumbo, aço inoxidável ABNT/SAE/AISI 304 e cobre.

Tratamento Térmico dos Aços

11.P6 Uma peça cilíndrica de aço com 38 mm (1 1/2 in) de diâmetro deve ser temperada em óleo sob agitação moderada. As durezas na superfície e no centro devem ser de pelo menos 50 e 40 HRC, respectivamente. Qual das seguintes ligas ABNT/SAE/AISI irá satisfazer a essas exigências: 1040, 5140, 4340, 4140 e 8640? Justifique sua(s) escolha(s).

11.P7 Uma peça cilíndrica de aço com 57 mm (2 1/4 in) de diâmetro deve ser austenitizada e temperada tal que uma dureza mínima de 45 HRC seja produzida em toda a peça. Entre as ligas ABNT/SAE/AISI 8660, 8640, 8630 e 8620, qual irá se qualificar se o meio de têmpera for (a) água sob agitação moderada e (b) óleo sob agitação moderada? Justifique sua(s) escolha(s).

11.P8 Uma peça cilíndrica de aço com 44 mm (1 3/4 in) de diâmetro deve ser austenitizada e temperada tal que uma microestrutura consistindo em pelo menos 50% de martensita seja produzida em toda a peça. Entre as ligas ABNT/SAE/AISI 4340, 4140, 8640, 5140 e 1040, qual irá se qualificar se o meio de têmpera for (a) óleo sob agitação moderada e (b) água sob agitação moderada? Justifique sua(s) escolha(s).

11.P9 Uma peça cilíndrica de aço com 50 mm (2 in) de diâmetro deve ser temperada em água sob agitação moderada. As durezas na superfície e no centro devem ser de pelo menos 50 e 40 HRC, respectivamente. Quais das seguintes ligas ABNT/SAE/AISI irão satisfazer a essas exigências: 1040, 5140, 4340, 4140, 8620, 8630, 8640 e 8660? Justifique suas escolhas.

11.P10 Uma peça cilíndrica de aço ABNT/SAE/AISI 4140 deve ser austenitizada e temperada em óleo sob agitação moderada. Se a microestrutura deve consistir em pelo

menos 80% de martensita em toda a peça, qual é o diâmetro máximo admissível? Justifique sua resposta.

11.P11 Uma peça cilíndrica de aço ABNT/SAE/AISI 8660 deve ser austenitizada e temperada em óleo sob agitação moderada. Se a dureza na superfície da peça deve ser de pelo menos 58 HRC, qual é o diâmetro máximo admissível? Justifique sua resposta.

11.P12 É possível revenir um eixo cilíndrico em aço ABNT/SAE/AISI 4140 temperado em óleo, com 25 mm (1 in) de diâmetro, para obter um limite de escoamento mínimo de 950 MPa (140.000 psi) e uma ductilidade mínima de 17 % AL? Se isso for possível, especifique uma temperatura para o revenido. Se isso não for possível, então explique a razão.

11.P13 É possível revenir um eixo cilíndrico de aço ABNT/SAE/AISI 4140 temperado em óleo, com 50 mm (2 in) de diâmetro, para obter um limite de resistência à tração mínimo de 900 MPa (130.000 psi) e uma ductilidade mínima de 20 % AL? Se isso for possível, especifique uma temperatura para o revenido. Se não for possível, então explique a razão.

Endurecimento por Precipitação

11.P14 As ligas cobre-berílio ricas em cobre são endurecíveis por precipitação. Após consultar a região do diagrama de fases mostrada na Figura 11.31, faça o seguinte:

(a) Especifique a faixa de composições ao longo da qual essas ligas podem ser endurecidas por precipitação.

(b) Descreva sucintamente os procedimentos de tratamento térmico (em termos de temperaturas) que seriam usados para endurecer por precipitação uma liga que tenha uma composição de sua escolha, mas que esteja compreendida na faixa de composições especificada no item (a).

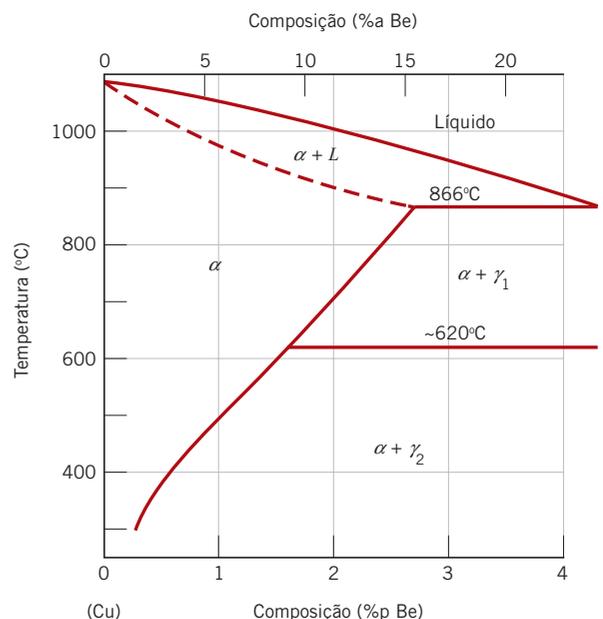


Figura 11.31 Região rica em cobre do diagrama de fases cobre-berílio.

[Adaptada de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor-chefe), 1990. Reimpressa com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

11.P15 Uma liga de alumínio AA 2014 tratada termicamente por solubilização deve ser endurecida por precipitação para ter um limite de escoamento mínimo de 345 MPa (50.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 12 % AL. Especifique um tratamento térmico de precipitação que seja prático em termos da temperatura e do tempo que gerariam essas características mecânicas. Justifique sua resposta.

11.P16 É possível a produção de uma liga de alumínio AA 2014 endurecida por precipitação tendo um limite de escoamento mínimo de 380 MPa (55.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 15 % AL? Se isso for possível, especifique o tratamento térmico de precipitação. Se não for possível, então explique a razão.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

11.1FE Qual dos seguintes elementos é o principal constituinte das ligas ferrosas?

- (A) Cobre (C) Ferro
(B) Carbono (D) Titânio

11.2FE Qual (ou quais) dos seguintes microconstituintes/fases é(são) encontrado(s) tipicamente nos aços com baixo teor de carbono?

- (A) Austenita (C) Ferrita
(B) Perlita (D) Tanto a perlita quanto a ferrita

11.3FE Qual das seguintes características distingue os aços inoxidáveis dos outros tipos de aços?

- (A) Eles são mais resistentes à corrosão.
(B) Eles possuem maior resistência mecânica.
(C) Eles são mais resistentes ao desgaste.
(D) Eles são mais dúcteis.

11.4FE O trabalho a quente tem lugar em uma temperatura acima da

- (A) temperatura de fusão de um metal
(B) temperatura de recristalização de um metal
(C) temperatura eutetoide de um metal
(D) temperatura de transição vítrea de um metal

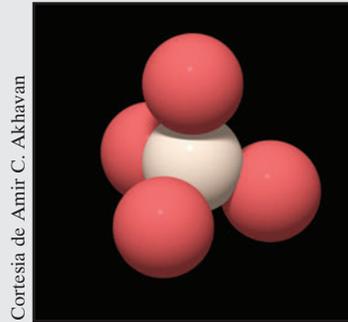
11.5FE Qual dos seguintes itens pode ocorrer durante um tratamento térmico de recozimento?

- (A) As tensões podem ser aliviadas.
(B) A ductilidade pode aumentar.
(C) A tenacidade pode aumentar.
(D) Todos os itens acima.

11.6FE Qual dos seguintes itens influencia a temperabilidade de um aço?

- (A) Composição do aço
(B) Tipo do meio de têmpera
(C) Característica do meio de têmpera
(D) Tamanho e forma da amostra

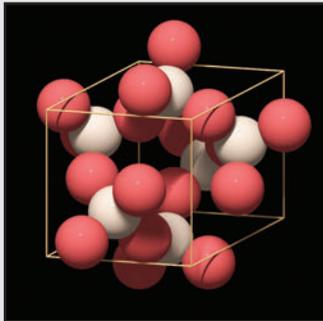
Capítulo 12 Estruturas e Propriedades das Cerâmicas



(a)

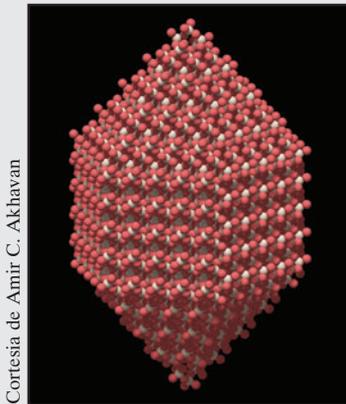
As ilustrações mostradas apresentam a estrutura do quartzo (SiO_2) a partir de três perspectivas dimensionais diferentes. As esferas brancas e escuras representam, respectivamente, os átomos de silício e de oxigênio.

(a) Representação esquemática da unidade estrutural mais básica para o quartzo (assim como para todos os silicatos). Cada átomo de silício está ligado e envolvido por quatro átomos de oxigênio, cujos centros estão localizados nos vértices de um tetraedro. Quimicamente, essa unidade é representada como SiO_4^{4-} .



(b)

(b) Esboço de uma célula unitária do quartzo, a qual é composta por vários tetraedros de SiO_4^{4-} interconectados.



(c)

(c) Diagrama esquemático mostrando um grande número de tetraedros de SiO_4^{4-} interconectados. A forma dessa estrutura é característica daquela adotada por um monocristal de quartzo.



(d)

(d) Fotografia de dois monocristais de quartzo. Observe que a forma do maior cristal na fotografia assemelha-se à forma da estrutura mostrada em (c).

POR QUE ESTUDAR *Estruturas e Propriedades das Cerâmicas?*

Algumas das propriedades das cerâmicas podem ser explicadas por suas estruturas. Por exemplo: (a) A transparência óptica dos materiais vítreos inorgânicos deve-se, em parte, à não cristalinidade desses materiais; (b) a hidroplicidade das argilas (isto é, o desenvolvimento de plasticidade pela adição

de água) está relacionada com as interações entre as moléculas da água e as estruturas das argilas (Seções 12.3 e 13.11 e Figura 12.14); e (c) os comportamentos magnético permanente e ferrolétrico de alguns materiais cerâmicos são explicados pelas estruturas cristalinas desses materiais (Seções 20.5 e 18.24).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Esboçar/descrever as células unitárias para as estruturas cristalinas do cloreto de sódio, cloreto de cério, blenda de zinco, cúbica do diamante, fluorita e perovskita. Fazer o mesmo para as estruturas atômicas da grafita e de um vidro à base de sílica.
2. Dadas as fórmulas químicas para um composto cerâmico, e dados os raios iônicos dos seus íons componentes, determinar a estrutura cristalina.
3. Citar e descrever oito defeitos pontuais iônicos diferentes encontrados nos compostos cerâmicos.
4. Explicar, de forma sucinta, a razão pela qual existe normalmente uma variação significativa na resistência à fratura para amostras idênticas de um mesmo material cerâmico.
5. Calcular a resistência à flexão de amostras de barras cerâmicas que foram rompidas por flexão a três pontos.
6. Com base em considerações de deslizamento, explicar por que os materiais cerâmicos cristalinos normalmente são frágeis.

12.1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos foram discutidos sucintamente no Capítulo 1, que observou serem eles materiais inorgânicos e não metálicos. A maioria das cerâmicas é de compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, para os quais as ligações interatômicas são totalmente ou predominantemente iônicas, mas com alguma natureza covalente. O termo *cerâmica* vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente por meio de um processo de tratamento térmico, a uma temperatura alta, chamado queima.

Até cerca de 60 anos, os materiais mais importantes nessa categoria eram denominados “cerâmicas tradicionais”. Para esses materiais cerâmicos, a matéria-prima principal é a argila; já os produtos considerados cerâmicas tradicionais são louças, porcelanas em geral, tijolos, telhas e, além desses, os vidros e as cerâmicas de alta temperatura. Recentemente, foi realizado um progresso significativo em relação à compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem neles, responsáveis por suas propriedades únicas. Consequentemente, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida, e o termo *cerâmica* tomou um significado muito mais amplo. Em um grau ou outro, esses novos materiais causam um efeito consideravelmente drástico sobre nossas vidas; as indústrias de componentes eletrônicos, computadores, comunicação, aeroespacial, e uma gama de outras indústrias dependem do uso desses materiais.

Este capítulo discute os tipos de estruturas cristalinas e os defeitos atômicos pontuais encontrados nos materiais cerâmicos, além de algumas das suas características mecânicas. As aplicações e as técnicas de fabricação para essa classe de materiais são tratadas no próximo capítulo.

Estruturas Cerâmicas

Uma vez que as cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, frequentemente por mais, suas estruturas cristalinas são, em geral, mais complexas que as dos metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente; muitas cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação, sendo o grau da natureza iônica dependente das eletronegatividades dos átomos. A Tabela 12.1 apresenta a porcentagem da natureza iônica para vários materiais cerâmicos comuns; esses valores foram determinados utilizando a Equação 2.16 e as eletronegatividades da Figura 2.9.

Tabela 12.1

Porcentagem da
Natureza Iônica das
Ligações Interatômicas
para Vários Materiais
Cerâmicos

<i>Material</i>	<i>Porcentagem da Natureza Iônica</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

12.2 ESTRUTURAS CRISTALINAS

cátion
ânion

Para aqueles materiais cerâmicos nos quais a ligação atômica é predominantemente iônica, as estruturas cristalinas podem ser consideradas como sendo compostas por íons eletricamente carregados, em vez de átomos. Os íons metálicos, ou **cátions**, são carregados positivamente, pois doaram seus elétrons de valência para os íons não metálicos, ou **ânions**, que são carregados negativamente. Duas características dos íons componentes em materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura do cristal: a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes e o tamanho relativo dos cátions e dos ânions. Em relação à primeira característica, o cristal deve ser eletricamente neutro; isto é, todas as cargas positivas dos cátions devem ser equilibradas por igual número de cargas negativas dos ânions. A fórmula química de um composto indica a razão entre cátions e ânions, ou a composição que atinge esse equilíbrio de cargas. Por exemplo, no fluoreto de cálcio, cada íon cálcio tem uma carga +2 (Ca²⁺), e cada íon flúor tem, associada, uma única carga negativa (F⁻). Dessa forma, deve haver duas vezes mais íons F⁻ que íons Ca²⁺, o que reflete na fórmula química para o fluoreto de cálcio, CaF₂.

O segundo critério envolve o tamanho ou raios iônicos dos cátions e ânions, r_C e r_A , respectivamente. Uma vez que os elementos metálicos cedem elétrons quando ionizados, os cátions são, normalmente, menores que os ânions e, como consequência, a razão r_C/r_A é menor que a unidade. Cada cátion prefere ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto possível. Os ânions também desejam um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos.

Estruturas cristalinas cerâmicas estáveis são formadas quando os ânions que envolvem um cátion estão todos em contato com o cátion, conforme se encontra ilustrado na Figura 12.1. O número de coordenação (isto é, o número de ânions vizinhos mais próximos para um cátion) está relacionado com a razão entre os raios do cátion e do ânion. Para um número de coordenação específico, existe uma razão r_C/r_A crítica ou mínima para a qual esse contato cátion-ânion é estabelecido (Figura 12.1); essa razão pode ser determinada a partir de considerações puramente geométricas (veja o Problema-Exemplo 12.1).

Os números de coordenação e as geometrias dos vizinhos mais próximos para vários valores da razão r_C/r_A estão apresentados na Tabela 12.2. Para razões r_C/r_A menores que 0,155, o cátion, que é muito pequeno, está ligado a dois ânions de forma linear. Se a razão r_C/r_A tem valor entre 0,155 e 0,225, o número de coordenação para o cátion é 3. Isso significa que cada cátion está envolvido por três ânions, na forma de um triângulo equilátero plano, com o cátion localizado no centro do triângulo. O número de coordenação é 4 para os valores de r_C/r_A entre 0,225 e 0,414; o cátion está localizado no centro de um tetraedro, com os ânions posicionados em cada um dos quatro vértices. Para r_C/r_A entre 0,414 e 0,732, o cátion pode ser considerado situado no centro de um octaedro, circundado por seis ânions, um em cada vértice do octaedro, como também está mostrado na tabela. O número de coordenação vale 8 para r_C/r_A entre 0,732 e 1,0, com ânions localizados em todos os

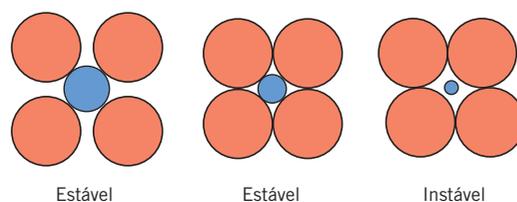


Figura 12.1 Configurações de coordenação ânion-cátion estável e instável. Os círculos maiores são os ânions; os círculos menores são os cátions.

vértices de um cubo e um cátion posicionado no centro. Para uma razão entre os raios maior que a unidade, o número de coordenação vale 12. Os números de coordenação mais comuns para os materiais cerâmicos são 4, 6 e 8. A Tabela 12.3 fornece os raios iônicos para vários ânions e cátions comuns em materiais cerâmicos.

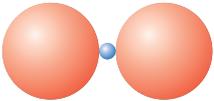
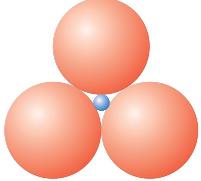
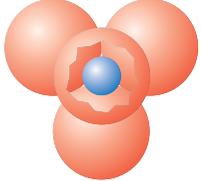
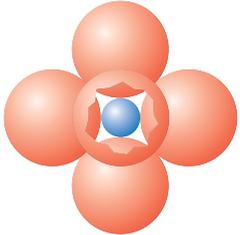
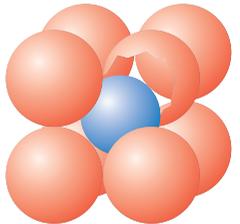
As relações entre o número de coordenação e as razões entre os raios do cátion e do ânion (conforme observadas na Tabela 12.2) estão baseadas em considerações geométricas e supondo os íons como “esferas rígidas”; portanto, essas relações são apenas aproximadas, e existem exceções. Por exemplo, alguns compostos cerâmicos com razões r_C/r_A maiores que 0,414, e para os quais a ligação é altamente covalente (e direcional), apresentam um número de coordenação de 4 (em vez de 6).

O tamanho de um íon dependerá de diversos fatores. Um desses fatores é o número de coordenação: o raio iônico tende a aumentar, à medida que o número de íons vizinhos mais próximos de carga oposta aumenta. Os raios iônicos fornecidos na Tabela 12.3 são para um número de coordenação de 6. Por consequência, o raio será maior, para um número de coordenação for 8, e menor, quando o número de coordenação for 4.

Além disso, a carga de um íon influenciará seu raio. Por exemplo, a partir da Tabela 12.3, os raios para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são, respectivamente, de 0,077 e 0,069 nm, cujos valores podem ser comparados ao raio de um átomo de ferro — 0,124 nm. Quando um elétron é removido de um átomo ou íon, os elétrons de valência remanescentes ficam mais fortemente ligados ao núcleo, o que resulta em uma diminuição do raio iônico. De maneira contrária, o tamanho iônico aumenta quando elétrons são adicionados a um átomo ou íon.

Tabela 12.2

Números de Coordenação e Geometrias para Várias Razões entre os Raios do Cátion e do Ânion (r_C/r_A)

Número de Coordenação	Razão entre Raios Cátion-Ânion	Geometria de Coordenação
2	<0,155	
3	0,155–0,225	
4	0,225–0,414	
6	0,414–0,732	
8	0,732–1,0	

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976, por John Wiley & Sons, New York. Reimpressa sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Tabela 12.3

Raios Iônicos para Vários Cátions e Ânions para um Número de Coordenação de 6

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		
Mg ²⁺	0,072		
Mn ²⁺	0,067		
Na ⁺	0,102		
Ni ²⁺	0,069		
Si ⁴⁺	0,040		
Ti ⁴⁺	0,061		

PROBLEMA-EXEMPLO 12.1**Cálculo da Razão Mínima entre os Raios do Cátion e do Ânion para um Número de Coordenação Igual a 3**

Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação 3 é de 0,155.

Solução

Nessa coordenação, o pequeno cátion está envolvido por três ânions para formar um triângulo equilátero, triângulo ABC , como mostrado a seguir; os centros de todos os quatro íons são coplanares.

Isso leva a um problema relativamente simples de trigonometria plana. A avaliação do triângulo retângulo APO torna claro que os comprimentos dos lados estão relacionados com os raios do ânion e do cátion, r_A e, por

$$\overline{AP} = r_A$$

e

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$

Além disso, a razão entre os comprimentos dos lados $\overline{AP}/\overline{AO}$ é uma função do ângulo α , segundo

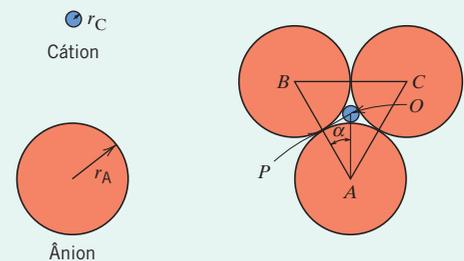
$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha$$

A magnitude de α é de 30° , uma vez que a linha \overline{AO} é a bissetriz do ângulo BAC , de 60° . Dessa forma,

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Resolvendo para a razão entre os raios do cátion e do ânion, temos

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0,155$$



Estruturas Cristalinas do Tipo AX

Alguns dos materiais cerâmicos comuns são aqueles em que existem números iguais de cátions e de ânions. Com frequência, esses materiais são designados como compostos AX, nos quais A representa o cátion, e X representa o ânion. Existem várias estruturas cristalinas diferentes para os compostos AX; normalmente, cada uma delas é denominada em referência a um material comum que assume aquela estrutura em particular.



Estrutura do Cloreto de Sódio

Talvez a estrutura cristalina AX mais comum seja a do tipo *cloreto de sódio* (NaCl), ou *sal de cozinha*. O número de coordenação tanto para os cátions quanto para os ânions é 6; portanto, a razão entre os raios do cátion e do ânion está entre aproximadamente 0,414 e 0,732. Uma célula unitária para essa estrutura cristalina (Figura 12.2) é gerada a partir de um arranjo CFC para os ânions com um cátion localizado no centro do cubo e um cátion no centro de cada uma das 12 arestas do cubo. Uma estrutura cristalina equivalente resulta de um arranjo no qual os cátions estão localizados nos centros das faces. Dessa forma, a estrutura cristalina do cloreto de sódio pode ser considerada como duas redes CFC que se interpenetram — uma composta pelos cátions e outra pelos ânions. Alguns dos materiais cerâmicos comuns que se formam com essa estrutura cristalina são NaCl, MgO, MnS, LiF e FeO.



Estrutura do Cloreto de Césio

A Figura 12.3 mostra uma célula unitária para a estrutura cristalina do *cloreto de césio* (CsCl); o número de coordenação para ambos os tipos de íons é 8. Os ânions estão localizados em cada um dos vértices de um cubo, enquanto o centro do cubo contém um único cátion. O intercâmbio dos ânions pelos cátions, e vice-versa, produz a mesma estrutura cristalina. Essa *não* é uma estrutura cristalina CCC, uma vez que estão envolvidos íons de dois tipos diferentes.



Estrutura da Blenda de Zinco

Uma terceira estrutura AX é aquela em que o número de coordenação é 4; isto é, todos os íons estão coordenados tetraedricamente. Essa estrutura é chamada de *blenda de zinco*, ou *esfalerita*, em função do termo mineralógico para o sulfeto de zinco (ZnS). Uma célula unitária está apresentada na Figura 12.4; todos os vértices e todas as posições nas faces da célula cúbica estão ocupados por íons de S, enquanto os íons de Zn preenchem posições tetraédricas no interior. Uma estrutura equivalente resultará, se as posições dos íons de Zn e de S forem invertidas. Dessa forma, cada íon de Zn está ligado a quatro íons de S, e vice-versa. Na maioria das vezes, a ligação atômica nos compostos que exibem essa estrutura cristalina é altamente covalente (Tabela 12.1), estando incluídos entre esses compostos o ZnS, o ZnTe e o SiC.

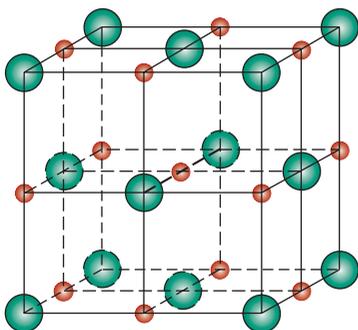


Figura 12.2 Célula unitária para a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl).

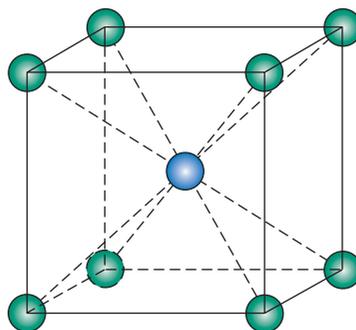


Figura 12.3 Célula unitária para a estrutura cristalina do cloreto de césio (CsCl).

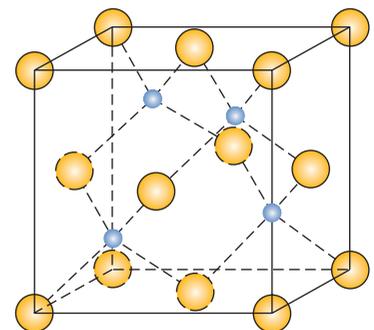


Figura 12.4 Célula unitária para a estrutura cristalina da blenda de zinco (ZnS).

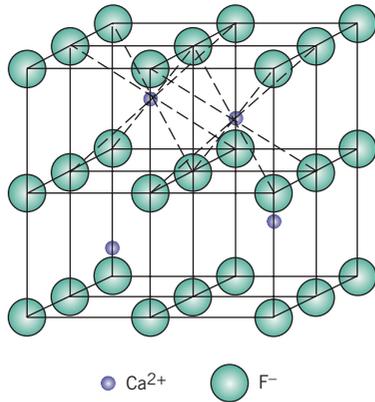


Figura 12.5 Célula unitária para a estrutura cristalina da fluorita (CaF₂).

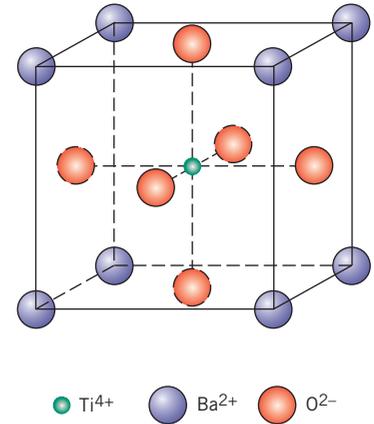


Figura 12.6 Célula unitária para a estrutura cristalina da perovskita.



Estruturas Cristalinas do Tipo A_mX_p

Se as cargas dos cátions e dos ânions não forem as mesmas, poderá existir um composto com a fórmula química A_mX_p , em que m e/ou $p \neq 1$. Um exemplo seria o composto AX_2 , para o qual uma estrutura cristalina típica é aquela encontrada na *fluorita* (CaF₂). A razão entre os raios iônicos, r_C/r_A , para o CaF₂ é de aproximadamente 0,8, o que, de acordo com a Tabela 12.2, estabelece um número de coordenação de 8. Os íons cálcio estão posicionados nos centros de cubos, enquanto os íons de flúor estão nos vértices. A fórmula química mostra que existe apenas metade do número de íons Ca²⁺ em relação ao número de íons F⁻; portanto, a estrutura cristalina é semelhante à do CsCl (Figura 12.3), exceto pelo fato de que apenas metade das posições centrais nos cubos está ocupada com íons Ca²⁺. Uma célula unitária consiste em oito cubos, como indicado na Figura 12.5. Outros compostos com essa estrutura cristalina incluem ZrO₂ (cúbico), UO₂, PuO₂ e ThO₂.



Estruturas Cristalinas do Tipo $A_mB_nX_p$

Também é possível para os compostos cerâmicos possuir mais de um tipo de cátion; no caso de dois tipos de cátions (representados por A e B), suas fórmulas químicas podem ser designadas como $A_mB_nX_p$. O titanato de bário (BaTiO₃), que possui tanto cátions Ba²⁺ quanto Ti⁴⁺, enquadra-se nessa classificação. Esse material tem uma *estrutura cristalina da perovskita* e propriedades eletromecânicas muito interessantes, as quais serão discutidas posteriormente. Em temperaturas acima de 120°C (248°F), a estrutura cristalina é cúbica. Uma célula unitária dessa estrutura está mostrada na Figura 12.6; os íons Ba²⁺ estão localizados em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único íon Ti⁴⁺ está no centro do cubo, com os íons O²⁻ localizados no centro de cada uma das seis faces.

Tabela 12.4 Resumo de Algumas Estruturas Cristalinas Cerâmicas Comuns

Nome da Estrutura	Tipo da Estrutura	Compactação dos Ânions	Números de Coordenação		Exemplos
			Cátion	Ânion	
Cloreto de sódio	AX	CFC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cloreto de cério	AX	Cúbica simples	8	8	CsCl
Blenda de zinco (esfalerita)	AX	CFC	4	4	ZnS, SiC
Fluorita	AX ₂	Cúbica simples	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskita	ABX ₃	CFC	12 (A) 6 (B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Espinélio	AB ₂ X ₄	CFC	4 (A) 6 (B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição. Copyright © 1976, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

A Tabela 12.4 apresenta um resumo das estruturas cristalinas para o cloreto de sódio, cloreto de cério, blenda de zinco, fluorita e perovskita em termos das razões entre os cátions e os ânions e dos números de coordenação, fornecendo exemplos para cada uma delas. Obviamente, são possíveis muitas outras estruturas cristalinas para as cerâmicas.



Estruturas Cristalinas a Partir de Ânions com Arranjo Compacto

Pode-se recordar (Seção 3.12) que, para os metais, o empilhamento de planos compactos de átomos, uns sobre os outros, gera estruturas cristalinas tanto do tipo CFC quanto do tipo HC. De maneira semelhante, diversas estruturas cristalinas cerâmicas, assim como células unitárias, podem ser consideradas em termos de planos compactos de íons. Ordinariamente, os planos compactos são compostos pelos ânions, que são maiores. Conforme esses planos são empilhados uns sobre os outros, pequenos sítios intersticiais são criados entre eles, onde os cátions podem se alojar.

posição tetraédrica

posição octaédrica

Existem dois tipos diferentes dessas posições intersticiais, como está ilustrado na Figura 12.7. Quatro átomos (três em um plano e um único átomo no plano adjacente) circundam um dos tipos; essa posição é denominada **posição tetraédrica**, já que linhas retas traçadas a partir dos centros das esferas circundantes formam um tetraedro. O outro tipo de sítio representado na Figura 12.7 envolve seis esferas de íons, três em cada um dos dois planos. Uma vez que um octaedro é produzido pela união dos seis centros dessas esferas, esse sítio é denominado **posição octaédrica**. Dessa forma, os números de coordenação para os cátions que preenchem as posições tetraédricas e octaédricas são 4 e 6, respectivamente. Assim, para cada uma dessas esferas de ânions, haverá uma posição octaédrica e duas posições tetraédricas.

As estruturas cristalinas cerâmicas desse tipo dependem de dois fatores: (1) do empilhamento das camadas compactas de ânions (são possíveis tanto arranjos CFC quanto HC, os quais correspondem às sequências $ABCABC \dots$ e $ABABAB \dots$, respectivamente), (2) da maneira na qual os sítios intersticiais são preenchidos com os cátions. Por exemplo, considere a estrutura cristalina do cloreto de sódio que foi discutida anteriormente. A célula unitária tem simetria cúbica, e cada cátion (íon Na^+) apresenta seis íons Cl^- como vizinhos mais próximos, como pode ser verificado a partir da Figura 12.2. Ou seja, o íon Na^+ , no centro da célula unitária, tem como vizinhos mais próximos os seis íons Cl^- , que estão localizados nos centros de cada uma das faces do cubo. A estrutura cristalina, com simetria cúbica, pode ser considerada em termos de um arranjo CFC de planos compactos de ânions, no qual todos os planos são do tipo $\{111\}$. Os cátions encontram-se em posições octaédricas, pois apresentam seis ânions como vizinhos mais próximos. Assim, todas as posições octaédricas estão preenchidas, uma vez que existe um único sítio octaédrico para cada ânion, e a relação entre o número de ânions e o número de cátions é de 1:1. Para essa estrutura cristalina, a relação entre a célula unitária e os esquemas para o empilhamento de planos compactos de ânions está ilustrada na Figura 12.8.



Outras, porém não todas, estruturas cristalinas cerâmicas podem ser tratadas de maneira semelhante; entre essas estruturas estão incluídas as estruturas da blenda de zinco e da perovskita. A *estrutura do espinélio* é uma daquelas do tipo $A_m B_n X_p$, encontrada para o aluminato de magnésio ou espinélio (MgAl_2O_4). Nessa estrutura, os íons O^{2-} formam uma rede CFC, enquanto os íons Mg^{2+} preenchem sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} alojam-se em posições octaédricas. As cerâmicas magnéticas, ou ferritas, apresentam uma estrutura cristalina que é uma ligeira variação dessa estrutura do espinélio, e as características magnéticas são afetadas pela ocupação das posições tetraédricas e octaédricas (veja a Seção 20.5).

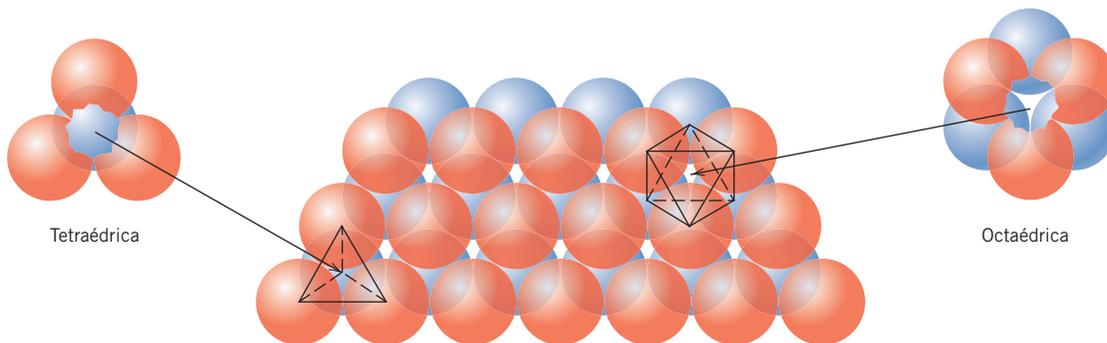


Figura 12.7 Empilhamento de um plano compacto de esferas (alaranjadas) (ânions) sobre outro (esferas azuis); estão destacadas as geometrias das posições tetraédricas e octaédricas entre os planos.

(De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*. Copyright © 1964, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

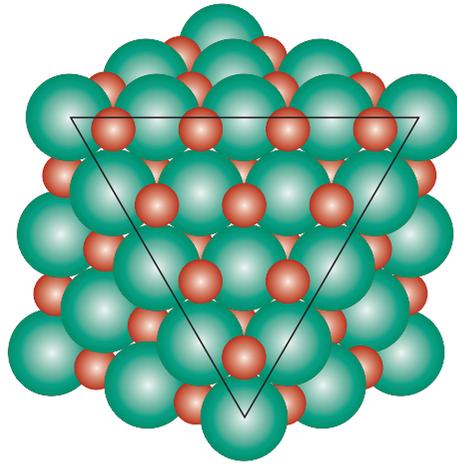


Figura 12.8 Uma seção da estrutura cristalina do cloreto de sódio, da qual um dos vértices foi removido. O plano de ânions que está exposto (esferas verdes no triângulo) é um plano do tipo (111); os cátions (esferas vermelhas) ocupam as posições octaédricas intersticiais.

PROBLEMA-EXEMPLO 12.2

Previsão da Estrutura Cristalina de Materiais Cerâmicos

Com base nos raios iônicos (Tabela 12.3), qual estrutura cristalina você esperaria para o FeO?

Solução

Em primeiro lugar, deve-se observar que o FeO é um composto do tipo AX. Em seguida, a razão entre os raios do cátion e do ânion deve ser determinada, a qual, a partir da Tabela 12.3, é

$$\frac{r_{\text{Fe}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0,077 \text{ nm}}{0,140 \text{ nm}} = 0,550$$

Esse valor está entre 0,414 e 0,732; portanto, considerando-se a Tabela 12.2, o número de coordenação para o íon Fe^{2+} é 6. Esse também é o número de coordenação para o O^{2-} , uma vez que existem números iguais de cátions e ânions. A estrutura cristalina esperada será a do cloreto de sódio, que é uma estrutura cristalina do tipo AX com número de coordenação 6, como dado na Tabela 12.4.

Verificação de Conceitos 12.1 A Tabela 12.3 fornece os raios iônicos para os íons K^+ e O^{2-} como iguais a 0,138 e 0,140 nm, respectivamente.

- Qual seria o número de coordenação para cada íon O^{2-} ?
- Descreva sucintamente a estrutura cristalina resultante para o K_2O .
- Explique por que essa estrutura é chamada de *estrutura anti fluorita*.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Cálculos da Massa Específica das Cerâmicas

É possível calcular a massa específica teórica de um material cerâmico cristalino a partir dos dados da sua célula unitária, de maneira semelhante à descrita na Seção 3.5 para os metais. Nesse caso, a massa específica ρ pode ser determinada usando uma forma modificada da Equação 3.8, da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A} \quad (12.1)$$

em que

- n' = número de fórmulas unitárias em cada célula unitária¹
- ΣA_C = soma dos pesos atômicos de todos os cátions na fórmula unitária
- ΣA_A = soma dos pesos atômicos de todos os ânions na fórmula unitária
- V_C = volume da célula unitária
- N_A = número de Avogadro, $6,022 \times 10^{23}$ fórmulas unitárias/mol

PROBLEMA-EXEMPLO 12.3

Cálculo da Massa Específica Teórica para o Cloreto de Sódio

Com base na estrutura cristalina, calcule a massa específica teórica para o cloreto de sódio. Como o valor encontrado se compara à massa específica medida?

Solução

A massa específica teórica pode ser determinada usando a Equação 12.1, na qual n' , o número de unidades de NaCl por célula unitária, é igual a 4, uma vez que tanto os íons sódio quanto os íons cloreto formam redes CFC. Além disso,

$$\Sigma A_C = A_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$$

$$\Sigma A_A = A_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$$

Uma vez que a célula unitária é cúbica, $V_C = a^3$, na qual a é o comprimento da aresta da célula unitária. Para a face da célula unitária cúbica mostrada na figura a seguir,

$$a = 2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-}$$

em que r_{Na^+} e r_{Cl^-} representam os raios iônicos do sódio e do cloro, respectivamente, que são dados na Tabela 12.3 como 0,102 e 0,181 nm.

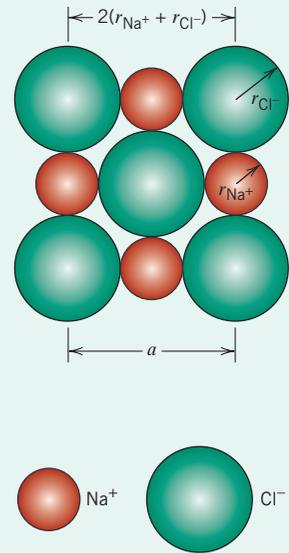
Dessa forma,

$$V_C = a^3 = (2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{n'(A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})}{(2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3 N_A} \\ &= \frac{4(22,99 + 35,45)}{[2(0,102 \times 10^{-7}) + 2(0,181 \times 10^{-7})]^3 (6,022 \times 10^{23})} \\ &= 2,14 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Esse resultado compara-se de maneira muito favorável com o valor experimental de 2,16 g/cm³.



12.3 CERÂMICAS À BASE DE SILICATOS

Os *silicatos* são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre; conseqüentemente, a maior parte dos solos, rochas, argilas e areia enquadram-se na classificação de silicatos. Em vez de caracterizar as estruturas cristalinas desses

¹Por *fórmula unitária* queremos indicar todos os íons que estão incluídos em uma unidade da fórmula química. Por exemplo, para o BaTiO₃, uma fórmula unitária consiste em um íon bário, um íon titânio e três íons oxigênio.

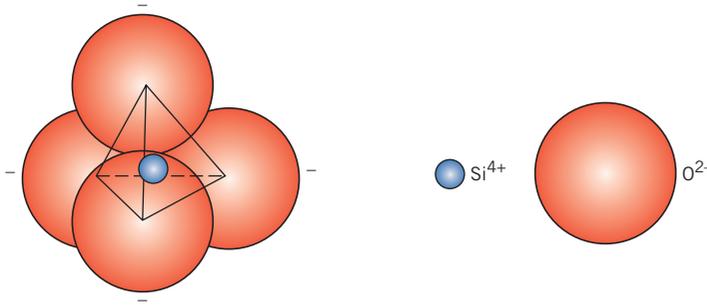


Figura 12.9 Tetraedro silício-oxigênio (SiO_4^{4-}).

materiais em termos de células unitárias, é mais conveniente usar vários arranjos de um tetraedro de SiO_4^{4-} (Figura 12.9). Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices do tetraedro; o átomo de silício está posicionado no centro do tetraedro. Uma vez que essa é a unidade básica dos silicatos, ela é tratada normalmente como uma entidade carregada negativamente.

Com frequência, os silicatos não são considerados iônicos, pois existe uma natureza covalente significativa nas ligações interatômicas Si–O (Tabela 12.1), que são direcionais e relativamente fortes. Dependente da natureza da ligação Si–O, existe uma carga de -4 associada a cada tetraedro de SiO_4^{4-} , uma vez que cada um dos quatro átomos de oxigênio requer um elétron adicional para atingir uma estrutura eletrônica estável. Várias estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras nas quais as unidades de SiO_4^{4-} podem ser combinadas em arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

Sílica

Quimicamente, o silicato mais simples é o dióxido de silício, ou sílica (SiO_2). Estruturalmente, esse material forma uma rede tridimensional que é gerada quando os átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes. Dessa forma, o material é eletricamente neutro, e todos os átomos têm estruturas eletrônicas estáveis. Sob essas circunstâncias, a razão entre o número de átomos de silício e o número de átomos de O é de 1:2, como indicado pela fórmula química.

Se esses tetraedros forem arranjados de maneira regular e ordenada, será formada uma estrutura cristalina. Existem três formas cristalinas polimórficas principais para a sílica: quartzo, cristobalita (Figura 12.10) e tridimita. Suas estruturas são relativamente complexas e comparativamente abertas; isto é, os átomos não estão densamente compactados uns aos outros. Como consequência, essas sílicas cristalinas apresentam massas específicas relativamente baixas; por exemplo, à temperatura ambiente, o quartzo tem uma massa específica de apenas $2,65 \text{ g/cm}^3$. A força das ligações interatômicas Si–O reflete-se em uma temperatura de fusão relativamente elevada, de 1710°C (3110°F).

Vidros à Base de Sílica

A sílica também pode existir como um sólido ou vidro não cristalino com elevado grau de aleatoriedade atômica, que é característico dos líquidos; tal material é chamado de *sílica fundida* ou *sílica vítrea*. Como ocorre com a sílica cristalina, o tetraedro de SiO_4^{4-} é a unidade básica; além dessa unidade, existe um grau considerável de desordem. As estruturas para a sílica cristalina e não cristalina estão comparadas esquematicamente na Figura 3.25. Outros óxidos (por exemplo, B_2O_3 e GeO_2) também podem formar estruturas vítreas (e estruturas de óxidos poliédricos semelhantes à mostrada na Figura 12.9); esses materiais, assim como o SiO_2 , são denominados *formadores de rede*.

Os vidros inorgânicos comuns, usados para recipientes, janelas, entre outros, são vidros à base de sílica, aos quais foram adicionados outros óxidos, tais como CaO e Na_2O . Esses óxidos não formam redes poliédricas. Em vez disso, seus cátions são incorporados no interior da rede de SiO_4^{4-} e a modificam; por essa razão, esses óxidos aditivos são denominados *modificadores de rede*. Por exemplo, a Figura 12.11 é uma representação esquemática da estrutura de um vidro de sódio-silicato. Outros óxidos, tais como o TiO_2 e o Al_2O_3 , ainda que não sejam formadores de rede, substituem o silício e tornam-se parte da rede, estabilizando-a; esses são chamados *intermediários*. De um ponto de vista prático, a adição desses modificadores e intermediários reduz o ponto de fusão e a viscosidade de um vidro, tornando mais fácil sua conformação em temperaturas mais baixas (Seção 13.10).

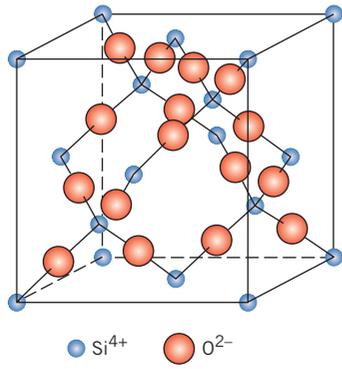


Figura 12.10 Arranjo dos átomos de silício e oxigênio em uma célula unitária de cristobalita, um polimorfo do SiO₂.

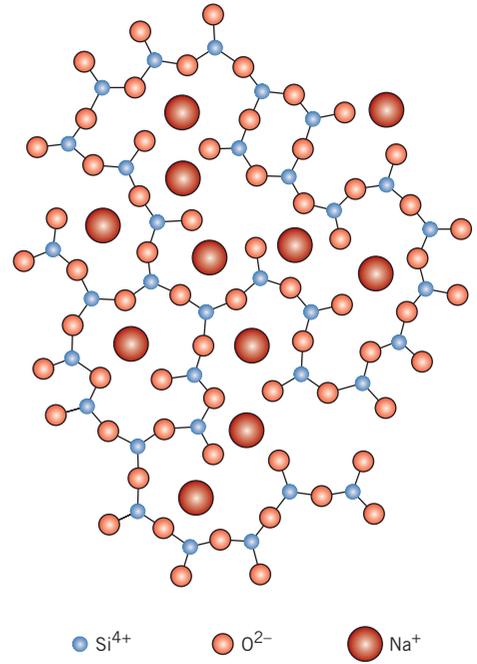
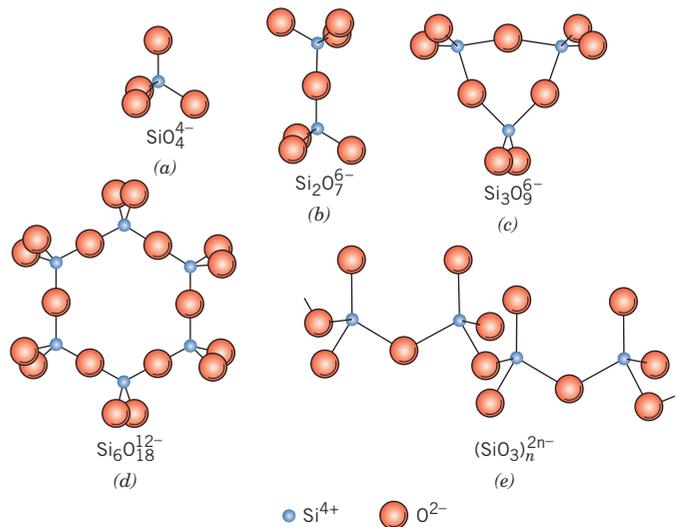


Figura 12.11 Representação esquemática das posições dos íons em um vidro de sódio-silicato.

Os Silicatos

Para os vários minerais à base de silicato, um, dois ou três dos átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros de SiO₄⁴⁻ são compartilhados com outros tetraedros para formar algumas estruturas bastante complexas. Algumas dessas estruturas, representadas na Figura 12.12, têm fórmulas SiO₄⁴⁻, Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₉⁶⁻ e assim por diante; também são possíveis estruturas em cadeia única, como mostrado na Figura 12.12e. Os cátions carregados positivamente, tais como Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺, servem a dois propósitos. Em primeiro lugar, eles compensam as cargas negativas das unidades de SiO₄⁴⁻ proporcionando a neutralidade de carga; em segundo lugar, esses cátions ligam ionicamente uns aos outros os tetraedros de SiO₄⁴⁻.

Figura 12.12 Cinco estruturas do íon silicato formadas a partir de tetraedros de SiO₄⁴⁻.



Silicatos Simples

Entre esses silicatos, aqueles estruturalmente mais simples envolvem tetraedros isolados (Figura 12.12a). Por exemplo, a forsterita (Mg_2SiO_4) apresenta o equivalente a dois íons Mg^{2+} associados a cada tetraedro, de tal modo que cada íon Mg^{2+} tem seis átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos.

O íon $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ é formado quando dois tetraedros compartilham um átomo de oxigênio em comum (Figura 12.12b). A aquermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) é um mineral que possui o equivalente a dois íons Ca^{2+} e um íon Mg^{2+} ligados a cada unidade $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

Silicatos em Camadas

Uma estrutura bidimensional em lâminas ou camadas também pode ser produzida pelo compartilhamento de três íons oxigênio em cada um dos tetraedros (Figura 12.13); para essa estrutura, a fórmula unitária que se repete pode ser representada por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. A carga negativa resultante está associada aos átomos de oxigênio não ligados, que se projetam para fora do plano da página. A eletroneutralidade é estabelecida normalmente por uma segunda estrutura laminar plana com excesso de cátions e que se liga a esses átomos de oxigênio não ligados da lâmina de Si_2O_5 . Tais materiais são chamados de silicatos em lâminas ou em camadas, e sua estrutura básica é característica das argilas e de outros minerais.

Um dos minerais argilosos mais comuns, a caolinita, tem uma estrutura laminar de silicatos relativamente simples com duas camadas. A argila caolinita apresenta a fórmula $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, na qual a camada tetraédrica de sílica, representada por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, é neutralizada eletricamente por uma camada adjacente de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Uma única lâmina dessa estrutura está mostrada na Figura 12.14, que está alargada na direção vertical para proporcionar melhor perspectiva das posições dos íons; as duas camadas distintas estão indicadas na figura. O plano de ânions intermediário consiste em íons O^{2-} da camada de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, além de íons OH^- que são parte da camada de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Enquanto as ligações dentro dessa lâmina de duas camadas são fortes e intermediárias entre iônica e covalente, as lâminas adjacentes estão apenas fracamente ligadas umas às outras por meio de fracas forças de van der Waals.

Um cristal de caolinita é composto por uma série dessas camadas ou lâminas duplas empilhadas paralelamente umas sobre as outras, que formam pequenas placas planas com diâmetros tipicamente inferiores a 1 μm e que são aproximadamente hexagonais. A Figura 12.15 mostra uma micrografia eletrônica de cristais de caolinita sob uma grande ampliação, mostrando as placas cristalinas hexagonais, algumas das quais estão empilhadas sobre outras.

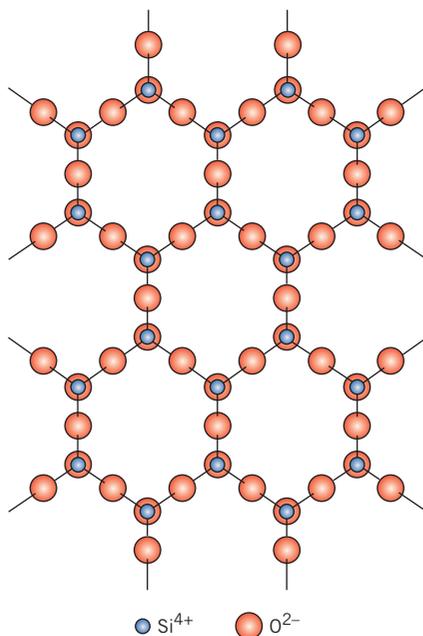


Figura 12.13 Representação esquemática da estrutura laminar bidimensional de silicatos com fórmula unitária repetida $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

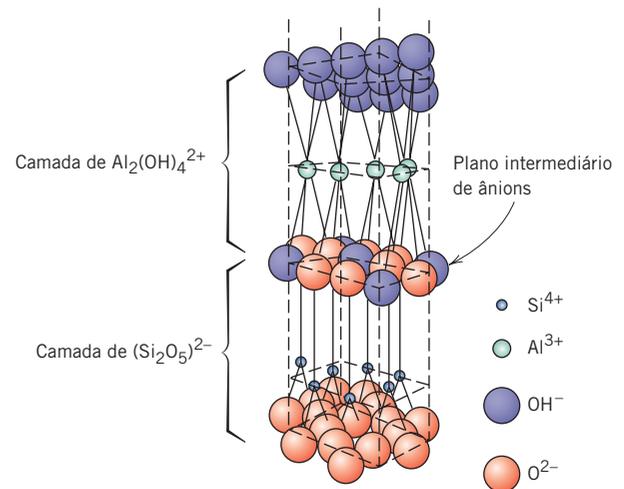
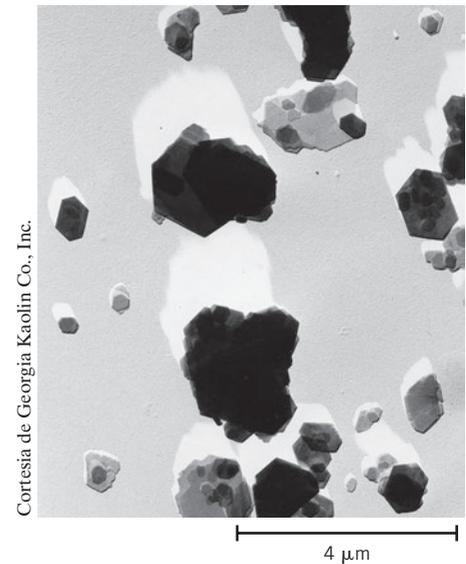


Figura 12.14 Estrutura do argilomineral caolinita. (Adaptada de W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, Nº 4, 1951, p. 140.)

Figura 12.15 Micrografia eletrônica de cristais de caolinita. Eles têm a forma de placas hexagonais, algumas das quais estão empilhadas sobre outras. Ampliação de 7.500×.



Essas estruturas laminares dos silicatos não estão limitadas às argilas; outros minerais que também se enquadram nesse grupo são o talco [$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$] e as micas [por exemplo, a moscovita, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], que são importantes matérias-primas cerâmicas. Como pode ser deduzido a partir das fórmulas químicas, as estruturas de alguns silicatos estão entre as mais complexas entre todos os materiais inorgânicos.

12.4 CARBONO

Embora não seja um dos elementos de ocorrência mais frequente encontrados na Terra, o carbono afeta nossas vidas de formas diversas e interessantes. Ele existe na natureza em seu estado elementar, e o carbono sólido tem sido usado por todas as civilizações desde os tempos pré-históricos. No mundo de hoje, as propriedades únicas (e as combinações de propriedades) das várias formas do carbono o tornam extremamente importante em muitos setores comerciais, incluindo algumas tecnologias de ponta.

O carbono é um elemento que existe em duas formas alotrópicas — diamante e grafita — assim como no estado amorfo. O grupo de materiais à base de carbono não se enquadra, na realidade, em qualquer um dos esquemas de classificação tradicionais para metais, cerâmicas e polímeros. Entretanto, optamos por discuti-los neste capítulo, já que a grafita é algumas vezes classificada como uma cerâmica. Esse tratamento dado aos carbonos tem por base principalmente as estruturas do diamante e da grafita. As discussões sobre as propriedades e aplicações (tanto atuais como potenciais) do diamante e da grafita, assim como dos nanocarbonos (isto é, fulerenos, nanotubos de carbono, e grafeno) estão apresentadas nas Seções 13.8 e 13.9.

Diamante



À temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. Sua estrutura cristalina é uma variante da estrutura da blenda de zinco (Figura 12.4), na qual os átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto do Zn quanto do S); a célula unitária para o diamante está mostrada na Figura 12.16. Cada átomo de carbono sofreu uma hibridização sp^3 , de modo que ele se liga (tetraedricamente) a quatro outros átomos de carbono; essas são ligações covalentes extremamente fortes, as quais foram discutidas na Seção 2.6 (e que estão representadas na Figura 2.14). A estrutura cristalina do diamante é apropriadamente chamada de estrutura cristalina *cúbica do diamante*, a qual também é encontrada para outros elementos do Grupo IVA na tabela periódica [por exemplo, germânio, silício e estanho cinzento abaixo de 13°C (55°F)].



Grafita

Outro polimorfo do carbono, a grafita, apresenta estrutura cristalina (Figura 12.17) bastante diferente daquela do diamante; além disso, ela é um polimorfo estável à temperatura e pressão ambientes.

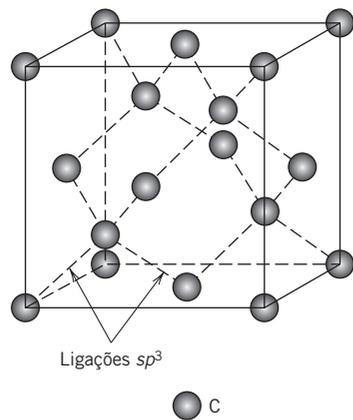


Figura 12.16 Célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante.

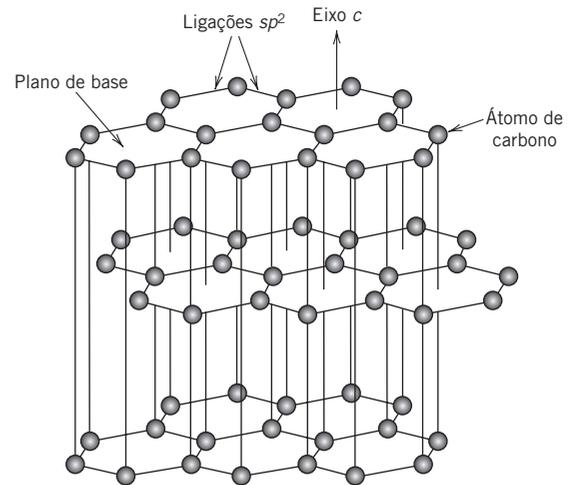


Figura 12.17 Estrutura da grafita.

Na estrutura da grafita, os átomos de carbono estão localizados nos vértices de hexágonos regulares que se interconectam e que ficam em planos paralelos (de base). Dentro desses planos (camadas ou lâminas), orbitais híbridos sp^2 ligam cada átomo de carbono a três outros átomos de carbono adjacentes e coplanares.² Essa configuração hexagonal assumida por átomos de carbono com ligação sp^2 está representada na Figura 2.18. Além disso, cada quarto elétron de ligação de um átomo se encontra *deslocalizado* (isto é, não pertence a um átomo ou ligação específica). Em vez disso, o seu orbital se torna parte de um orbital molecular que se estende ao longo dos átomos adjacentes e que fica entre as camadas. Adicionalmente, as ligações entre camadas estão direcionadas perpendicularmente a esses planos (isto é, na direção c indicada na Figura 12.17) e são do fraco tipo de van der Waals.

12.5 IMPERFEIÇÕES NAS CERÂMICAS

Defeitos Pontuais Atômicos

Defeitos atômicos envolvendo átomos hospedeiros podem existir nos compostos cerâmicos. Como ocorre nos metais, tanto lacunas quanto intersticiais podem ocorrer; entretanto, uma vez que os materiais cerâmicos contêm íons de pelo menos dois tipos, pode haver defeitos para cada espécie de íon. Por exemplo, no NaCl pode haver defeitos por lacunas e intersticiais para o Na e defeitos por lacunas e intersticiais para o Cl. Contudo, é muito pouco provável que existam concentrações apreciáveis de defeitos intersticiais do ânion. O ânion é relativamente grande, e para se ajustar no interior de uma pequena posição intersticial, deformações substanciais devem ser introduzidas sobre os íons vizinhos. Os defeitos por lacuna de ânions e cátions e um defeito intersticial do cátion estão representados na Figura 12.18.

A expressão **estrutura de defeitos** é usada com frequência para designar os tipos e concentrações de defeitos atômicos nas cerâmicas. Uma vez que os átomos existem como íons carregados, quando as estruturas dos defeitos são consideradas, devem ser mantidas as condições de eletroneutralidade.

Eletroneutralidade é o estado que existe quando estão presentes números iguais de cargas positivas e negativas dos íons. Como consequência, os defeitos nas cerâmicas não ocorrem isolados. Um desses tipos de defeito envolve um par composto por uma lacuna de cátion e um cátion intersticial. Esse tipo de defeito é chamado de **defeito Frenkel** (Figura 12.19). Ele pode ser considerado como sendo formado por um cátion que deixa sua posição normal e se move para um sítio intersticial. Não existe alteração global na carga, uma vez que o cátion mantém a mesma carga positiva como um intersticial.

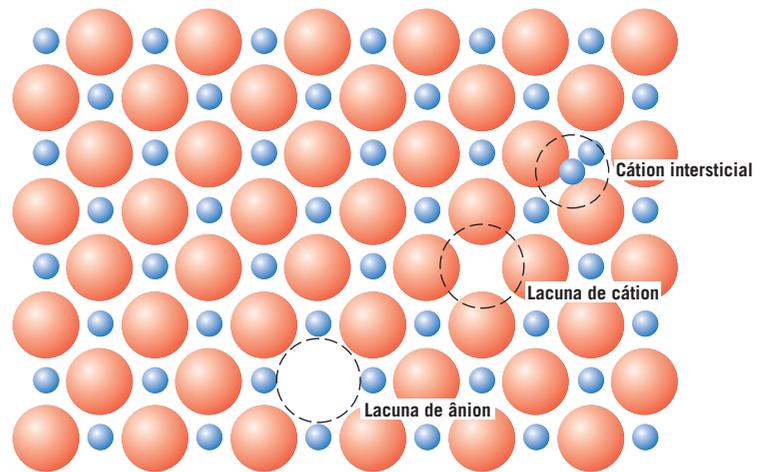
estrutura de defeito

eletroneutralidade

defeito Frenkel

²Uma única camada dessa grafita com ligação sp^2 é denominada *grafeno*. O grafeno é um dos materiais nanocarbono, e será discutido na Seção 13.9.

Figura 12.18 Representações esquemáticas de lacunas do cátion e do ânion e de um cátion intersticial. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



defeito Schottky

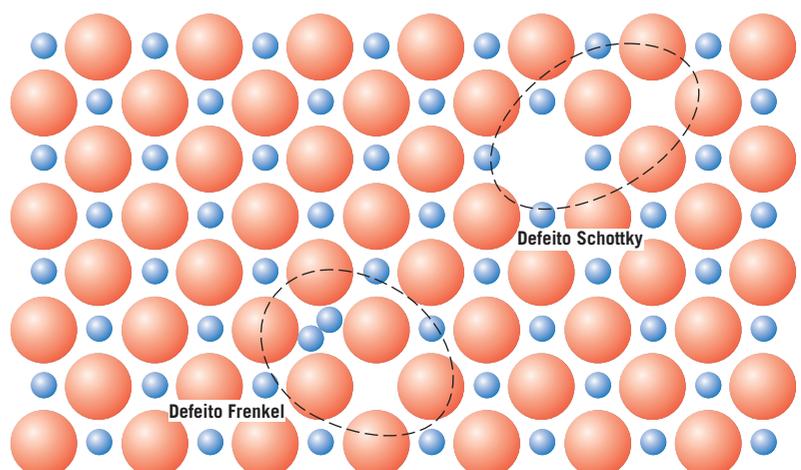
Outro tipo de defeito encontrado em materiais do tipo AX é um par composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion, conhecido como **defeito Schottky** e que também está mostrado esquematicamente na Figura 12.19. Ele pode ser considerado como tendo sido criado pela remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal, seguido pela colocação de ambos os íons em uma superfície externa. Uma vez que tanto os cátions quanto os ânions têm a mesma carga, e como para cada lacuna de ânion existe uma lacuna de cátion, a neutralidade de cargas do cristal é mantida.

estequiometria

A razão entre o número de cátions e o número de ânions não é alterada pela formação de um defeito Frenkel ou um defeito Schottky. Se nenhum outro tipo de defeito estiver presente, o material será dito estequiométrico. A **estequiometria** pode ser definida como o estado para os compostos iônicos em que existe a razão exata entre cátions e ânions prevista pela fórmula química. Por exemplo, o NaCl é estequiométrico se a razão entre os íons Na^+ e os íons Cl^- for exatamente a de 1:1. Um composto cerâmico é *não estequiométrico* se houver qualquer desvio dessa razão exata.

A falta de estequiometria pode ocorrer para alguns materiais cerâmicos nos quais há dois estados de valência (ou iônicos) para um dos tipos de íon. O óxido de ferro (wustita, FeO) é um desses materiais, pois o ferro pode estar presente como Fe^{2+} e Fe^{3+} ; a quantidade de cada um desses tipos de íons depende da temperatura e da pressão de oxigênio no ambiente. A formação de um íon Fe^{3+} perturba a eletroneutralidade do cristal pela introdução de carga +1 em excesso, que deverá ser compensada por algum tipo de defeito. Isso pode ser conseguido pela formação de uma lacuna de Fe^{2+} (ou pela remoção de duas cargas positivas) para cada dois íons Fe^{3+} formados (Figura 12.20). O cristal não é mais estequiométrico, pois existe um íon O a mais que os íons Fe; entretanto, o cristal permanece eletricamente neutro. Esse fenômeno é muito comum no óxido de ferro, e, de fato, sua fórmula química é escrita, com frequência, como Fe_{1-x}O (em que x é uma fração pequena e variável, substancialmente menor que a unidade) para indicar uma condição de não estequiometria com uma deficiência de Fe.

Figura 12.19 Diagrama esquemático mostrando defeitos Frenkel e Schottky em sólidos iônicos. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



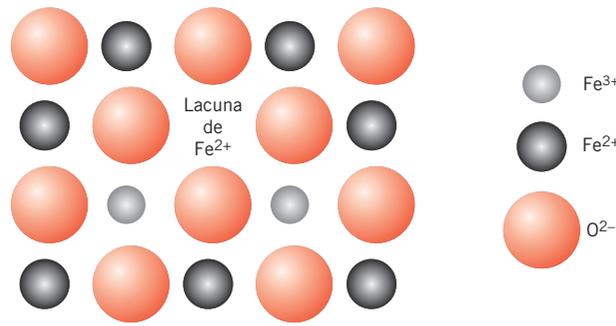


Figura 12.20 Representação esquemática de uma lacuna de Fe^{2+} no FeO que resulta da formação de dois íons Fe^{3+} .

Verificação de Conceitos 12.2 É possível existir um defeito Schottky no K_2O ? Se isso for possível, descreva sucintamente esse defeito. Se não for possível, então explique a razão.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

A quantidade em equilíbrio tanto dos defeitos Frenkel quanto dos defeitos Schottky aumenta com a temperatura de maneira semelhante ao número de lacunas nos metais (Equação 4.1). Para os defeitos Frenkel, a quantidade de pares de defeitos lacuna de cátion/cátion intersticial (N_{fr}) depende da temperatura, de acordo com a seguinte expressão:

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right) \quad (12.2)$$

Nessa equação, Q_{fr} é a energia necessária para a formação de cada defeito Frenkel, e N é o número total de sítios da rede. (Além disso, como em discussões anteriores, k e T representam a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente.) O fator 2 está presente no denominador da exponencial porque dois defeitos (um cátion ausente e um cátion intersticial) estão associados a cada defeito Frenkel.

De maneira semelhante, para os defeitos Schottky em um composto do tipo AX , o número de defeitos em equilíbrio (N_s) é uma função da temperatura, conforme

$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right) \quad (12.3)$$

em que Q_s representa a energia de formação de um defeito Schottky.

PROBLEMA-EXEMPLO 12.4

Cálculo do Número de Defeitos Schottky no KCl

Calcule o número de defeitos Schottky por metro cúbico no cloreto de potássio a 500°C . A energia necessária para a formação de cada defeito Schottky é de 2,6 eV, enquanto a massa específica do KCl (a 500°C) é de $1,955 \text{ g/cm}^3$.

Solução

Para resolver esse problema é necessário aplicar a Equação 12.3. Primeiro, no entanto, devemos calcular o valor de N (o número de sítios na rede cristalina por metro cúbico); isso é possível usando uma forma modificada da Equação 4.2:

$$N = \frac{N_A \rho}{A_K + A_{Cl}} \quad (12.4)$$

na qual N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol), ρ é a massa específica, e A_K e A_{Cl} são os pesos atômicos para o potássio e o cloro (isto é, 39,10 e 35,45 g/mol), respectivamente. Portanto,

$$N = \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})(1,955 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{39,10 \text{ g/mol} + 35,45 \text{ g/mol}}$$

$$= 1,58 \times 10^{28} \text{ sítios da rede cristalina/m}^3$$

Agora, a incorporação desse valor na Equação 12.3 leva ao seguinte valor para N_s :

$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

$$= (1,58 \times 10^{28} \text{ sítios da rede cristalina/m}^3) \exp\left[-\frac{2,6 \text{ eV}}{(2)(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(500 + 273 \text{ K})}\right]$$

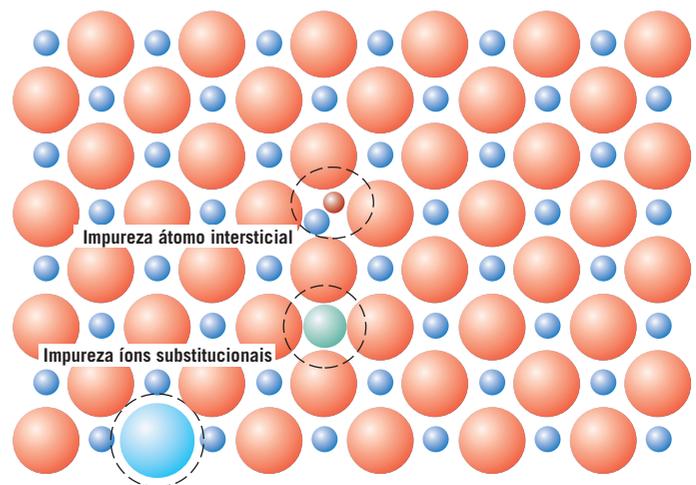
$$= 5,31 \times 10^{19} \text{ defeitos/m}^3$$

Impurezas nas Cerâmicas

Os átomos de impureza podem formar soluções sólidas em materiais cerâmicos, da mesma forma como eles fazem nos metais. São possíveis soluções sólidas dos tipos substitucional e intersticial. Para uma solução sólida intersticial, o raio iônico da impureza deve ser relativamente pequeno em comparação ao raio do ânion. Uma vez que existem tanto ânions quanto cátions, uma impureza substitucional substituirá o íon hospedeiro ao qual ela mais se assemelha no aspecto elétrico: Se o átomo de impureza forma normalmente um cátion em um material cerâmico, mais provavelmente ele substituirá um cátion hospedeiro. Por exemplo, no cloreto de sódio, os íons de impurezas Ca^{2+} e O^{2-} substituiriam, mais provavelmente, os íons Na^+ e Cl^- , respectivamente. As representações esquemáticas para impurezas substitucionais do cátion e do ânion, assim como para impurezas intersticiais, estão mostradas na Figura 12.21. Para alcançar qualquer solubilidade sólida apreciável dos átomos de impureza substitucionais, o tamanho e a carga iônica da impureza devem ser muito próximos daqueles de um dos íons hospedeiros. Para um íon de impureza com carga diferente daquela do íon hospedeiro que ele está substituindo, o cristal deve compensar essa diferença de carga de modo que a eletroneutralidade do sólido seja mantida. Uma maneira pela qual isso pode ocorrer é pela formação de defeitos na rede — lacunas ou intersticiais de ambos os tipos de íons, como discutido anteriormente.

Figura 12.21 Representações esquemáticas de átomos de impurezas intersticial, substitucional do ânion, e substitucional do cátion em um composto iônico.

(Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



PROBLEMA-EXEMPLO 12.5**Determinação de Possíveis Tipos de Defeitos Pontuais no NaCl por Causa da Presença de Íons Ca^{2+}**

Se a eletroneutralidade deve ser preservada, quais defeitos pontuais são possíveis no NaCl quando um íon Ca^{2+} substitui um íon Na^+ ? Quantos desses defeitos existem para cada íon Ca^{2+} ?

Solução

A substituição de um íon Na^+ por um íon Ca^{2+} introduz uma carga positiva adicional. A eletroneutralidade é mantida quando uma única carga positiva é eliminada ou quando outra carga negativa unitária é adicionada. A remoção de uma carga positiva é obtida pela formação de uma lacuna de Na^+ . Alternativamente, um intersticial de Cl^- fornecerá uma carga negativa adicional, anulando o efeito de cada íon Ca^{2+} . Entretanto, como mencionado anteriormente, a formação desse defeito é altamente improvável.



Verificação de Conceitos 12.3 Quais defeitos pontuais são possíveis para o MgO como impureza no Al_2O_3 ? Quantos íons Mg^{2+} devem ser adicionados para formar cada um desses defeitos?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

12.6 DIFUSÃO EM MATERIAIS IÔNICOS

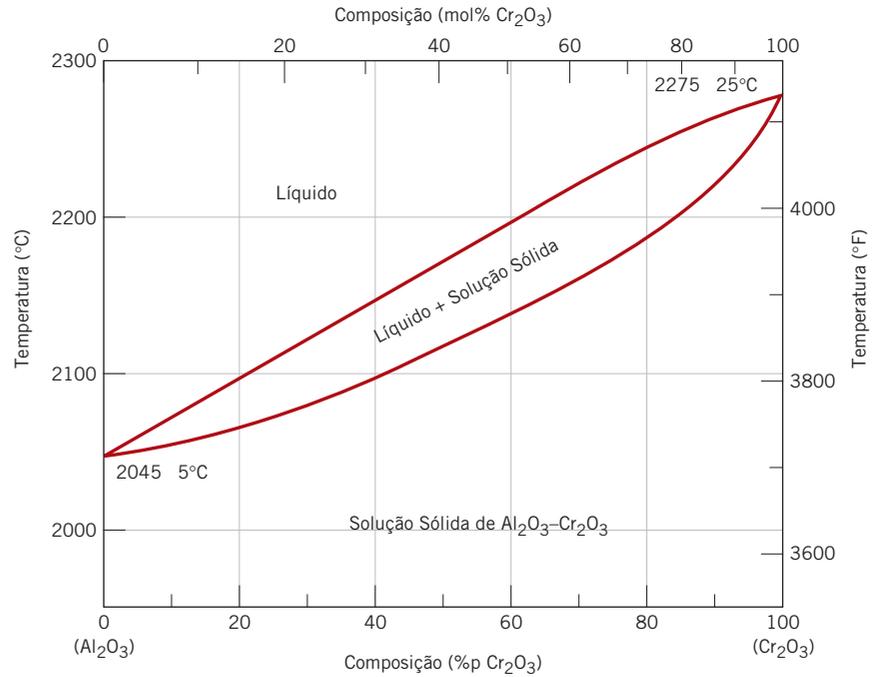
Para os compostos iônicos, o fenômeno da difusão é mais complicado do que para os metais, uma vez que é necessário considerar o movimento de difusão de dois tipos de íons com cargas opostas. A difusão nesses materiais ocorre geralmente por meio de um mecanismo por lacunas (Figura 5.3a). Além disso, como observamos na Seção 12.5, para manter a neutralidade das cargas em um material iônico, o seguinte pode ser dito a respeito das lacunas: (1) as lacunas de íons ocorrem em pares [como nos defeitos Schottky (Figura 12.19)], (2) elas se formam em compostos não estequiométricos (Figura 12.20), e (3) elas são criadas por íons de impurezas substitucionais com cargas diferentes dos íons hospedeiros (Problema-Exemplo 12.5). Em qualquer caso, uma transferência de carga elétrica está associada ao movimento de difusão de um único íon. Com o objetivo de manter uma neutralidade local das cargas na vizinhança desse íon em movimento, é necessário que outra espécie com uma carga igual e oposta acompanhe o movimento de difusão do íon. Possíveis espécies carregadas incluem outra lacuna, um átomo de impureza ou um portador eletrônico [isto é, um elétron livre ou um buraco (Seção 18.6)]. Como consequência, a taxa de difusão desses pares eletricamente carregados é limitada pela taxa de difusão da espécie que se move mais lentamente.

Quando um campo elétrico externo é aplicado através de um sólido iônico, os íons eletricamente carregados migram (isto é, se difundem) em resposta às forças que são aplicadas sobre eles. Como discutimos na Seção 18.16, esse movimento iônico dá origem a uma corrente elétrica. Além disso, a condutividade elétrica é uma função do coeficiente de difusão (Equação 18.23). Consequentemente, muitos dos dados de difusão para os sólidos iônicos são oriundos de medições da condutividade elétrica.

12.7 DIAGRAMAS DE FASES DAS CERÂMICAS

Diagramas de fases para um grande número de sistemas cerâmicos foram determinados experimentalmente. Para os diagramas de fases binários ou de dois componentes, ocorre, com frequência, que os dois componentes são compostos que compartilham um elemento comum, geralmente o oxigênio. Esses diagramas podem ter configurações semelhantes às dos sistemas metal-metal, e são interpretados da mesma maneira. Para uma revisão da interpretação de diagramas de fases, o leitor deve se referir à Seção 9.8.

Figura 12.22 O diagrama de fases óxido de alumínio-óxido de cromo.
(Adaptada de E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Bur. Standards J. Research*, 6, 1931, p. 948.)



O Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Um dos diagramas de fases de materiais cerâmicos relativamente simples é aquele encontrado para o sistema óxido de alumínio-óxido de cromo (Figura 12.22). Esse diagrama tem a mesma forma que o diagrama de fases isomorfo cobre-níquel (Figura 9.3a), e consiste em regiões com uma única fase líquida e uma única fase sólida, separadas por uma região bifásica sólido-líquido que tem a forma de uma lâmina. A solução sólida de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ é do tipo substitucional, em que os íons Al^{3+} substituem os íons Cr^{3+} , e vice-versa. Ela existe para todas as composições abaixo do ponto de fusão do Al_2O_3 , uma vez que tanto os íons alumínio quanto os íons cromo têm a mesma carga, assim como raios semelhantes (0,053 e 0,062 nm, respectivamente). Adicionalmente, tanto o Al_2O_3 quanto o Cr_2O_3 têm a mesma estrutura cristalina.

O Sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

O diagrama de fases para o sistema óxido de magnésio-óxido de alumínio (Figura 12.23) é semelhante em muitos aspectos ao diagrama chumbo-magnésio (Figura 9.20). Existe uma fase intermediária, ou melhor, um composto chamado *espinélio*, com fórmula química MgAl_2O_4 (ou $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$). Embora o espinélio seja um composto distinto [com composição 50 %mol $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50}$ %mol MgO (72 %p $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-28}$ %p MgO)], ele está representado no diagrama de fases como um campo monofásico, em vez de uma linha vertical, como é o caso para o Mg_2Pb (Figura 9.20); isto é, existe uma faixa de composições na qual o espinélio é um composto estável. Assim, o espinélio é um composto não estequiométrico para composições diferentes de 50 %mol $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50}$ %mol MgO . Além disso, existe uma solubilidade limitada do Al_2O_3 no MgO abaixo de aproximadamente 1400°C (2550°F) na extremidade esquerda da Figura 12.23, o que se deve principalmente a diferenças nas cargas e nos raios dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} (0,072 versus 0,053 nm). Pelas mesmas razões, o MgO é virtualmente insolúvel no Al_2O_3 , como evidenciado pela falta de uma solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Também são encontrados dois eutéticos, um em cada lado do campo de fases do espinélio, e o espinélio estequiométrico funde-se de maneira congruente a aproximadamente 2100°C (3800°F).

O Sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Outro sistema cerâmico binário importante é aquele para o óxido de zircônio (zircônia) e óxido de cálcio (cálcia); uma parte desse diagrama de fases está mostrada na Figura 12.24. O eixo horizontal estende-se até apenas aproximadamente 31 %p CaO (50 %mol CaO), em cuja composição ocorre a formação do composto CaZrO_3 . É importante observar que um eutético (2550°C e 23 %p CaO) e duas reações eutetoides (1000°C e 2,5 %p CaO , e 850°C e 7,5 %p CaO) são encontrados nesse sistema.

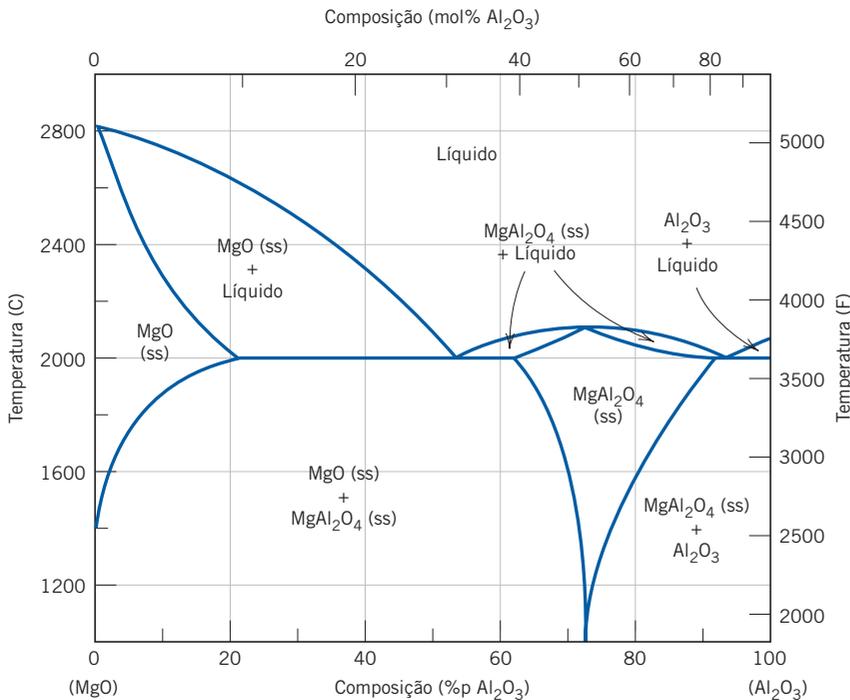


Figura 12.23 Diagrama de fases óxido de magnésio-óxido de alumínio; ss indica uma solução sólida. (Adaptada de B. Hallstedt, “Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[6] 1502 (1992). Reimpressa com permissão da American Ceramic Society.)

Também pode ser observado, a partir da Figura 12.24, que nesse sistema existem fases de ZrO₂ com três estruturas cristalinas diferentes — tetragonal, monoclinica e cúbica. O ZrO₂ puro apresenta uma transformação de fases de tetragonal para monoclinica em aproximadamente 1150°C (2102°F). Uma variação no volume relativamente grande acompanha essa transformação, o que resulta na formação de trincas que tornam uma peça cerâmica inútil. Esse problema é superado pela “estabilização” da zircônia, mediante a adição de aproximadamente 3 a 7 %p CaO. Nessa faixa de composições e em temperaturas acima de aproximadamente 1000°C, tanto a fase cúbica quanto a fase tetragonal estão presentes. No resfriamento até a temperatura ambiente sob condições normais de resfriamento, as fases monoclinica e CaZr₂O₉ não se formam (como seria previsto pelo diagrama de fases); consequentemente, as fases cúbica e tetragonal são mantidas, e a formação de trincas é contornada. A zircônia contendo cálcia na faixa citada acima é denominada *zircônia parcialmente estabilizada*, ou *PSZ (Partially Stabilized Zirconia)*. O óxido de ítrio (Y₂O₃) e o óxido de magnésio também são usados como agentes estabilizantes. Além disso, para teores mais elevados de estabilizantes, somente a fase cúbica pode ser mantida à temperatura ambiente; tal material fica totalmente estabilizado.

O Sistema SiO₂-Al₂O₃

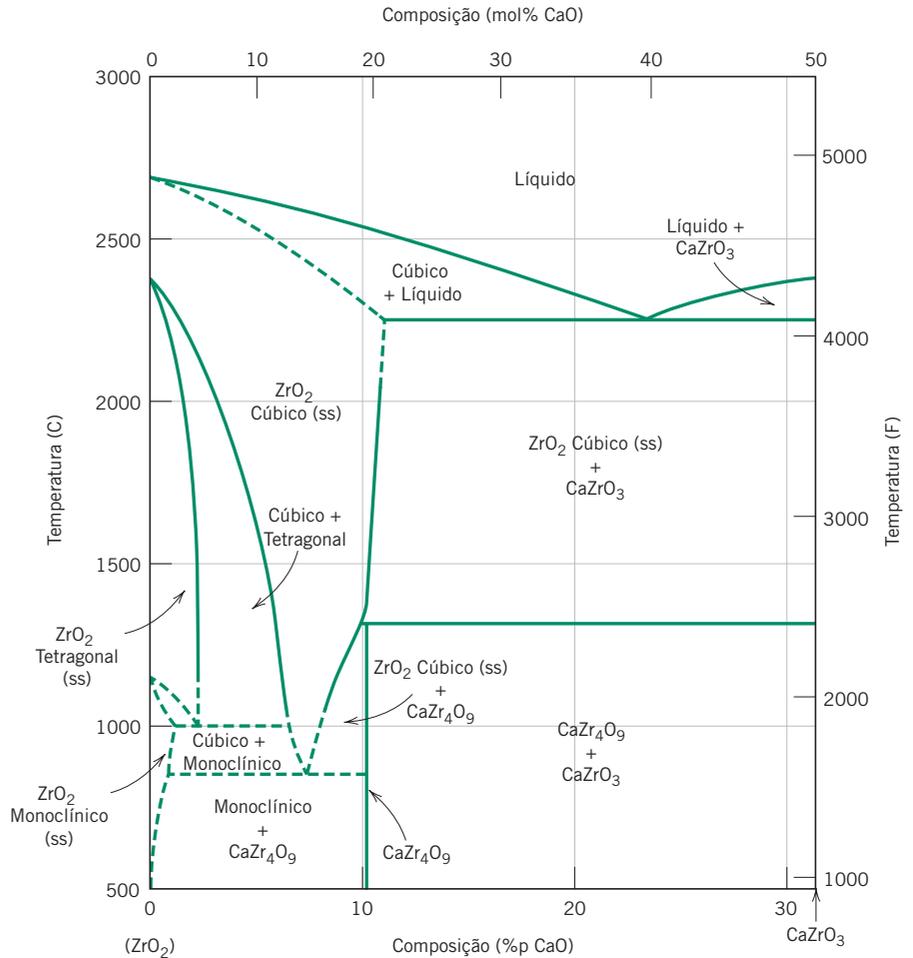
Comercialmente, o sistema sílica-alumina é importante, uma vez que os principais constituintes de muitos refratários cerâmicos são esses dois materiais. A Figura 12.25 mostra o diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃. A forma polimórfica da sílica que é estável nessas temperaturas é denominada *crystalobalita*, e sua célula unitária está mostrada na Figura 12.10. A sílica e a alumina não são mutuamente solúveis uma na outra, o que fica evidenciado pela ausência de soluções sólidas terminais em ambas as extremidades do diagrama de fases. Pode ser observado, ainda, que existe um composto intermediário, conhecido como *mulita*, 3Al₂O₃-2SiO₂, representado na Figura 12.25 como um estreito campo de fases; adicionalmente, a mulita se funde de maneira incongruente a 1890°C (3435°F). Existe um único eutético, a 1587°C (2890°F) e 7,7 %p Al₂O₃. Na Seção 13.5 estão discutidos os materiais cerâmicos refratários, cujos principais constituintes são a sílica e a alumina.

Verificação de Conceitos 12.4 (a) Para o sistema SiO₂-Al₂O₃, qual é a máxima temperatura possível sem a formação de uma fase líquida? (b) Em qual composição ou para qual faixa de composições essa temperatura máxima será atingida?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Figura 12.24 Parte do diagrama de fases zircônia-cálcia; ss indica uma solução sólida.

(Adaptada de V. S. Stubican e S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 -CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**[11-12] 535 (1977). Reimpressa com permissão da American Ceramic Society.)



Propriedades Mecânicas

Antes da Idade do Bronze, as ferramentas e os vasos dos seres humanos eram feitos principalmente de pedra (uma cerâmica). Entre 3000 e 4000 anos atrás, os metais começaram a ser amplamente utilizados em razão de sua tenacidade, que é causada por sua ductilidade. Ao longo da história, os materiais cerâmicos ficaram limitados em termos de sua aplicabilidade em razão de sua natureza frágil. Sua principal desvantagem tem sido uma disposição à fratura catastrófica de maneira frágil com muito pouca absorção de energia. Embora muitos compósitos novos e outras cerâmicas multifásicas com tenacidades adequadas estejam sendo desenvolvidos (com frequência, imitando compósitos cerâmicos de ocorrência natural, como as conchas marinhas), a maior parte dos materiais cerâmicos atualmente em uso é frágil.

12.8 FRATURA FRÁGIL DAS CERÂMICAS

Na temperatura ambiente, tanto as cerâmicas cristalinas quanto as não cristalinas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração. Os tópicos de fratura frágil e mecânica da fratura, como discutidos anteriormente nas Seções 8.4 e 8.5, também se relacionam com a fratura de materiais cerâmicos; eles serão revistos sucintamente nesse contexto.

O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas através da seção transversal de um material, em uma direção perpendicular à da carga aplicada. O crescimento da trinca nas cerâmicas cristalinas pode ser tanto transgranular (isto é, através dos grãos) quanto intergranular (isto é, ao longo dos contornos dos grãos); nas fraturas transgranulares, as trincas propagam-se ao longo de planos cristalográficos específicos (ou de clivagem), que são planos com alta densidade atômica.

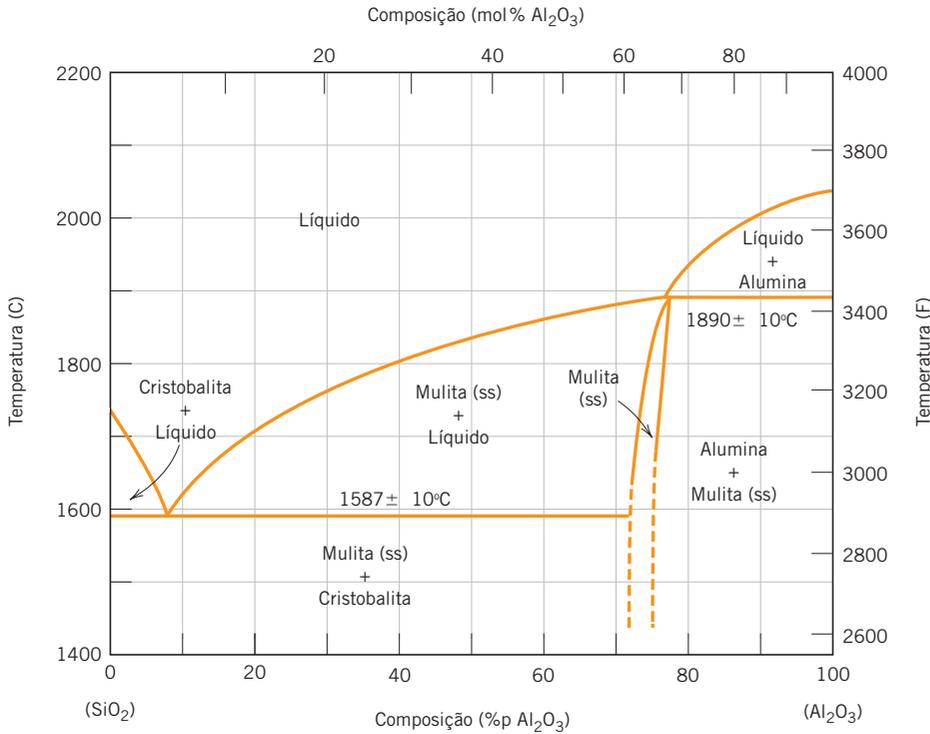
**Figura 12.25**

Diagrama de fases sílica-alumina; ss indica uma solução sólida. (Adaptada de F. J. Klug, S. Prochazka e R. H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**[10] 758 (1987). Reimpressa com permissão da American Ceramic Society.)

Os limites de resistência à fratura medidos para a maioria dos materiais cerâmicos são substancialmente menores que aqueles estimados teoricamente a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos e onipresentes no material, que servem como concentradores de tensão — pontos em que a magnitude de uma tensão de tração aplicada é amplificada, não existindo qualquer mecanismo, tal como deformação plástica, para desacelerar ou desviar essas trincas. Para as cerâmicas monofásicas (isto é, monolíticas), o grau de amplificação da tensão depende do comprimento da trinca e do raio de curvatura da extremidade da trinca, de acordo com a Equação 8.1, sendo maior para os defeitos mais longos e afilados. Esses fatores de concentração de tensão podem ser diminutas trincas superficiais ou internas (microtrincas), poros internos, inclusões e vértices de grãos, virtualmente impossíveis de serem eliminados ou controlados. Por exemplo, mesmo a umidade e os contaminantes presentes na atmosfera podem introduzir trincas superficiais em fibras de vidro recém-estiradas, dessa forma afetando negativamente a resistência. Uma concentração de tensão na extremidade de um defeito pode causar a formação de uma trinca, a qual pode propagar-se até uma eventual falha.

A medida da capacidade de um material cerâmico em resistir à fratura quando uma trinca está presente é especificada em termos da tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura em deformação plana, K_{Ic} , como discutida na Seção 8.5, é definida de acordo com a expressão

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (12.5)$$

em que Y é um parâmetro ou função adimensional que depende tanto da geometria da amostra quanto da geometria da trinca, σ é a tensão aplicada, e a é o comprimento de uma trinca superficial, ou a metade do comprimento de uma trinca interna. A propagação da trinca não ocorrerá enquanto o lado direito da Equação 12.5 for menor que a tenacidade à fratura em deformação plana do material. Os valores para a tenacidade à fratura em deformação plana dos materiais cerâmicos são menores que os valores dos metais; tipicamente, eles são inferiores a $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ($9 \text{ ksi}\sqrt{\text{in}}$). Os valores de K_{Ic} para vários materiais cerâmicos estão incluídos na Tabela 8.1 e na Tabela B.5, no Apêndice B.

Sob algumas circunstâncias, a fratura dos materiais cerâmicos ocorrerá pela propagação lenta de trincas, quando as tensões forem de natureza estática e o lado direito da Equação 12.5 for menor que K_{Ic} . Esse fenômeno é chamado *fadiga estática*, ou *fratura retardada*; o uso do termo *fadiga*

Tenacidade à fratura em deformação plana para a modalidade I de deslocamento de trincas pela superfície [Figura 8.10(a)]

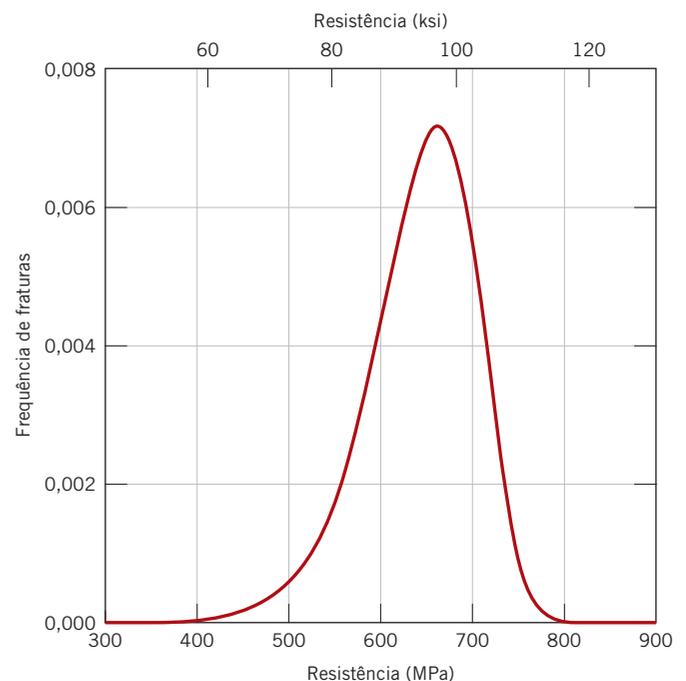
pode ser algumas vezes enganoso, uma vez que a fratura pode ocorrer na ausência de tensões cíclicas (a fadiga de metais foi discutida no Capítulo 8). Esse tipo de fratura é especialmente sensível às condições do ambiente, em especial quando existe umidade na atmosfera. Em relação ao mecanismo, ocorre provavelmente um processo de corrosão sob tensão nas extremidades das trinças. Isto é, a combinação da aplicação de uma tensão de tração e da umidade atmosférica nas extremidades das trinças faz com que as ligações iônicas se rompam; isso leva a um afinamento e a um aumento no comprimento das trinças, até que, por fim, uma trinca cresce até um tamanho em que é capaz de uma propagação rápida de acordo com a Equação 8.3. Além disso, a duração da aplicação da tensão que antecede a fratura diminui com o aumento da tensão. Conseqüentemente, ao especificar a *resistência à fadiga estática*, o tempo de aplicação da tensão também deve ser estipulado. Os vidros à base de silicatos são especialmente suscetíveis a esse tipo de fratura; isso também foi observado em outros materiais cerâmicos, incluindo a porcelana, o cimento portland, as cerâmicas com altos teores de alumina, o titanato de bário e o nitreto de silício.

Existe geralmente uma variação e uma dispersão consideráveis na resistência à fratura entre muitas amostras de um mesmo material cerâmico frágil. Uma distribuição das resistências à fratura para um nitreto de silício está mostrada na Figura 12.26. Esse fenômeno pode ser explicado pela dependência da resistência à fratura em relação à probabilidade de existência de um defeito que seja capaz de iniciar uma trinca. Essa probabilidade varia de uma amostra para outra do mesmo material, e depende da técnica de fabricação e de um eventual tratamento subsequente. O tamanho ou o volume da amostra também influenciam a resistência à fratura; quanto maior for uma amostra, maior será a probabilidade de existência de defeitos e menor será a resistência à fratura.

Para tensões de compressão, não há nenhuma amplificação de tensão associada a qualquer defeito existente. Por essa razão, as cerâmicas frágeis mostram resistências muito maiores em compressão do que em tração (da ordem de um fator de 10), de modo que elas são usadas geralmente quando as condições de aplicação de carga são de compressão. A resistência à fratura de uma cerâmica frágil pode, ainda, ser melhorada substancialmente pela imposição de tensões de compressão residuais na sua superfície. Uma maneira pela qual isso pode ser conseguido é por revenimento térmico (veja a Seção 13.10).

Algumas teorias estatísticas foram desenvolvidas em conjunto com dados experimentais, e são usadas para determinar o risco de fratura para um dado material. Uma discussão dessas teorias está além do escopo da presente abordagem. Entretanto, por causa da dispersão das resistências à fratura medidas para os materiais cerâmicos frágeis, valores médios e fatores de segurança, como discutidos nas Seções 6.11 e 6.12, em geral não são empregados para fins de projeto.

Figura 12.26 A distribuição de frequências observada para as resistências à fratura de um nitreto de silício.



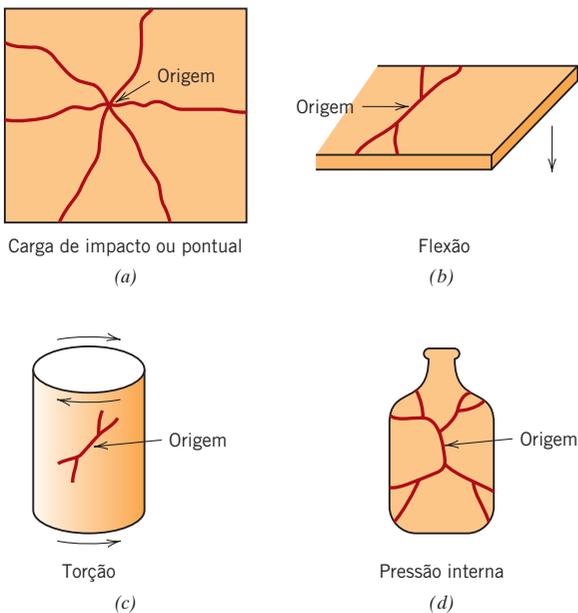


Figura 12.27 Representações esquemáticas das origens e das configurações de trincas para materiais cerâmicos frágeis, que resultam de (a) uma carga de impacto (contato pontual), (b) flexão, (c) uma carga de torção e (d) pressão interna. (De D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 2ª edição, Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1992. Reimpressa de *Modern Ceramic Engineering*, 2ª edição, p. 681, por cortesia de Marcel Dekker, Inc.)

Fractografia das Cerâmicas

Algumas vezes, é necessário coletar informações em relação à causa da fratura de uma cerâmica, a fim de poderem ser tomadas medidas para reduzir a probabilidade de futuros incidentes. A análise de falha enfoca normalmente a determinação da localização, do tipo e da fonte do defeito que iniciou a trinca. Um estudo fractográfico (Seção 8.3) é normalmente parte de uma análise dessa natureza, a qual envolve o exame do percurso de propagação da trinca, assim como das características microscópicas da superfície da fratura. Frequentemente, é possível conduzir uma investigação desse tipo usando equipamentos simples e de custo reduzido — por exemplo, uma lente de aumento e/ou um microscópio óptico binocular estéreo de baixa potência em conjunto com uma fonte de luz. Quando são necessárias ampliações maiores, o microscópio eletrônico de varredura é utilizado.

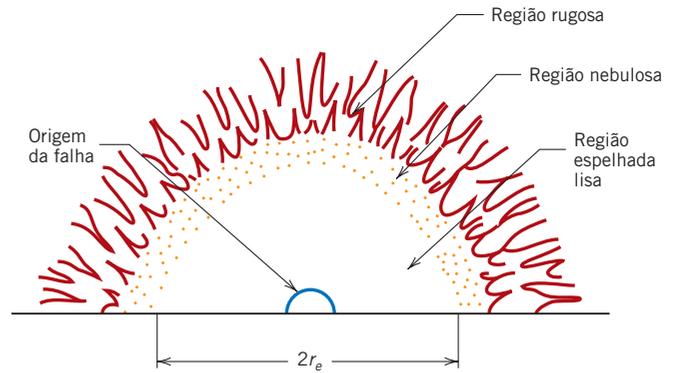
Após a nucleação e durante a propagação, uma trinca acelera até ser atingida uma velocidade crítica (ou terminal); para o vidro, esse valor crítico é de aproximadamente a metade da velocidade do som. Ao atingir essa velocidade crítica, uma trinca pode se ramificar (ou bifurcar), em um processo que pode se repetir sucessivamente até que seja produzido um conjunto de trincas. As configurações típicas de trincas para quatro situações comuns de aplicação de carga estão mostradas na Figura 12.27. Frequentemente, o local da nucleação pode ser rastreado até o ponto em que um conjunto de trincas converge ou se une. Além disso, a taxa de aceleração das trincas aumenta com a elevação do nível de tensão; de maneira correspondente, a intensidade das ramificações também aumenta com a elevação da tensão. Por exemplo, por experiência, sabemos que, quando uma pedra grande atinge (e provavelmente quebre) uma janela, são formadas mais ramificações de trincas [isto é, são formadas mais e menores trincas (ou mais fragmentos quebrados são produzidos)] do que quando o impacto é causado por uma pedra pequena.

Durante a propagação, uma trinca interage com a microestrutura do material, com a tensão e com as ondas elásticas que são geradas; essas interações produzem características distintas na superfície da fratura. Adicionalmente, essas características fornecem informações importantes sobre onde a trinca se iniciou e sobre a fonte do defeito que a produziu. Além disso, a medição da tensão aproximada que produziu a fratura pode ser útil; a magnitude da tensão indica se a peça cerâmica era excessivamente fraca ou se a tensão de serviço foi maior que a antecipada.

Várias características microscópicas normalmente encontradas nas superfícies das trincas de peças cerâmicas que falharam estão mostradas no diagrama esquemático da Figura 12.28, e também na micrografia da Figura 12.29. A superfície da trinca que se formou durante o estágio de aceleração inicial da propagação é plana e lisa, e denominada apropriadamente região *espelhada* (Figura 12.28). Nas fraturas em vidros, essa região espelhada é extremamente plana e altamente reflexiva; por outro lado, nas cerâmicas policristalinas, as superfícies espelhadas planas são mais rugosas e apresentam textura granular. O perímetro externo da região espelhada é aproximadamente circular, com a origem da trinca em seu centro.

Figura 12.28 Diagrama esquemático que mostra as características típicas observadas na superfície de fratura de uma cerâmica frágil.

(Adaptada de J. J. Mecholsky, R. W. Rice e S. W. Freiman, “Prediction of Fracture Energy and Flaw Size in Glasses from Measurements of Mirror Size”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**[10] 440 (1974). Reimpressa com permissão de The American Ceramic Society, www.ceramics.org. Copyright 1974. Todos os direitos reservados.)



Ao atingir sua velocidade crítica, a trinca começa a se ramificar — isto é, a superfície da trinca muda a direção de propagação. Nesse momento, em uma escala microscópica, há um aumento na rugosidade da superfície da trinca e a formação de duas outras superfícies características — *nebulosa* e *rugosa*. Essas superfícies características também estão destacadas nas Figuras 12.28 e 12.29. A região *nebulosa* é uma região anular tênue imediatamente após a região espelhada; nas peças cerâmicas policristalinas, frequentemente ela não é observável. Além da região nebulosa, encontra-se a região *rugosa*, que apresenta textura com rugosidade ainda mais acentuada. A rugosidade é composta por um conjunto de linhas ou estrias que se irradiam em direção contrária à origem da trinca, na direção de propagação da trinca; além disso, essas linhas interceptam-se próximo ao ponto de iniciação da trinca, e podem ser usadas para determinar com precisão a localização desse ponto.

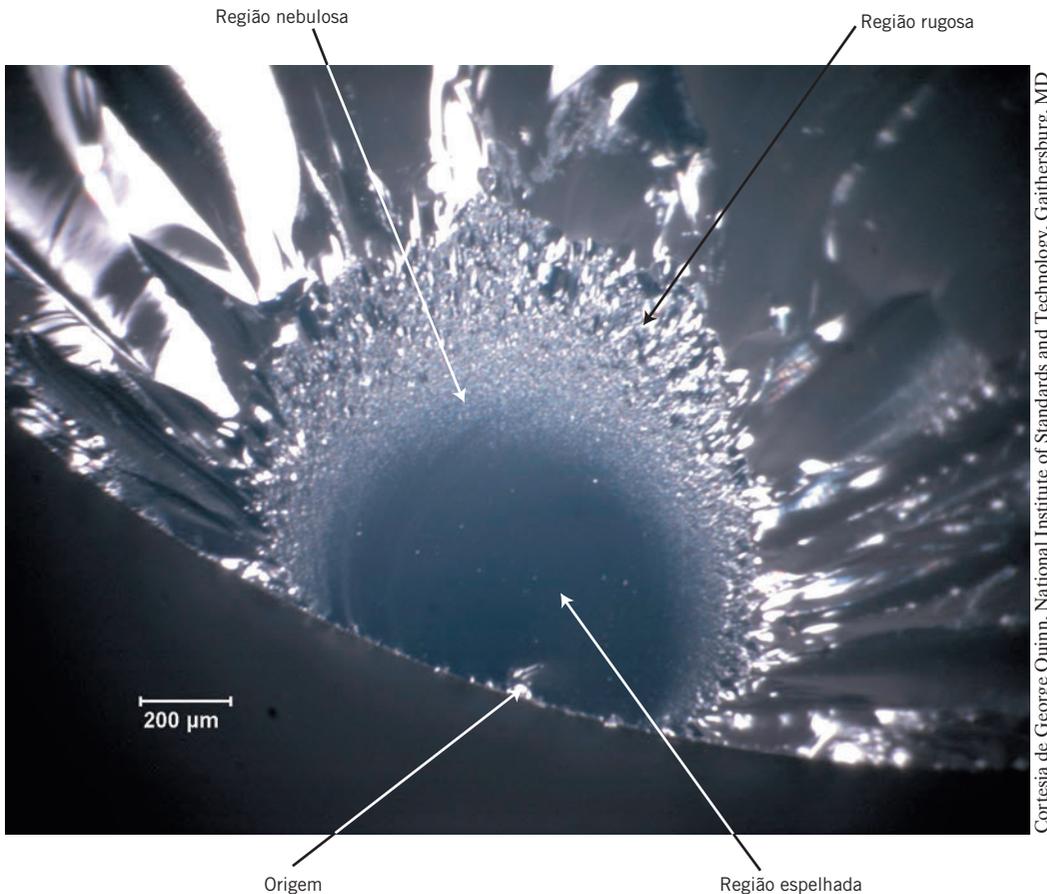


Figura 12.29 Micrografia da superfície de fratura de um bastão de sílica fundida com 6 mm de diâmetro fraturado em flexão a quatro pontos. As características típicas desse tipo de fratura estão destacadas — a origem, assim como as regiões espelhada, nebulosa e rugosa. Ampliação de 60×.

Informações qualitativas em relação à magnitude da tensão que produziu a fratura são obtidas a partir da medição do raio da região espelhada (r_e na Figura 12.28). Esse raio é uma função da taxa de aceleração de uma trinca recém-formada — ou seja, quanto maior for essa taxa de aceleração, mais cedo a trinca atingirá sua velocidade crítica e menor será o raio da região espelhada. Além disso, a taxa de aceleração aumenta com o nível de tensão. Dessa forma, conforme o nível da tensão de fratura aumenta, o raio da região espelhada diminui; experimentalmente, foi observado que

$$\sigma_f \propto \frac{1}{r_e^{0.5}} \quad (12.6)$$

Aqui, σ_f é o nível de tensão no qual ocorreu a fratura.

Ondas elásticas (sonoras) também são geradas durante um evento de fratura, e o lócus das interseções dessas ondas com a frente de uma trinca que está se propagando dá origem a outro tipo de característica superficial, conhecida como *linha de Wallner*. As linhas de Wallner têm a forma de um arco e fornecem informações sobre as distribuições das tensões e as direções de propagação da trinca.

12.9 COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Resistência à Flexão

Geralmente, o comportamento tensão-deformação das cerâmicas frágeis não é avaliado por um ensaio de tração como foi apresentado na Seção 6.2, por três razões. Em primeiro lugar, é difícil preparar e testar amostras com a geometria necessária. Em segundo lugar, é difícil prender materiais frágeis sem fraturá-los. Em terceiro lugar, as cerâmicas falham após uma deformação de apenas aproximadamente 0,1%, o que exige que os corpos de provas de tração estejam perfeitamente alinhados para evitar a presença de tensões de flexão, que não são calculadas com facilidade. Assim, na maioria das vezes é mais adequadamente empregado um ensaio de flexão transversal, em que um corpo de prova na forma de uma barra com seção transversal circular ou retangular é flexionado até a fratura, utilizando uma técnica de aplicação de cargas a três ou a quatro pontos.³ O esquema da flexão a três pontos está ilustrado na Figura 12.30. No ponto de aplicação da carga, a superfície superior do corpo de prova é colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior está sob tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção transversal; esses parâmetros estão destacados na Figura 12.30 para seções transversais retangular e circular. A tensão de tração máxima (determinada considerando essas expressões para a tensão) ocorre na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo

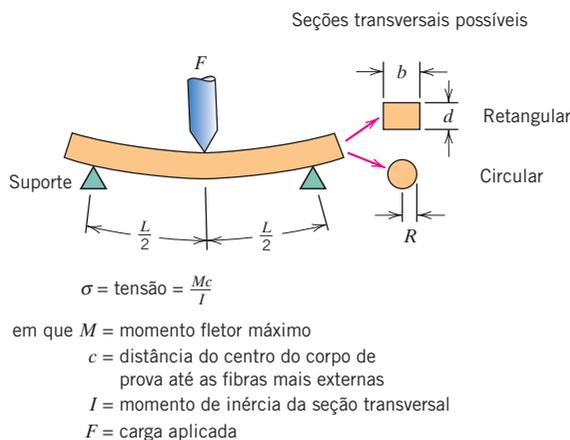


Figura 12.30 Um esquema da flexão a três pontos para a medição do comportamento tensão-deformação e da resistência à flexão de cerâmicas frágeis, incluindo as expressões para o cálculo da tensão para seções transversais retangulares e circulares.

	$\frac{M}{F}$	$\frac{c}{d}$	$\frac{I}{bd^3}$	$\frac{\sigma}{\frac{FL}{2bd^2}}$
Retangular	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$	$\frac{3FL}{2bd^2}$
Circular	$\frac{FL}{4}$	R	$\frac{\pi R^4}{4}$	$\frac{FL}{\pi R^3}$

³Norma ASTM C1161, “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature” (Método Padronizado para Ensaio de Resistência à Flexão de Materiais Cerâmicos Avançados na Temperatura Ambiente).

do ponto de aplicação da carga. Uma vez que os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos são aproximadamente um décimo das suas resistências à compressão, e uma vez que a fratura ocorre na face do corpo de prova sob tração, o ensaio de flexão é um substituto razoável do ensaio de tração.

resistência à flexão

Resistência à flexão para um corpo de prova que possui seção transversal retangular

A tensão no momento da fratura quando se emprega esse ensaio de flexão é conhecida como **resistência à flexão**, *módulo de ruptura*, *resistência à fratura* ou *resistência ao dobramento*, e é em um importante parâmetro mecânico para as cerâmicas frágeis. Para uma seção transversal retangular, a resistência à flexão σ_{rf} é igual a

$$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (12.7a)$$

em que F_f é a carga na fratura, L é a distância entre os pontos de apoio, e os demais parâmetros são os indicados na Figura 12.30. Quando a seção transversal é circular, temos

Resistência à flexão para um corpo de prova que possui seção transversal circular

$$\sigma_{rf} = \frac{F_f L}{\pi R^3} \quad (12.7b)$$

em que R é o raio do corpo de prova.

Valores característicos para a resistência à flexão de vários materiais cerâmicos são apresentados na Tabela 12.5. Adicionalmente, σ_{rf} dependerá do tamanho do corpo de prova; como explicado anteriormente, com o aumento do volume do corpo de prova (isto é, o volume do corpo de prova que está exposto a uma tensão de tração), há um aumento na probabilidade da existência de um defeito capaz de produzir uma trinca e, conseqüentemente, uma diminuição na resistência à flexão. Além disso, a magnitude da resistência à flexão para um material cerâmico específico será maior que sua resistência à fratura medida a partir de um ensaio de tração. Esse fenômeno pode ser explicado pela diferença dos volumes dos corpos de provas, que estão submetidos às tensões de tração: A totalidade de um corpo de prova de tração está sob uma tensão de tração, enquanto apenas uma fração do volume de uma amostra de flexão está submetida a tensões de tração — aquelas regiões na vizinhança da superfície do corpo de prova que estão opostas ao ponto de aplicação da carga (veja a Figura 12.30).

Comportamento Elástico

O comportamento tensão-deformação elástico para os materiais cerâmicos usando esses ensaios de flexão é semelhante aos resultados obtidos nos ensaios de tração em metais: existe uma relação linear entre a tensão e a deformação. A Figura 12.31 compara o comportamento tensão-deforma-

Tabela 12.5

Tabulação da Resistência à Flexão (Módulo de Ruptura) e do Módulo de Elasticidade para Dez Materiais Cerâmicos Comuns

Material	Resistência à Flexão		Módulo de Elasticidade	
	MPa	ksi	GPa	10 ⁶ psi
Nitreto de silício (Si ₃ N ₄)	250–1000	35–145	304	44
Zircônia ^a (ZrO ₂)	800–1500	115–215	205	30
Carbeto de silício (SiC)	100–820	15–120	345	50
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	275–700	40–100	393	57
Vitrocerâmico (Piroceram)	247	36	120	17
Mulita (3Al ₂ O ₃ –2SiO ₂)	185	27	145	21
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)	110–245	16–35,5	260	38
Óxido de magnésio (MgO)	105 ^b	15 ^b	225	33
Sílica fundida (SiO ₂)	110	16	73	11
Vidro sodocálcico	69	10	69	10

^aParcialmente estabilizada com 3 %mol Y₂O₃.

^bSinterizado e contendo aproximadamente 5% de porosidade.

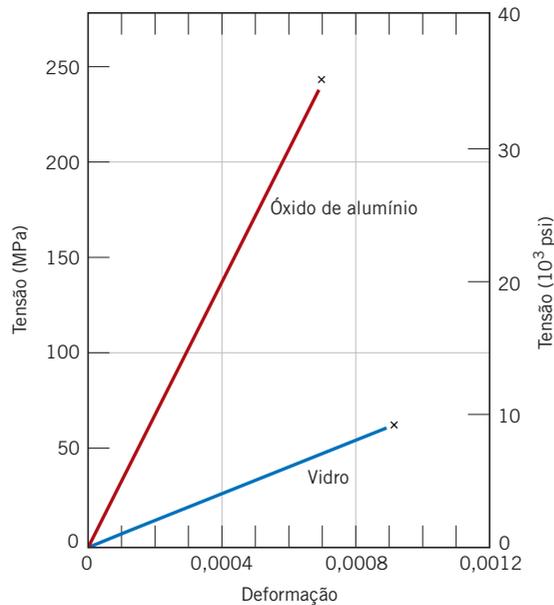


Figura 12.31 Comportamento tensão-deformação típico até a fratura para o óxido de alumínio e o vidro.

ção até a fratura para o óxido de alumínio e o vidro. Novamente, a inclinação na região elástica é o módulo de elasticidade; a faixa dos módulos de elasticidade dos materiais cerâmicos está entre aproximadamente 70 e 500 GPa (10×10^6 psi e 70×10^6 psi), sendo ligeiramente superior à dos metais. A Tabela 12.5 lista os valores para vários materiais cerâmicos. Uma tabulação mais completa está apresentada na Tabela B.2, do Apêndice B. A partir da Figura 12.31, observa-se, ainda, que nenhum material apresenta deformação plástica antes da fratura.

12.10 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Embora à temperatura ambiente a maioria dos materiais cerâmicos sofra fratura antes do início da deformação plástica, vale a pena fazer uma exploração sucinta dos seus possíveis mecanismos. A deformação plástica é diferente nas cerâmicas cristalinas e nas não cristalinas, e ambos os comportamentos serão discutidos a seguir.

Cerâmicas Cristalinas

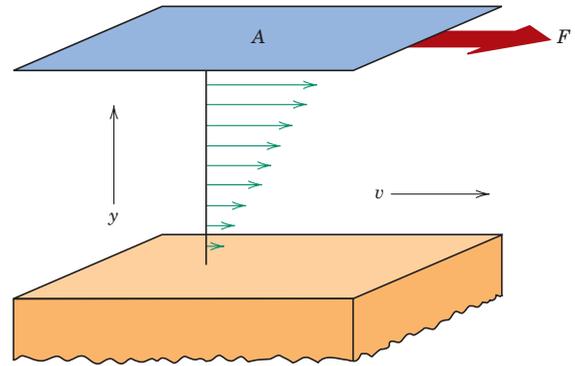
Para as cerâmicas cristalinas, a deformação plástica ocorre, como nos metais, pelo movimento de discordâncias (Capítulo 7). Uma razão para a dureza e a fragilidade desses materiais é a dificuldade do deslizamento (ou do movimento das discordâncias). Nos cerâmicos cristalinos, para os quais a ligação é predominantemente iônica, há muito poucos sistemas de deslizamento (planos e direções cristalográficas dentro dos planos) ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. Isso é uma consequência da natureza eletricamente carregada dos íons. Para o deslizamento em algumas direções, íons com mesma carga são colocados próximos uns aos outros; por causa da repulsão eletrostática, essa modalidade de deslizamento é muito restrita, na medida em que a deformação plástica nos materiais cerâmicos é raramente mensurável à temperatura ambiente. Já nos metais, uma vez que todos os átomos são eletricamente neutros, uma quantidade consideravelmente maior de sistemas de deslizamento é operacional e, conseqüentemente, o movimento das discordâncias é muito mais fácil.

Por outro lado, para as cerâmicas nas quais as ligações são altamente covalentes, o deslizamento também é difícil, e elas são frágeis pelas seguintes razões: (1) as ligações covalentes são relativamente fortes; (2) existe também um número limitado de sistemas de deslizamento; e (3) as estruturas das discordâncias são complexas.

Cerâmicas Não Cristalinas

Nas cerâmicas não cristalinas, a deformação plástica não ocorre pelo movimento de discordâncias, uma vez que não existe uma estrutura atômica regular. Em vez disso, esses materiais deformam-se por *escoamento viscoso*, da mesma maneira pela qual os líquidos se deformam; a taxa de deformação é proporcional à tensão aplicada. Em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento, os

Figura 12.32 Representação do escoamento viscoso de um líquido ou vidro fluido em resposta à aplicação de uma força de cisalhamento.



viscosidade

átomos ou íons deslizam uns sobre os outros pela quebra e reconstrução de ligações interatômicas. No entanto, não existe maneira ou direção predeterminada para que isso ocorra, como acontece para as discordâncias. O escoamento viscoso em uma escala macroscópica está demonstrado na Figura 12.32.

A propriedade característica de um escoamento viscoso, a **viscosidade**, é uma medida da resistência de um material não cristalino à deformação. Para o escoamento viscoso de um líquido em razão de tensões de cisalhamento impostas por duas placas planas e paralelas, a viscosidade η é a razão entre a tensão de cisalhamento aplicada, τ , e a variação na velocidade, dv , em função da distância, dy , em uma direção perpendicular e que se afasta das placas, ou seja,

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \quad (12.8)$$

Esse esquema está representado na Figura 12.32.

As unidades para a viscosidade são o poise (P) e o pascal-segundo ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); $1 \text{ P} = 1 \text{ dina} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$, e $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$. A conversão de um sistema de unidades para o outro se dá de acordo com

$$10 \text{ P} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Os líquidos têm viscosidades relativamente baixas; por exemplo, a viscosidade da água à temperatura ambiente é de aproximadamente $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Por outro lado, os vidros têm viscosidades extremamente elevadas à temperatura ambiente, o que é causado pelas fortes ligações interatômicas. Conforme a temperatura é elevada, a magnitude da ligação é reduzida, o movimento de escorregamento ou o escoamento dos átomos ou íons é facilitado e, conseqüentemente, há uma concomitante redução da viscosidade. Uma discussão da dependência da viscosidade dos vidros em relação à temperatura fica adiada para a Seção 13.10.

12.11 CONSIDERAÇÕES MECÂNICAS DIVERSAS

Influência da Porosidade

Como será discutido nas Seções 13.11 e 13.12, para algumas técnicas de fabricação de cerâmicas a matéria-prima está na forma de um pó. Após a compactação ou a conformação dessas partículas pulverizadas na forma desejada, haverá poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o tratamento térmico subsequente, a maior parte dessa porosidade será eliminada; entretanto, com frequência esse processo de eliminação de poros é incompleto e certa porosidade residual permanece (Figura 13.22). Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas quanto sobre a resistência mecânica. Por exemplo, para alguns materiais cerâmicos, a magnitude do módulo de elasticidade E diminui em função da fração volumétrica da porosidade P de acordo com

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (12.9)$$

em que E_0 é o módulo de elasticidade do material sem porosidade. A influência da fração volumétrica da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio está mostrada na Figura 12.33; a curva representada na figura está de acordo com a Equação 12.9.

Dependência do módulo de elasticidade em relação à fração volumétrica da porosidade

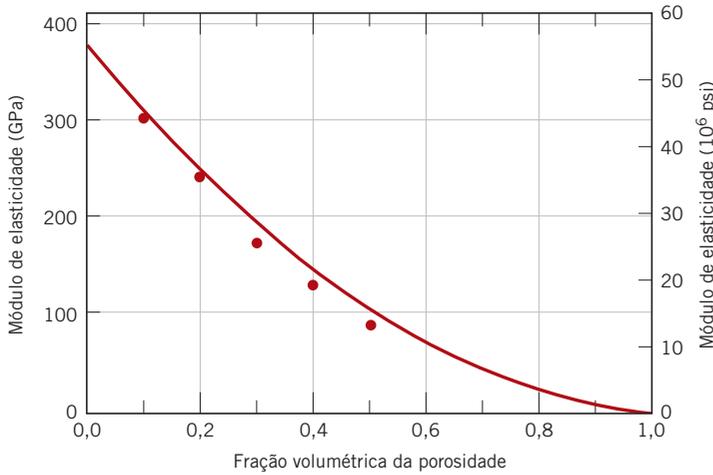


Figura 12.33 Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. A curva traçada está de acordo com a Equação 12.9. (De R. L. Coble e W. D. Kingery, “Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, nov. 1956, p. 381. Reimpressa com permissão da American Ceramic Society.)

A porosidade tem efeito negativo sobre a resistência à flexão por duas razões: (1) os poros reduzem a área da seção transversal através da qual uma carga é aplicada e (2) eles também atuam como concentradores de tensões — para um poro esférico isolado, uma tensão de tração aplicada é amplificada por um fator de 2. A influência da porosidade sobre a resistência é bem drástica; por exemplo, com frequência, uma porosidade de 10 %vol reduzirá em 50% a resistência à flexão em relação ao valor medido para o material sem porosidade. O nível de influência do volume dos poros sobre a resistência à flexão está demonstrado na Figura 12.34, novamente para o óxido de alumínio. Experimentalmente, tem sido demonstrado que a resistência à flexão diminui exponencialmente com a fração volumétrica da porosidade (P), de acordo com

$$\sigma_{rf} = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (12.10)$$

em que, σ_0 e n são constantes experimentais.

Dureza

É difícil realizar medições precisas da dureza, uma vez que os materiais cerâmicos são frágeis e altamente suscetíveis ao trincamento quando penetradores são forçados contra suas superfícies; a formação de muitas trincas leva a leituras imprecisas. Os penetradores esféricos (como nos ensaios Rockwell e Brinell) em geral não são usados para os materiais cerâmicos, pois produzem trincamento severo. Em vez disso, as durezas dessa classe de materiais são medidas usando as técnicas

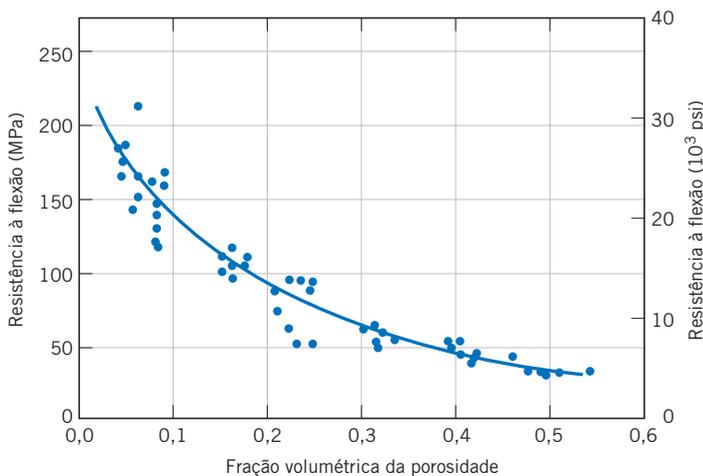


Figura 12.34 Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. (De R. L. Coble e W. D. Kingery, “Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, nov. 1956, p. 382. Reimpressa com permissão da American Ceramic Society.)

Dependência da resistência à flexão em relação à fração volumétrica da porosidade

Tabela 12.6 Durezas Vickers (e Knoop) para Oito Materiais Cerâmicos

<i>Material</i>	<i>Dureza Vickers (GPa)</i>	<i>Dureza Knoop (GPa)</i>	<i>Comentários</i>
Diamante (carbono)	130	103	Monocristal, face (100)
Carbeto de boro (B ₄ C)	44,2	—	Policristalino, sinterizado
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	26,5	—	Policristalino, sinterizado, 99,7% puro
Carbeto de silício (SiC)	25,4	19,8	Policristalino, sinterizado por reação
Carbeto de tungstênio (WC)	22,1	—	Fundido
Nitreto de silício (Si ₃ N ₄)	16,0	17,2	Policristalino, prensado a quente
Zircônia (ZrO ₂) (parcialmente estabilizada)	11,7	—	Policristalino, 9 %mol Y ₂ O ₃
Vidro sodocálcico	6,1	—	

Vickers e Knoop, que empregam indentadores com formas piramidais (Seção 6.10, Tabela 6.5).⁴ A dureza Vickers é usada amplamente para medir a dureza de cerâmicas; entretanto, para materiais cerâmicos muito frágeis, a dureza Knoop é geralmente a preferida. Além disso, para ambas as técnicas, a dureza diminui com o aumento da carga (ou o tamanho da indentação), mas ao final atinge um platô de dureza constante que é independente da carga; o valor da dureza nesse platô varia de cerâmica para cerâmica. Um ensaio de dureza ideal seria projetado de modo a empregar uma carga suficientemente alta que estivesse próxima desse platô, porém com uma magnitude que não introduzisse um trincamento excessivo.

Possivelmente, a característica mecânica mais desejável das cerâmicas é sua dureza; os materiais mais duros conhecidos pertencem a esse grupo. Uma lista com vários materiais cerâmicos diferentes está apresentada na Tabela 12.6, de acordo com suas durezas Vickers.⁵ Com frequência, esses materiais são usados quando uma ação abrasiva ou de polimento é necessária (Seção 13.6).

Fluência

Com frequência, os materiais cerâmicos apresentam deformação por fluência como resultado da exposição a tensões (geralmente de compressão) em temperaturas elevadas. Normalmente, o comportamento tempo-deformação em fluência das cerâmicas é semelhante ao comportamento dos metais (Seção 8.12); entretanto, nas cerâmicas a fluência ocorre em temperaturas mais elevadas. Ensaios de fluência sob compressão em altas temperaturas são realizados em materiais cerâmicos para avaliar a deformação por fluência em função da temperatura e do nível de tensão.

RESUMO

Estruturas Cristalinas

- A ligação interatômica nas cerâmicas varia desde puramente iônica até totalmente covalente.
- Para uma ligação predominantemente iônica:

Os cátions metálicos estão carregados positivamente, enquanto os íons não metálicos têm cargas negativas.

A estrutura cristalina é determinada (1) pela magnitude da carga em cada íon e (2) pelo raio de cada tipo de íon.

- Muitas das estruturas cristalinas mais simples são descritas em termos de células unitárias:

Cloreto de sódio (Figura 12.2)

Cloreto de cézio (Figura 12.3)

Blenda de zinco (Figura 12.4)

Fluorita (Figura 12.5)

Perovskita (Figura 12.6)

⁴Norma ASTM C1326, “Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics” (Método Padronizado para o Ensaio Knoop de Dureza à Impressão de Cerâmicas Avançadas) e Norma ASTM C1327, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics” (Método Padronizado para o Ensaio Vickers de Dureza à Indentação de Cerâmicas Avançadas).

⁵No passado, as unidades para a dureza Vickers eram kg/mm²; na Tabela 12.6, usamos as unidades SI de GPa.

- Algumas estruturas cristalinas podem ser geradas a partir do empilhamento de planos compactos de ânions; os cátions preenchem posições intersticiais tetraédricas e/ou octaédricas que existem entre planos adjacentes.
- A massa específica teórica de um material cerâmico pode ser calculada usando a Equação 12.1.

Cerâmicas à Base de Silicatos

- Para os silicatos, a estrutura é mais convenientemente representada em termos de tetraedros de SiO_4^{4-} que se interconectam (Figura 12.9). Estruturas relativamente complexas podem resultar quando outros cátions (por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) e ânions (por exemplo, OH^-) são adicionados.
- As cerâmicas à base de silicatos incluem as seguintes:
 - Sílica cristalina (SiO_2) (como cristobalita, Figura 12.10)
 - Silicatos em camadas (Figuras 12.13 e 12.14)
 - Vidros não cristalinos à base de sílica (Figura 12.11)

Carbono

- O carbono (algumas vezes também considerado uma cerâmica) pode existir em várias formas polimórficas, que incluem:
 - Diamante (Figura 12.16)
 - Grafita (Figura 12.17)

Imperfeições nas Cerâmicas

- Em relação a defeitos atômicos pontuais, é possível ocorrer a ocupação de posições intersticiais e a formação de lacunas, tanto de ânions e como de cátions (Figura 12.18).
- Uma vez que cargas elétricas estão associadas aos defeitos atômicos pontuais nos materiais cerâmicos, os defeitos algumas vezes ocorrem em pares (por exemplo, Frenkel e Schottky), de forma a manter a neutralidade de cargas.
- Uma cerâmica estequiométrica é aquela em que a razão entre cátions e ânions é exatamente a mesma que a prevista pela fórmula química.
- É possível a presença de materiais não estequiométricos nos casos em que um dos íons pode existir em mais de um estado iônico (por exemplo, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ para o Fe^{2+} e Fe^{3+}).
- A adição de átomos de impurezas pode resultar na formação de soluções sólidas substitucionais ou intersticiais. Nas substitucionais, um átomo de impureza irá substituir aquele átomo hospedeiro ao qual ele mais se assemelha eletrostaticamente.

Difusão em Materiais Iônicos

- A difusão em materiais iônicos ocorre normalmente por um mecanismo de lacunas; a neutralidade local de cargas é mantida pelo movimento difusivo acoplado de uma lacuna carregada e alguma outra entidade carregada.

Diagramas de Fases das Cerâmicas

- As características gerais dos diagramas de fases das cerâmicas são semelhantes às daquelas dos sistemas metálicos.
- Foram discutidos os diagramas de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (Figura 12.22), $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ (Figura 12.23), $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ (Figura 12.24) e $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Figura 12.25).
- Esses diagramas são especialmente úteis na avaliação do desempenho dos materiais cerâmicos em temperaturas elevadas.

Fratura Frágil das Cerâmicas

- Para os materiais cerâmicos, microtrincas, cuja presença é muito difícil de controlar, resultam na amplificação das tensões de tração aplicadas e são responsáveis por resistências à fratura relativamente baixas (resistências à flexão).
- Existe uma variação considerável na resistência à fratura para as amostras de um material específico, uma vez que o tamanho de um defeito iniciador de trinca irá variar de amostra para amostra.
- Essa amplificação de tensões não ocorre com as cargas de compressão; conseqüentemente, as cerâmicas são mais resistentes em compressão.
- A análise fractográfica da superfície de fratura de um material cerâmico pode revelar a localização e a origem do defeito que produziu uma trinca (Figura 12.29).

Comportamento Tensão-Deformação

- Os comportamentos tensão-deformação e as resistências à fratura dos materiais cerâmicos são determinados usando ensaios de flexão transversal.
- As resistências à flexão, medidas por meio de ensaios de flexão transversal a três pontos, podem ser determinadas para seções transversais retangular e circular usando, respectivamente, as Equações 12.7a e 12.7b.

Mecanismos de Deformação Plástica

- Qualquer deformação plástica de cerâmicas cristalinas é resultado do movimento de discordâncias; a fragilidade desses materiais é explicada, em parte, pelo número limitado de sistemas de *deslizamento* que são ativos.
- O modo de deformação plástica para os materiais não cristalinos é por escoamento viscoso; a resistência de um material à deformação é expressa por sua viscosidade (em unidades de $\text{Pa} \cdot \text{s}$). À temperatura ambiente, as viscosidades de muitas cerâmicas não cristalinas são extremamente elevadas.

Influência da Porosidade

- Muitos corpos cerâmicos contêm porosidade residual, o que é negativo tanto para os seus módulos de elasticidade quanto para suas resistências à fratura.

O módulo de elasticidade é dependente e diminui com a fração volumétrica de porosidade, de acordo com a Equação 12.9.

A diminuição da resistência à flexão com a fração volumétrica de porosidade é descrita pela Equação 12.10.

Dureza

- É difícil medir a dureza dos materiais cerâmicos em razão de sua fragilidade e suscetibilidade ao trincamento quando submetidos a uma indentação.
- As técnicas de microindentação Knoop e Vickers são normalmente utilizadas, as quais empregam indentadores com forma piramidal.
- Os materiais mais duros são conhecidos como cerâmicas, o que os torna especialmente atrativos para uso como abrasivos (Seção 13.6).

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
12.1	$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A}$	Massa específica de um material cerâmico	435
12.7a	$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2}$	Resistência à flexão para uma amostra em forma de barra com seção transversal retangular	454
12.7b	$\sigma_{rf} = \frac{F_f L}{\pi R^3}$	Resistência à flexão para uma amostra em forma de barra com seção transversal circular	454
12.9	$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2)$	Módulo de elasticidade de uma cerâmica porosa	456
12.10	$\sigma_{rf} = \sigma_0 \exp(-nP)$	Resistência à flexão de uma cerâmica porosa	457

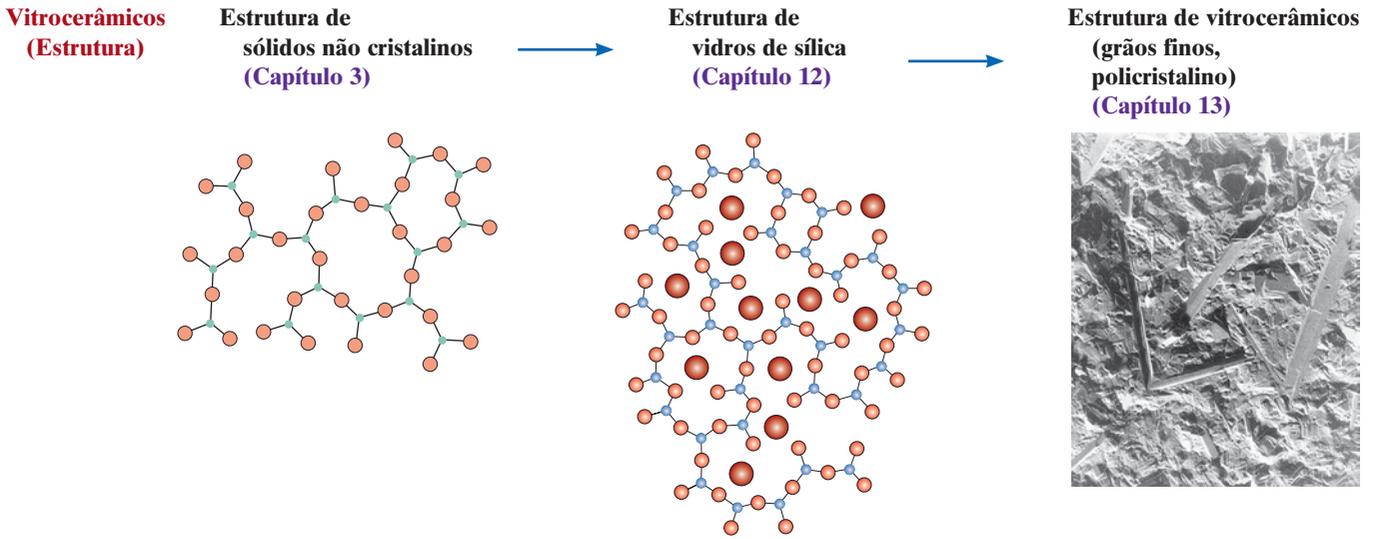
Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
ΣA_A	Soma dos pesos atômicos de todos os ânions em uma fórmula unitária
ΣA_C	Soma dos pesos atômicos de todos os cátions em uma fórmula unitária
b, d	Largura e altura de uma amostra de flexão com seção transversal retangular
E_0	Módulo de elasticidade de uma cerâmica não porosa
F_f	Carga aplicada na fratura
L	Distância entre os pontos de apoio para uma amostra de flexão
n	Constante experimental
n'	Número de unidades da fórmula unitária em uma célula unitária
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ unidades da fórmula unitária/mol)
P	Fração volumétrica da porosidade
R	Raio de uma amostra de flexão cilíndrica
V_C	Volume da célula unitária
σ_0	Resistência à flexão de uma cerâmica não porosa

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

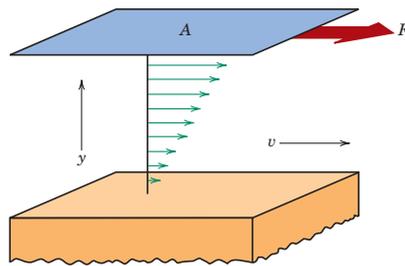
Uma etapa na fabricação de vitrocerâmicos envolve a formação de um vidro à base de sílica, ao qual outros componentes foram adicionados para facilitar os procedimentos de conformação e tratamento térmico. A noção de não cristalinidade foi introduzida no Capítulo 3, enquanto neste capítulo

discutimos os vidros à base de sílica e suas estruturas (Figura 12.11). Adicionalmente, o Capítulo 13 detalha a conversão desse material vítreo em um material policristalino. O seguinte diagrama indica as relações no desenvolvimento desses conceitos.

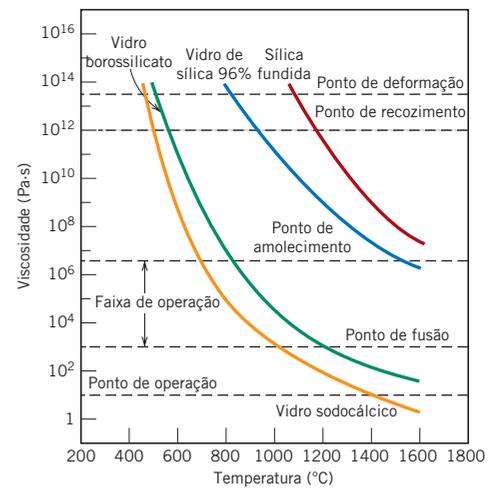


A capacidade de um vidro em ser fundido e processado é uma função da sua viscosidade, que foi definida e explicada neste capítulo. No Capítulo 13, discutimos como a viscosidade depende da composição, assim como da temperatura. Essa relação está representada no seguinte mapa de conceitos:

Vitrocerâmicos (Processamento)



Conceito/definição de viscosidade (Capítulo 12)



Dependência da viscosidade em relação à temperatura e composição (Capítulo 13)

Termos e Conceitos Importantes

ânion
cátion
defeito Frenkel
defeito Schottky

eletroneutralidade
estequiometria
estrutura de defeitos
posição octaédrica

posição tetraédrica
resistência à flexão
viscosidade

REFERÊNCIAS

- Barsoum, M. W., *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 2003.
- Bergeron, C. G., and S. H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- Carter, C. B., and M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer, New York, 2007.
- Chiang, Y. M., D. P. Birnie, III, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- Green, D. J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- Hauth, W. E., "Crystal Chemistry in Ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, 1951: No. 1, pp. 5–7; No. 2, pp. 47–49; No. 3, pp. 76–77; No. 4, pp. 137–142; No. 5, pp. 165–167; No. 6, pp. 203–205. A good overview of silicate structures.
- Hummel, F. A., *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 1–4, 14, and 15.
- Phase Equilibria Diagrams (for Ceramists)*, American Ceramic Society, Westerville, OH. In fourteen volumes, published between 1964 and 2005. Also on CD-ROM.
- Richerson, D. W., *The Magic of Ceramics*, 2nd edition, American Ceramic Society, Westerville, OH, 2012.
- Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- Riedel, R., and I. W. Chen (Editors), *Ceramics Science and Technology: Structures*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2008.
- Wachtman, J. B., W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Estruturas Cristalinas

- 12.1** Para um composto cerâmico, quais são as duas características dos íons componentes que determinam a estrutura cristalina?
- 12.2** Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 4 é 0,225.
- 12.3** Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 6 é 0,414. (*Sugestão:* Use a estrutura cristalina do NaCl da Figura 12.2 e suponha que os ânions e cátions apenas se tocam ao longo das arestas do cubo e através das diagonais das faces.)
- 12.4** Demonstre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 8 é 0,732.
- 12.5** Com base nas cargas iônicas e nos raios iônicos dados na Tabela 12.3, estime as estruturas cristalinas para os seguintes materiais:
- CaO
 - MnS
 - KBr
 - CsBr
- Justifique suas escolhas.
- 12.6** Quais dos cátions da Tabela 12.3 você estima que formem fluoretos com a estrutura cristalina do cloreto de cério? Justifique suas escolhas.
- 12.7** Utilizando o utilitário "Molecule Definition Utility" (Utilitário de Definição de Moléculas) encontrado tanto no módulo "Metallic Crystal Structures and Crystallography" (Estruturas Cristalinas e Cristalografia dos Metais) quanto no módulo "Ceramic Crystal Structures" (Estruturas Cristalinas das Cerâmicas) do VMSE, aplicativo disponível na internet, gere (e imprima) uma célula unitária tridimensional para o óxido de chumbo, PbO, dadas as seguintes informações: (1) A célula unitária é tetragonal com $a = 0,397$

nm e $c = 0,502$ nm; (2) átomos de oxigênio estão localizados nos pontos com as seguintes coordenadas:

0 0 0	0 0 1
1 0 0	1 0 1
0 1 0	0 1 1
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$

e (3) os átomos de chumbo estão localizados nos pontos com as seguintes coordenadas:

$\frac{1}{2} 0 0,763$	$0 \frac{1}{2} 0,237$
$\frac{1}{2} 1 0,763$	$1 \frac{1}{2} 0,237$

- 12.8** A estrutura cristalina da blenda de zinco pode ser gerada a partir de planos compactos de ânions.
- A sequência de empilhamento para essa estrutura será CFC ou HC? Por quê?
 - Os cátions ocuparão posições tetraédricas ou octaédricas? Por quê?
 - Qual será a fração das posições ocupadas?
- 12.9** A estrutura cristalina do coríndon, encontrada para o Al_2O_3 , consiste em um arranjo HC de íons O^{2-} ; os íons Al^{3+} ocupam posições octaédricas.
- Qual fração das posições octaédricas disponíveis é preenchida com íons Al^{3+} ?
 - Esboce dois planos compactos de íons O^{2-} empilhados na sequência AB e destaque as posições octaédricas que serão preenchidas com os íons Al^{3+} .
- 12.10** O óxido de berílio (BeO) pode formar uma estrutura cristalina que consiste em um arranjo HC de íons O^{2-} . Se o raio iônico do Be^{2+} é de 0,035 nm, então
- Qual é o tipo de sítio intersticial que os íons Be^{2+} ocuparão?
 - Qual fração desses sítios intersticiais disponíveis será ocupada pelos íons Be^{2+} ?

- 12.11** O titanato de ferro, FeTiO_3 , forma-se na estrutura cristalina ilmenita, que consiste em um arranjo HC de íons O^{2-} .
- (a) Qual tipo de sítio intersticial os íons Fe^{2+} ocuparão? Por quê?
- (b) Qual tipo de sítio intersticial os íons Ti^{4+} ocuparão? Por quê?
- (c) Qual fração do total dos sítios tetraédricos será ocupada?
- (d) Qual fração do total dos sítios octaédricos será ocupada?
- 12.12** Para cada uma das seguintes estruturas cristalinas, represente o plano indicado do modo feito nas Figuras 3.12 e 3.13, mostrando tanto os ânions quanto os cátions:
- (a) plano (100) para a estrutura cristalina do cloreto de cério
- (b) plano (200) para a estrutura cristalina do cloreto de cério
- (c) plano (111) para a estrutura cristalina cúbica do diamante
- (d) plano (110) para a estrutura cristalina da fluorita

Cálculos da Massa Específica das Cerâmicas

- 12.13** Calcule o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina do cloreto de sódio, para a qual $r_C/r_A = 0,414$.
- 12.14** A célula unitária para o Al_2O_3 apresenta simetria hexagonal com os seguintes parâmetros da rede cristalina: $a = 0,4759$ nm e $c = 1,2989$ nm. Se a massa específica desse material é de $3,99$ g/cm³, calcule seu fator de empacotamento atômico. Para esse cálculo, use os raios atômicos listados na Tabela 12.3.
- 12.15** Calcule o fator de empacotamento atômico para o cloreto de cério usando os raios iônicos da Tabela 12.3 e supondo que os íons se tocam ao longo das diagonais do cubo.
- 12.16** Calcule a massa específica teórica do NiO, sabendo-se que ele tem a estrutura cristalina do cloreto de sódio.
- 12.17** O óxido de ferro (FeO) tem a estrutura cristalina do cloreto de sódio e uma massa específica de $5,70$ g/cm³.
- (a) Determine o comprimento da aresta da célula unitária.
- (b) Como esse resultado se compara ao comprimento da aresta determinado a partir dos raios na Tabela 12.3, considerando que os íons Fe^{2+} e O^{2-} apenas se tocam ao longo das arestas?
- 12.18** Uma forma cristalina da sílica (SiO_2) apresenta uma célula unitária cúbica e, a partir de dados de difração de raios X, sabe-se que o comprimento da aresta da célula unitária é de $0,700$ nm. Se a massa específica medida é de $2,32$ g/cm³, quantos íons Si^{4+} e O^{2-} existem em cada célula unitária?
- 12.19** (a) Usando os raios iônicos da Tabela 12.3, calcule a massa específica teórica do CsCl. (*Sugestão:* Use uma modificação do resultado do Problema 3.3.)
- (b) A massa específica medida é de $3,99$ g/cm³. Como você explica a ligeira discrepância entre o valor calculado e o medido?
- 12.20** A partir dos dados na Tabela 12.3, calcule a massa específica teórica do CaF_2 , com estrutura da fluorita.
- 12.21** Sabe-se que um material cerâmico hipotético do tipo AX tem massa específica de $2,10$ g/cm³ e uma célula unitária com simetria cúbica com comprimento da aresta de $0,57$ nm. Os pesos atômicos dos elementos A e X são de $28,5$ e $30,0$ g/mol, respectivamente. Com base nessa informação, qual (ou quais) das seguintes estruturas cristalinas é(são) possível(is) para esse material: cloreto de sódio, cloreto de cério, ou blenda de zinco? Justifique sua(s) escolha(s).
- 12.22** A célula unitária para o Fe_3O_4 ($\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) apresenta simetria cúbica com comprimento da aresta da célula unitária de $0,839$ nm. Se a massa específica desse material é de $5,24$ g/cm³, calcule seu fator de empacotamento atômico. Para esse cálculo, você precisará usar os raios iônicos listados na Tabela 12.3.

Cerâmicas à Base de Silicatos

- 12.23** Em termos de ligações, explique por que os silicatos têm massas específicas relativamente baixas.
- 12.24** Determine o ângulo entre as ligações covalentes em um tetraedro de SiO_4^{4-} .

Carbono

- 12.25** Calcule a massa específica teórica do diamante, considerando que a distância C–C e o ângulo de ligação são de $0,154$ nm e $109,5^\circ$, respectivamente. Como esse valor se compara à massa específica medida?
- 12.26** Calcule a massa específica teórica do ZnS, considerando que a distância Zn–S e o ângulo de ligação são de $0,234$ nm e $109,5^\circ$, respectivamente. Como esse valor se compara à massa específica medida?
- 12.27** Calcule o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina cúbica do diamante (Figura 12.16). Considere que os átomos da ligação se tocam uns nos outros, que o ângulo entre ligações adjacentes é de $109,5^\circ$ e que cada átomo no interior da célula unitária está posicionado a $a/4$ da distância a partir das duas faces mais próximas da célula (a é o comprimento da aresta da célula unitária).

Imperfeições nas Cerâmicas

- 12.28** Você espera que existam concentrações relativamente elevadas de defeitos Frenkel dos ânions em cerâmicas iônicas? Por que sim, ou por que não?
- 12.29** Calcule a fração dos sítios da rede cristalina que são defeitos Schottky para o cloreto de cério na sua temperatura de fusão (645°C). Considere uma energia para formação do defeito de $1,86$ eV.
- 12.30** Calcule o número de defeitos Frenkel por metro cúbico no cloreto de prata a 350°C . A energia para a formação do defeito é de $1,1$ eV, enquanto a massa específica do AgCl é de $5,50$ g/cm³ a 350°C .
- 12.31** Usando os dados a seguir, que se relacionam com a formação de defeitos Schottky em alguns óxidos cerâmicos (com fórmula química MO), determine o seguinte:

$T(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$N_s(\text{m}^{-3})$
750	3,50	$5,7 \times 10^9$
1000	3,45	?
1500	3,40	$5,8 \times 10^{17}$

- (a) A energia para a formação de defeitos (em eV)
 (b) O número de defeitos Schottky em equilíbrio, por metro cúbico, a 1000°C
 (c) A identidade do óxido (isto é, qual é o metal M?)
- 12.32** Com suas próprias palavras, defina sucintamente o termo *estequiométrico*.
- 12.33** Se o óxido cúprico (CuO) é exposto a atmosferas redutoras em temperaturas elevadas, alguns dos íons Cu^{2+} irão se tornar íons Cu^+ .
 (a) Sob essas circunstâncias, cite um defeito cristalino cuja formação seria esperada para a manutenção da neutralidade de cargas.
 (b) Quantos íons Cu^+ são necessários para a criação de cada defeito?
 (c) Como poderia ser expressa a fórmula química para esse material não estequiométrico?
- 12.34** Diga se as regras de Hume-Rothery (Seção 4.3) também se aplicam aos sistemas cerâmicos. Justifique sua resposta.
- 12.35** Qual dos seguintes óxidos você espera que forme soluções sólidas substitucionais com solubilidade completa (ou seja, 100%) no MgO? Justifique suas respostas.
 (a) FeO
 (b) BaO
 (c) PbO
 (d) CoO
- 12.36** (a) Suponha que o CaO seja adicionado ao Li_2O como uma impureza. Se os íons Ca^{2+} substituem os íons Li^+ , seria esperada a formação de qual tipo de lacuna? Quantas dessas lacunas são criadas para cada íon Ca^{2+} adicionado?
 (b) Suponha que o CaO seja adicionado ao CaCl_2 como uma impureza. Se os íons O^{2-} substituem os íons Cl^- , seria esperada a formação de qual tipo de lacuna? Quantas dessas lacunas são criadas para cada íon O^{2-} adicionado?
- 12.37** Quais defeitos pontuais são possíveis para o Al_2O_3 como uma impureza no MgO? Quantos íons Al^{3+} devem ser adicionados para formar cada um desses defeitos?

Diagramas de Fases das Cerâmicas

- 12.38** Para o sistema $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ (Figura 12.24), escreva todas as reações eutéticas e eutetóides no resfriamento.
- 12.39** A partir da Figura 12.23, que mostra o diagrama de fases para o sistema $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$, pode-se observar que a solução sólida do espinélio existe em uma faixa de composições, o que significa que ele é não estequiométrico em todas as composições diferentes de 50 %mol $\text{MgO--50 \%mol Al}_2\text{O}_3$.
 (a) A não estequiometria máxima no lado rico em Al_2O_3 do campo de fases do espinélio ocorre a aproximadamente 2000°C (3630°F) e corresponde a aproximadamente 82 %mol (92 %p) de Al_2O_3 . Determine o tipo do defeito por lacunas que é produzido e a porcentagem de lacunas que existe nessa composição.
 (b) A não estequiometria máxima no lado rico em MgO do campo de fases do espinélio ocorre a aproximadamente 2000°C (3630°F) e corresponde a aproximadamente

39 %mol (62 %p) de Al_2O_3 . Determine o tipo do defeito por lacunas que é produzido e a porcentagem de lacunas que existe nessa composição.

- 12.40** Quando a argila caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ é aquecida até uma temperatura suficientemente elevada, água de hidratação é eliminada.
 (a) Sob essas circunstâncias, qual é a composição do produto remanescente (em porcentagem em peso de Al_2O_3)?
 (b) Quais são as temperaturas *liquidus* e *solidus* desse material?

Fratura Frágil das Cerâmicas

- 12.41** Explique sucintamente o seguinte:
 (a) Por que pode haver uma dispersão significativa na resistência à fratura para alguns materiais cerâmicos?
 (b) Por que a resistência à fratura aumenta com a redução do tamanho da amostra?
- 12.42** O limite de resistência à tração de materiais frágeis pode ser determinado usando uma variação da Equação 8.1. Calcule o raio crítico da extremidade de uma trinca em uma amostra de vidro que sofre fratura por tração sob uma tensão aplicada de 70 MPa (10.000 psi). Considere um comprimento crítico da trinca superficial de 10^{-2} mm e uma resistência teórica à fratura de $E/10$, em que E é o módulo de elasticidade.
- 12.43** A resistência à fratura do vidro pode ser aumentada por um ataque químico que remove uma fina camada superficial. Acredita-se que o ataque químico pode alterar a geometria das trincas superficiais (isto é, reduzir o comprimento da trinca e aumentar o raio da extremidade da trinca). Calcule a razão entre o raio original e o raio da extremidade da trinca após o ataque químico para um aumento de quatro vezes na resistência à fratura, considerando que metade do comprimento da trinca foi removido.

Comportamento Tensão-Deformação

- 12.44** Um ensaio de flexão a três pontos é realizado em uma amostra de espinélio (MgAl_2O_4) que possui uma seção transversal retangular com altura $d = 3,8$ mm (0,15 in) e largura $b = 9$ mm (0,35 in); a distância entre os pontos de apoio é de 25 mm (1,0 in).
 (a) Calcule a resistência à flexão se a carga na fratura é de 350 N (80 lb_f).
 (b) O ponto com deflexão máxima Δy ocorre no centro da amostra e pode ser descrito pela relação

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI} \quad (12.11)$$

em que E é o módulo de elasticidade e I é o momento de inércia da seção transversal. Calcule Δy para uma carga de 310 N (70 lb_f).

- 12.45** Uma amostra circular de MgO é carregada usando um ensaio de flexão a três pontos. Calcule o raio mínimo possível para a amostra para que não ocorra uma fratura, dado que a carga aplicada é de 5560 N (1250 lb_f), a resistência à flexão é de 105 MPa (15.000 psi) e a separação entre os pontos de aplicação da carga é de 45 mm (1,75 in).

- 12.46** Um ensaio de flexão a três pontos foi realizado com uma amostra de óxido de alumínio com seção transversal circular de 5,0 mm (0,20 in) de raio. O corpo de prova fraturou sob uma carga de 3000 N (675 lb_f) quando a distância entre os pontos de apoio era de 40 mm (1,6 in). Outro ensaio deve ser realizado em uma amostra desse mesmo material, porém com seção transversal quadrada com 15 mm (0,6 in) de comprimento em cada aresta. Sob qual carga seria esperada a fratura dessa amostra, se a separação entre os pontos de apoio for mantida em 40 mm (1,6 in)?
- 12.47 (a)** Um ensaio de flexão transversal a três pontos é conduzido com uma amostra cilíndrica de óxido de alumínio que apresenta uma resistência à flexão de 300 MPa (43.500 psi). Se o raio da amostra é de 5,0 mm (0,20 in) e a distância de separação entre os pontos de apoio é de 15,0 mm (0,61 in), estime se o corpo de prova irá ou não fraturar quando uma carga de 7500 N (1690 lb_f) for aplicada. Justifique sua resposta.
- (b)** Você teria 100% de certeza em relação à sua estimativa para o item (a)? Por que sim, ou por que não?

Mecanismos de Deformação Plástica

- 12.48** Cite uma razão pela qual os materiais cerâmicos são, em geral, mais duros, porém mais frágeis, que os metais.

Considerações Mecânicas Diversas

- 12.49** O módulo de elasticidade para o espinélio (MgAl₂O₄) com 5 %vol de porosidade é de 240 GPa (35 × 10⁶psi).
- (a)** Calcule o módulo de elasticidade para o material sem porosidade.
- (b)** Calcule o módulo de elasticidade para o material com 15 %vol de porosidade.
- 12.50** O módulo de elasticidade para o carbetto de titânio (TiC) com 5 %vol de porosidade é de 310 GPa (45 × 10⁶psi).
- (a)** Calcule o módulo de elasticidade para o material sem porosidade.
- (b)** Com qual porcentagem volumétrica da porosidade o módulo de elasticidade será de 240 GPa (35 × 10⁶psi)?
- 12.51** Considerando os dados na Tabela 12.5, faça o seguinte:
- (a)** Determine a resistência à flexão para o MgO isento de porosidade, supondo um valor de 3,75 para n na Equação 12.10.
- (b)** Calcule a fração volumétrica da porosidade na qual a resistência à flexão para o MgO é de 74 MPa (10.700 psi).
- 12.52** A resistência à flexão e a fração volumétrica da porosidade a ela associada para duas amostras do mesmo material cerâmico são as seguintes:

σ_{rf} (MPa)	P
70	0,10
60	0,15

- (a)** Calcule a resistência à flexão para uma amostra desse material completamente sem porosidade.
- (b)** Calcule a resistência à flexão para uma fração volumétrica da porosidade de 0,20.

PROBLEMAS DE PROJETO

Estruturas Cristalinas

- 12.P1** O arseneto de gálio (GaAs) e o arseneto de índio (InAs) têm ambos a estrutura cristalina da blenda de zinco e são solúveis um no outro em todas as concentrações. Determine a concentração em porcentagem em peso de InAs que deve ser adicionada ao GaAs para produzir um comprimento de aresta da célula unitária de 0,5820 nm. As massas específicas do GaAs e do InAs são de 5,316 e 5,668 g/cm³, respectivamente.

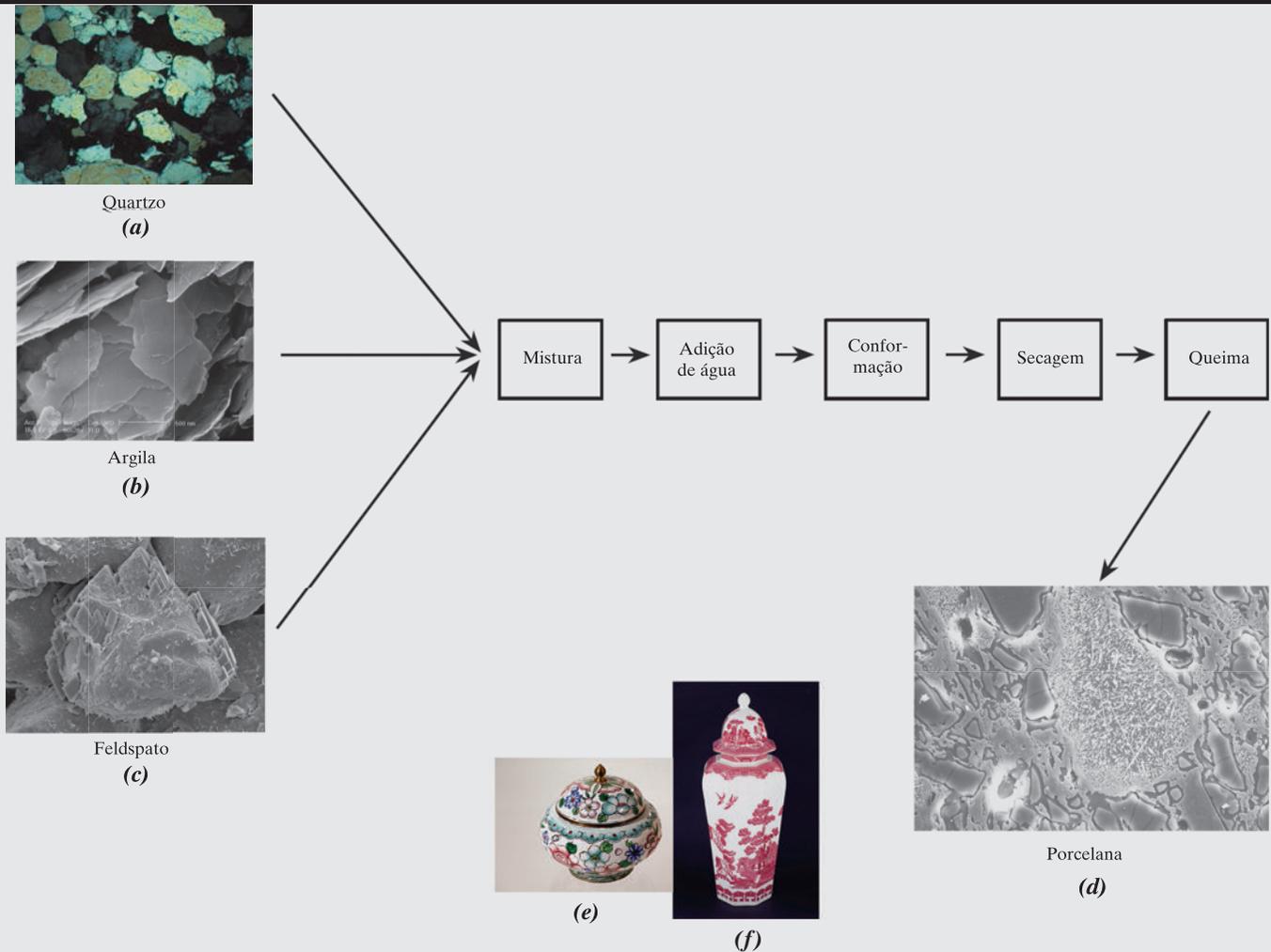
Comportamento Tensão-Deformação

- 12.P2** É necessário selecionar um material cerâmico para ser submetido à tensão usando um dispositivo de aplicação de carga a três pontos (Figura 12.30). A amostra deve ter uma seção transversal circular e um raio de 3,8 mm (0,15 in), e não deve fraturar ou ter uma deflexão superior a 0,021 mm (8,5 × 10⁻⁴ in) no seu centro quando uma carga de 445 N (100 lb_f) for aplicada. Se a distância entre os pontos de apoio é de 50,8 mm (2 in), quais, entre os materiais listados na Tabela 12.5, são possíveis candidatos? A magnitude da deflexão no ponto central pode ser calculada usando a Equação 12.11.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 12.1FE** Quais, entre os seguintes itens são os números de coordenação mais comuns para os materiais cerâmicos?
- (A) 2 e 3
(B) 6 e 12
(C) 6, 8 e 12
(D) 4, 6 e 8
- 12.2FE** Um composto cerâmico AX possui a estrutura cristalina do cloreto de sódio. Se os raios dos íons A e X são de 0,137 e 0,241 nm, respectivamente, e os pesos atômicos são de 22,7 e 91,4 g/mol, qual é a massa específica (em g/cm³) desse material?
- (A) 0,438 g/cm³
(B) 0,571 g/cm³
(C) 1,75 g/cm³
(D) 3,50 g/cm³

Capítulo 13 Aplicações e Processamento das Cerâmicas



Micrografias mostrando partículas de (a) quartzo, (b) argila e (c) feldspato – os principais constituintes da porcelana. Para produzir um objeto de porcelana, esses três componentes são misturados nas proporções corretas, adiciona-se água, e o objeto é conformado com a forma desejada (ou por fundição em suspensão ou por conformação hidrolástica). Em seguida, a maior parte da água é removida durante uma operação de secagem, e o objeto é queimado a uma temperatura elevada para melhorar sua resistência e gerar outras propriedades desejáveis. A decoração dessa peça de porcelana é possível pela aplicação de um esmalte sobre sua superfície. (d) Micrografia eletrônica de varredura de uma porcelana queimada. (e) e (f) Objetos de arte em porcelana queimada e esmaltada.

[A figura (a) é uma cortesia de Gregory C. Finn, Brock University; a figura (b) é uma cortesia de Hefa Cheng e Martin Reinhard, Stanford University; a figura (c) é uma cortesia de Martin Lee, University of Glasgow; a figura (d) é uma cortesia de H. G. Brinkies, Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Austrália; (e) © Maria Natalia Morales/iStockphoto e (f) © arturoli/iStockphoto.]

POR QUE ESTUDAR *Aplicações e Processamento das Cerâmicas?*

Para o engenheiro, é importante compreender como as aplicações e o processamento dos materiais cerâmicos são influenciados por suas propriedades mecânicas e térmicas, tais como dureza, fragilidade e temperaturas de fusão elevadas. Por exemplo, peças cerâmicas normalmente não podem ser fabricadas

utilizando técnicas convencionais de conformação de metais (Capítulo 11). Como discutimos nesse capítulo, com frequência os materiais cerâmicos são conformados com a utilização de métodos de compactação de pós, sendo a seguir queimados (isto é, tratados termicamente).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever o processo usado para produção de vitrocerâmicos.
2. Citar os dois tipos de produtos à base de argila e dar dois exemplos de cada.
3. Citar três exigências importantes que normalmente devem ser atendidas pelas cerâmicas refratárias e pelas cerâmicas abrasivas.
4. Descrever o mecanismo pelo qual o cimento endurece quando água é adicionada.
5. Citar três formas de carbono discutidas neste capítulo e, para cada forma, observar pelo menos duas características distintas.
6. Citar e descrever sucintamente quatro métodos de conformação empregados para fabricar peças de vidro.
7. Descrever e explicar sucintamente o procedimento pelo qual as peças de vidro são temperadas termicamente.
8. Descrever sucintamente os processos que ocorrem durante a secagem e a queima de peças cerâmicas à base de argila.
9. Descrever/esquemematizar sucintamente o processo de sinterização de agregados de partículas pulverizadas.

13.1 INTRODUÇÃO

As discussões anteriores em relação às propriedades dos materiais demonstraram que existe uma disparidade significativa entre as características físicas dos metais e das cerâmicas. Consequentemente, esses materiais são usados em tipos de aplicações totalmente diferentes e, nesse sentido, tendem a se complementar mutuamente, bem como aos polímeros. A maioria dos materiais cerâmicos enquadra-se em um esquema de aplicação-classificação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos, carbonos, e as cerâmicas avançadas recentemente desenvolvidas. A Figura 13.1 apresenta uma taxonomia desses vários tipos de materiais; neste capítulo, alguma discussão será dedicada a cada um desses tipos de materiais.

Tipos e Aplicações das Cerâmicas

13.2 VIDROS

Os vidros são um grupo familiar de cerâmicas; os recipientes, as lentes e a fibra de vidro representam aplicações típicas dos vidros. Como mencionado anteriormente, eles consistem em silicatos não cristalinos que contêm outros óxidos, notadamente CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 , os quais influenciam suas propriedades. Um vidro sodocálcico típico consiste em aproximadamente 70 %p SiO_2 , e o restante é formado principalmente por Na_2O (soda) e CaO (cal). As composições de vários vidros comuns estão listadas na Tabela 13.1. Possivelmente, as duas principais características desses materiais são sua transparência óptica e a relativa facilidade com a qual eles podem ser fabricados.

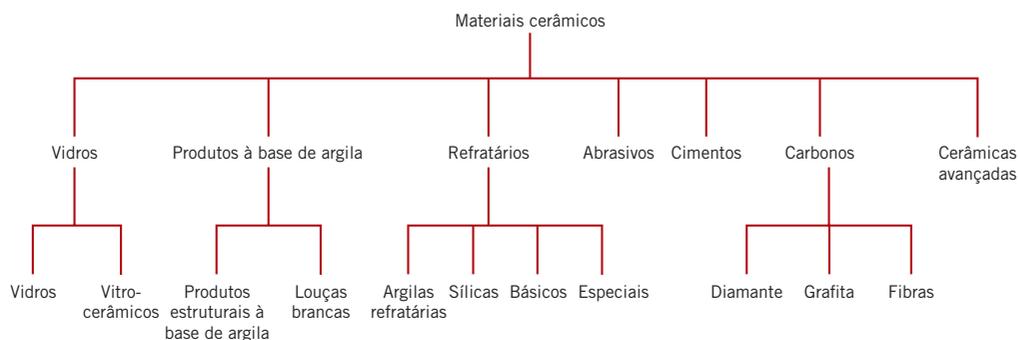


Figura 13.1 Classificação dos materiais cerâmicos com base em sua aplicação.

Tabela 13.1 Composições e Características de Alguns Vidros Comerciais Comuns

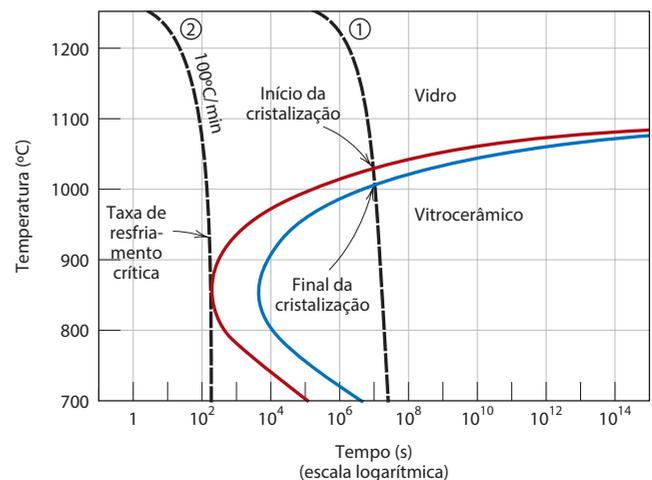
Tipo de Vidro	Composição (%p)						Características e Aplicações
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Outros	
Sílica fundida	>99,5						Elevada temperatura de fusão, coeficiente de expansão muito pequeno (resistente a choques térmicos)
96% de sílica (Vycor)	96				4		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos — vidrarias de laboratório
Borossilicato (Pyrex)	81	3,5		2,5	13		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos — usado em vidros para fornos
Recipientes (sodocálcico)	74	16	5	1		4 MgO	Baixa temperatura de fusão, trabalhabilidade e também durável
Fibra de vidro	55		16	15	10	4 MgO	Facilmente estirada na forma de fibras — compósitos de fibras de vidro e resina
Sílex óptico	54	1				37 PbO, 8 K ₂ O	Alta massa específica e alto índice de refração — lentes ópticas
Vitrocerâmico (Pyroceram)	43,5	14		30	5,5	6,5 TiO ₂ , 0,5 As ₂ O ₃	Facilmente fabricada; resistente; resiste a choques térmicos — vidros para fornos

13.3 VITROCERÂMICOS

crystalização vitrocerâmicos

A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não cristalino em um estado cristalino por meio de um tratamento térmico apropriado conduzido a altas temperaturas. Esse processo é denominado **crystalização**, e o produto é um material policristalino com grãos finos chamado frequentemente de **vitrocerâmico**. A formação desses pequenos grãos vitrocerâmicos é, em certo sentido, uma transformação de fases, a qual envolve os estágios de nucleação e crescimento. Como consequência, a cinética (isto é, a taxa) de crystalização pode ser descrita empregando os mesmos princípios aplicados às transformações de fases dos sistemas metálicos na Seção 10.3. Por exemplo, a dependência do grau de transformação em relação à temperatura e ao tempo pode ser expressa utilizando diagramas de transformação isotérmica e de transformação por resfriamento contínuo (Seções 10.5 e 10.6). O diagrama de transformação por resfriamento contínuo para a crystalização de um vidro lunar está apresentado na Figura 13.2; as curvas para o início e o final da transformação nesse gráfico têm a mesma forma geral que aquelas para uma liga ferro-carbono com composição eutetoide (Figura 10.25). Também estão incluídas duas curvas de resfriamento contínuo, identificadas como 1 e 2; a taxa de resfriamento representada pela curva 2 é muito maior do que a da curva 1. Como também está

Figura 13.2 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para a crystalização de um vidro lunar (35,5 %p SiO₂, 14,3 %p TiO₂, 3,7 %p Al₂O₃, 23,5 %p FeO, 11,6 %p MgO, 11,1 %p CaO e 0,2 %p Na₂O). Também estão superpostas nesse gráfico duas curvas de resfriamento, identificadas como 1 e 2. (Reimpressa de *Glass: Science and Technology*, Vol. 1, D. R. Uhlmann e N. J. Kreidl (Editores), “The Formation of Glasses”, p. 22, copyright 1983, com permissão da Elsevier.)



indicado nesse gráfico, para a trajetória de resfriamento contínuo representada pela curva 1, a cristalização começa na sua interseção com a curva superior e progride conforme o tempo aumenta e a temperatura continua a diminuir; ao cruzar a curva inferior, todo o vidro original já se cristalizou. A outra curva de resfriamento (curva 2) quase toca a inflexão da curva de início da cristalização. Ela representa uma taxa de resfriamento crítica (para esse vidro, de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) — isto é, a taxa de resfriamento mínima para a qual o produto final à temperatura ambiente é 100% vítreo; para taxas de resfriamento menores que essa, algum material vitrocerâmico irá se formar.

Um agente de nucleação (em geral o dióxido de titânio) é, com frequência, adicionado ao vidro para promover a cristalização. A presença de um agente de nucleação desloca as curvas de transformação para o início e o final do processo para tempos mais curtos.

Propriedades e Aplicações dos Vitrocerâmicos

Os materiais vitrocerâmicos foram projetados para apresentar as seguintes características: resistência mecânica relativamente elevada, baixo coeficiente de expansão térmica (para evitar choques térmicos), propriedades para utilização em temperaturas relativamente elevadas, boas propriedades dielétricas (para aplicações em encapsulamento de componentes eletrônicos), e boa compatibilidade biológica. Alguns vitrocerâmicos podem ser fabricados opticamente transparentes, enquanto outros são opacos. Possivelmente, o atributo mais atrativo dessa classe de materiais é a facilidade com a qual eles podem ser fabricados. As técnicas convencionais de conformação dos vidros podem ser convenientemente usadas na produção em massa de peças praticamente isentas de porosidade.

Os vitrocerâmicos são fabricados comercialmente sob os nomes comerciais de Pyroceram, CorningWare, Cercor e Vision. As aplicações mais comuns para esses materiais são como peças para ir ao forno, peças para ir à mesa, janelas de fornos e tampas de fogões de cozinha — principalmente por sua resistência mecânica e excelente resistência a choques térmicos. Eles também servem como isolantes elétricos e como substratos para placas de circuitos impressos, e são utilizados como revestimentos em arquitetura e para trocadores de calor e regeneradores. Um vitrocerâmico típico também está incluído na Tabela 13.1. A Figura 13.3 é uma micrografia eletrônica de varredura que mostra a microestrutura de um material vitrocerâmico.



Verificação de Conceitos 13.1 Explique sucintamente por que os vitrocerâmicos podem não ser transparentes. *Sugestão:* Você pode consultar o Capítulo 21.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]



Cortesia de L. R. Pinekney e G. J. Fine, Corning Incorporated

Figura 13.3 Micrografia eletrônica de varredura que mostra a microestrutura de um material vitrocerâmico. As partículas longas, aciculares e em forma de lâmina promovem, no material, resistência e tenacidade não usuais. Ampliação de $40.000\times$.

0,4 μm

13.4 PRODUTOS À BASE DE ARGILA

Uma das matérias-primas cerâmicas mais amplamente utilizadas é a argila. Esse insumo muito barato, encontrado naturalmente em grande abundância, é usado com frequência na forma como é extraído, sem qualquer beneficiamento. Outra razão para sua popularidade está na facilidade com a qual os produtos à base de argila podem ser conformados; quando misturados nas proporções corretas, a argila e a água formam uma massa plástica que é muito suscetível à modelagem. A peça modelada é seca para remover parte da umidade, e depois é cozida em uma temperatura elevada para melhorar sua resistência mecânica.

produto estrutural à base de argila

louça branca

queima

A maioria dos produtos à base de argila enquadra-se em duas classificações abrangentes: os **produtos estruturais à base de argila** e as **louças brancas**. Os produtos estruturais à base de argila incluem os tijolos de construção, os azulejos e as tubulações de esgoto — aplicações nas quais a integridade estrutural é importante. As cerâmicas denominadas louças brancas tornam-se brancas após a **queima** em temperatura elevada. Nesse grupo estão incluídas as porcelanas em geral, os vasos de argila, e as louças em geral, como as de mesa e as louças sanitárias. Além da argila, muitos desses produtos contêm também aditivos não plásticos, os quais influenciam as mudanças que ocorrem durante os processos de secagem e queima, assim como as características da peça acabada (Seção 13.11).

13.5 REFRATÁRIOS

materiais refratários

Outra classe importante de cerâmicas utilizada em larga escala é a dos **materiais refratários**. As propriedades características desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem se fundir ou se decompor, e sua capacidade em permanecer não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. Além disso, a habilidade de proporcionar isolamento térmico é, com frequência, uma consideração importante. Os materiais refratários são comercializados em diversas formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Aplicações típicas incluem os revestimentos de fornos para o beneficiamento de metais, a fabricação de vidros, os tratamentos térmicos metalúrgicos e a geração de energia.

O desempenho de um material refratário depende em grande parte da sua composição. Com base nesse critério, existem várias classificações — argila refratária, de sílica, básica e refratários especiais. As composições para diversos materiais refratários comerciais estão listadas na Tabela 13.2. Para muitos materiais comerciais, as matérias-primas consistem tanto em partículas grandes (ou chamotes) quanto em partículas finas, que podem ter composições diferentes. Na queima, as partículas finas estão normalmente envolvidas na formação de uma fase de ligação, a qual é responsável pela maior resistência do tijolo; essa fase pode ser tanto predominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é normalmente inferior àquela na qual a peça refratária foi cozida.

A porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para produzir um tijolo refratário adequado. A resistência mecânica, a capacidade de suportar carga e a resistência ao ataque por materiais corrosivos aumentam, todas, com a redução da porosidade. Ao mesmo tempo, as características de isolamento térmico e a resistência a choques térmicos são diminuídas. Obviamente, a porosidade ótima depende das condições de serviço.

Tabela 13.2 Composições de Cinco Materiais Cerâmicos Refratários Comuns

Tipo de Material Refratário	Composição (%p)						Porosidade Aparente (%)	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO		TiO ₂
Argila refratária	25–45	70–50	0–1		0–1	0–1	1–2	10–25
Argila refratária com alto teor de alumina	90–50	10–45	0–1		0–1	0–1	1–4	18–25
Sílica	0,2	96,3	0,6			2,2		25
Periclásio	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5		22
Minério de periclásio-cromo	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2		21

Fonte: De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Refratários Silicoaluminosos

As principais matérias-primas dos refratários silicoaluminosos são argilas refratárias de alta pureza, que são misturas de alumina e sílica contendo geralmente entre 25 %p e 45 %p de alumina. De acordo com o diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura 12.25, nessa faixa de composições a maior temperatura possível sem a formação de uma fase líquida é de 1587°C (2890°F). Abaixo dessa temperatura, as fases presentes em equilíbrio são a mulita e a sílica (cristobalita). Durante o uso em serviço do refratário, a presença de pequena quantidade de fase líquida pode ser permitida sem comprometimento da integridade mecânica. Acima de 1587°C , a fração de fase líquida presente dependerá da composição do refratário. O aumento no teor de alumina aumentará a temperatura máxima de serviço, permitindo a formação de uma pequena quantidade de líquido.

Os tijolos silicoaluminosos são empregados principalmente na construção de fornos, para confinar atmosferas quentes e para isolar termicamente elementos estruturais de temperaturas excessivas. Para os tijolos silicoaluminosos, a resistência não é, em geral, uma consideração importante, uma vez que a sustentação de cargas estruturais normalmente não é necessária. Com frequência, mantém-se algum controle sobre a precisão dimensional e a estabilidade do produto acabado.

Refratários à Base de Sílica

O principal componente dos refratários à base de sílica, algumas vezes denominados *refratários ácidos*, é a sílica. Esses materiais, bastante conhecidos por sua capacidade de suportar cargas em temperaturas elevadas, são usados comumente nos tetos em arco dos fornos para a fabricação de aços e vidros; nessas aplicações, podem ser atingidas temperaturas tão elevadas quanto 1650°C (3000°F). Sob essas condições, uma pequena fração do tijolo, na realidade, existirá como líquido. A presença de concentrações de alumina, mesmo pequenas, tem uma influência negativa sobre o desempenho desses refratários, o que pode ser explicado pelo diagrama de fases sílica-alumina (Figura 12.25). Uma vez que a composição eutética (7,7 %p Al_2O_3) está muito próxima da extremidade da sílica no diagrama de fases, mesmo pequenas adições de Al_2O_3 reduzem a temperatura *liquidus* de maneira significativa; isso implica que quantidades substanciais de líquido podem estar presentes em temperaturas acima de 1600°C (2910°F). Dessa forma, o teor de alumina deve ser mantido em um mínimo, normalmente até entre 0,2 %p e 1,0 %p.

Esses materiais refratários também são resistentes a escórias ricas em sílica (chamadas *escórias ácidas*) e são usados com frequência como vasos de contenção para elas. Por outro lado, são facilmente atacados por escórias com alta proporção de CaO e/ou MgO (escórias básicas), e o contato com esses óxidos deve ser evitado.

Refratários Básicos

Os refratários ricos em periclásio, ou magnésia (MgO), são denominados *básicos*; eles também podem conter compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é prejudicial ao desempenho desses materiais em temperaturas elevadas. Os refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias contendo concentrações elevadas de MgO e de CaO , e encontram extensa aplicação em alguns fornos de produção e refino de aços.

Refratários Especiais

Existem ainda outros materiais cerâmicos usados em aplicações bastante específicas. Alguns desses materiais são óxidos com purezas relativamente elevadas. Muitos podem ser produzidos com muito pouca porosidade. Estão incluídos nesse grupo: alumina, sílica, magnésia, berília (BeO), zircônia (ZrO_2) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$). Outros materiais incluem carbeto, além do carbono e da grafita. O carbeto de silício (SiC) tem sido usado em elementos de aquecimento por resistência elétrica, também como cadinhos, e em componentes internos de fornos. O carbono e a grafita são muito refratários, mas têm aplicação limitada, pois são suscetíveis à oxidação em temperaturas acima de aproximadamente 800°C (1470°F). Como seria de se esperar, esses refratários especiais são relativamente caros.



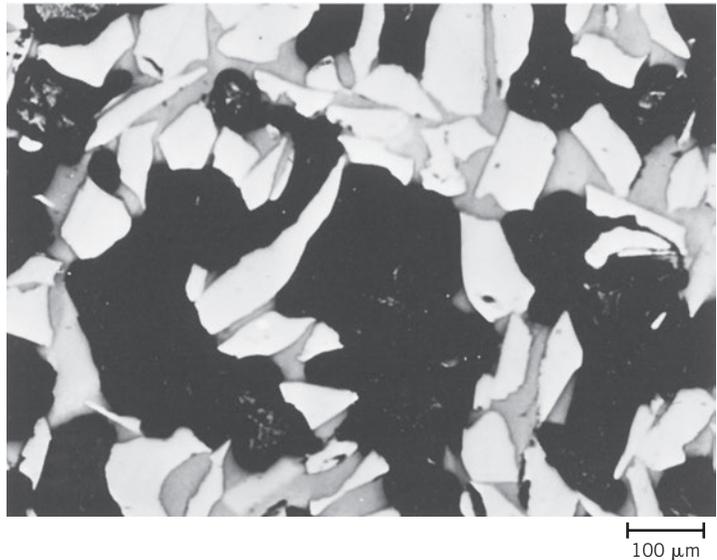
Verificação de Conceitos 13.2 Considerando o diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 12.25), para o par de composições a seguir, qual composição você julga ser o refratário mais desejável? Justifique sua escolha.

20 %p Al_2O_3 -80 %p SiO_2 .

25 %p Al_2O_3 -75 %p SiO_2 .

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Figura 13.4 Micrografia de um abrasivo cerâmico à base de óxido de alumínio. As regiões claras são os grãos abrasivos de Al_2O_3 ; as áreas cinzentas e escuras são a fase ligante e porosidade, respectivamente. Ampliação de 100×. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição, p. 568. Copyright © 1976, por John Wiley & Sons. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



13.6 ABRASIVOS

cerâmica abrasiva

As **cerâmicas abrasivas** são usadas para desgastar, polir ou cortar outros materiais, que têm obrigatoriamente menor dureza. Portanto, a exigência principal para esse grupo de materiais é a dureza ou a resistência ao desgaste; além disso, o alto grau de tenacidade é essencial para assegurar que as partículas abrasivas não fraturem com facilidade. Adicionalmente, podem ser produzidas temperaturas elevadas a partir das forças abrasivas de atrito, de modo que também é desejável alguma característica refratária.

Os diamantes, tanto os naturais quanto os sintéticos, são empregados como abrasivos; entretanto, eles são relativamente caros. Os materiais cerâmicos abrasivos mais comuns incluem o carbetto de silício, o carbetto de tungstênio (WC), o óxido de alumínio (ou coríndon) e a areia de sílica.

Os materiais abrasivos são usados em várias formas — colados a discos de esmerilhamento, como abrasivos revestidos e como grãos soltos. No primeiro caso, as partículas abrasivas estão coladas a um disco por meio de uma cerâmica vítrea ou de uma resina orgânica. A estrutura da superfície deve conter alguma porosidade; um escoamento contínuo de correntes de ar ou de refrigerantes líquidos dentro dos poros que envolvem os grãos do refratário previne um aquecimento excessivo. A Figura 13.4 mostra a microestrutura de um abrasivo colado, revelando os grãos do abrasivo, a fase de colagem e os poros.

Os abrasivos revestidos são aqueles em que um pó abrasivo reveste algum tipo de material à base de papel ou tecido; a lixa de papel é provavelmente o exemplo mais familiar. As madeiras, os metais, as cerâmicas e os plásticos são todos, em geral, lixados e polidos utilizando essa forma de abrasivo.

Discos de lixamento, esmerilhamento e polimento empregam, com frequência, grãos soltos de abrasivos, os quais são liberados em algum meio à base de água ou óleo. Os diamantes, o coríndon, o carbetto de silício e o *rouge* (um óxido de ferro) são empregados na forma de partículas soltas, em uma ampla faixa de tamanhos de grãos.

13.7 CIMENTOS

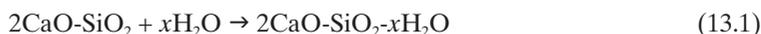
cimento

Vários materiais cerâmicos familiares são classificados como **cimentos** inorgânicos: cimento, gesso de paris e cal, os quais, como um grupo, são produzidos em quantidades extremamente grandes. A característica especial desses materiais é que, quando misturados com água, formam uma pasta que, subsequentemente, reage e endurece. Esse comportamento é especialmente útil no sentido de que estruturas sólidas e rígidas com praticamente qualquer forma podem ser moldadas com rapidez. Além disso, alguns desses materiais atuam como uma fase de união, que aglutina quimicamente agregados particulados para formar uma única estrutura coesa. Sob tais circunstâncias, o papel do cimento é semelhante ao da fase vítrea de união que se forma quando produtos à base de argila e alguns tijolos refratários são cozidos. Uma diferença importante, no entanto, é o fato de que no cimento a ligação se desenvolve à temperatura ambiente.

calcinação

Entre esse grupo de materiais, o cimento portland é o consumido em maior quantidade. Ele é produzido pela moagem e mistura íntima de argila e minerais contendo cal em proporções adequadas e, então, pelo aquecimento da mistura em um forno rotativo até aproximadamente 1400°C (2550°F). Esse processo, algumas vezes chamado de **calcinação**, produz mudanças físicas e químicas nas matérias-primas. O produto resultante, o “clínquer”, é então moído na forma de um pó muito fino, ao qual se adiciona uma pequena quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para retardar o processo de pega. Esse produto é o cimento portland. As propriedades do cimento portland, incluindo o tempo de pega e a resistência final, dependem em grande parte da sua composição.

Vários constituintes diferentes são encontrados no cimento portland; os principais são o silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e o silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). A pega e o endurecimento desse material resultam de reações de hidratação relativamente complicadas, que ocorrem entre os vários constituintes do cimento e a água que é adicionada. Por exemplo, uma reação de hidratação envolvendo o silicato dicálcico é a seguinte:



em que x é variável e depende da quantidade de água disponível. Esses produtos hidratados estão na forma de substâncias cristalinas ou géis complexos que formam as ligações no cimento. As reações de hidratação começam imediatamente após a adição da água ao cimento. Essas reações se manifestam primeiramente na pega (isto é, no enrijecimento da pasta que antes era plástica), e ocorrem logo após a mistura, geralmente em um intervalo de várias horas. O endurecimento da massa prossegue como resultado de uma hidratação adicional, em um processo relativamente lento, que pode continuar durante períodos tão longos quanto vários anos. Deve-se enfatizar que o processo pelo qual o cimento endurece não é um processo de secagem, mas de hidratação, no qual a água participa efetivamente em uma reação química de união.

O cimento portland é denominado *cimento hidráulico*, pois sua dureza se desenvolve por reações químicas com a água. É empregado principalmente em argamassa e em concreto, para aglutinar, em uma massa coesa, agregados de partículas inertes (areia e/ou cascalho); esses são considerados materiais compósitos (veja a Seção 16.2). Outros cimentos, como a cal, não são hidráulicos; isto é, outros compostos que não a água (por exemplo, o CO_2) estão envolvidos na reação de endurecimento.



Verificação de Conceitos 13.3 Explique por que é importante moer o cimento na forma de um pó fino.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

13.8 CARBONOS

A Seção 12.4 apresentou as estruturas cristalinas de duas formas polimórficas do carbono — o diamante e a grafita. Além disso, as fibras são feitas de materiais à base de carbono que possuem outras estruturas. Nesta seção, vamos discutir essas estruturas e, adicionalmente, as importantes propriedades e aplicações para essas três formas de carbono.

Diamante

As propriedades físicas do diamante são extraordinárias. Quimicamente, ele é muito inerte e resistente ao ataque por uma gama de meios corrosivos. Entre todos os materiais brutos conhecidos, o diamante é o mais duro — como resultado das suas ligações interatômicas do tipo sp^3 que são extremamente fortes. Além disso, entre todos os sólidos, ele possui o mais baixo coeficiente de atrito por deslizamento. Sua condutividade térmica é extremamente elevada, suas propriedades elétricas são notáveis e, ópticamente, ele é transparente nas regiões visível e infravermelha do espectro eletromagnético — de fato, o diamante tem a mais ampla faixa de transmissão espectral entre todos os materiais. O alto índice de refração e o brilho óptico dos monocristais tornam o diamante a pedra preciosa de maior valor. Várias propriedades importantes do diamante, assim como de outros materiais à base de carbono, estão listadas na Tabela 13.3.

Tabela 13.3 Propriedades do Diamante, Grafita e Carbono (para Fibras)

Propriedade	Material			
	Diamante	Grafita		Carbono (Fibras)
		No Plano	Fora do Plano	
Massa Específica (g/cm ³)	3,51		2,26	1,78–2,15
Módulo de Elasticidade (GPa)	700–1200	350	36,5	230–725 ^a
Resistência Mecânica (MPa)	1050	2500	—	1500–4500 ^a
Condutividade Térmica (W/m·K)	2000–2500	1960	6,0	11–70 ^a
Coefficiente, Expansão Térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	0,11–1,2	-1	+29	-0,5–0,6 ^a 7–10 ^b
Resistividade Elétrica (Ω·m)	10 ¹¹ –10 ¹⁴	1,4 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻²	9,5 × 10 ⁻⁶ –17 × 10 ⁻⁶

^aDireção longitudinal da fibra.

^bDireção transversal (radial) da fibra.

As técnicas sob alta pressão e alta temperatura (HPHT — *High-Pressure High-Temperature*) para a produção de diamantes sintéticos foram desenvolvidas a partir da metade da década de 1950. Essas técnicas foram refinadas em termos de que atualmente uma grande proporção dos diamantes de qualidade industrial são sintéticos, assim como alguns usados como pedras preciosas.

Os diamantes industriais são usados para muitas aplicações que exploram sua extrema dureza, sua resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Essas aplicações incluem as pontas de brocas e serras revestidas com diamante, as matrizes para trefilação de arames, e como abrasivos usados em equipamentos de corte, moagem e polimento (Seção 13.6).

Grafita

Como consequência de sua estrutura (Figura 12.17), a grafita é altamente anisotrópica — os valores das propriedades dependem da direção cristalográfica ao longo da qual elas são medidas. Por exemplo, as resistividades elétricas nas direções paralela e perpendicular ao plano do grafeno são, respectivamente, da ordem de 10⁻⁵ e 10⁻² Ω·m. Os elétrons livres são altamente móveis, e seu movimento em resposta à presença de um campo elétrico que esteja sendo aplicado em uma direção paralela ao plano é responsável pela resistência relativamente baixa (isto é, alta condutividade) naquela direção. Ainda, como consequência das fracas ligações interplanares de van der Waals, é relativamente fácil para os planos se deslizarem uns em relação aos outros, o que explica as excelentes propriedades de lubrificação da grafita.

Existe uma disparidade significativa entre as propriedades da grafita e do diamante, como pode ser observado na Tabela 13.3. Por exemplo, mecanicamente, a grafita é muito macia e quebradiça e possui um módulo ou elasticidade significativamente menor. Sua condutividade elétrica no plano é 10¹⁶ a 10¹⁹ vezes a do diamante, enquanto a condutividade térmica é aproximadamente a mesma. Além disso, enquanto o coeficiente de expansão térmica para o diamante é relativamente pequeno e positivo, o valor no plano para a grafita é pequeno e negativo, enquanto o coeficiente perpendicular ao plano é positivo e relativamente grande. Além disso, a grafita é opaca com uma coloração negro-prateada. Outras propriedades desejáveis da grafita incluem uma boa estabilidade química em temperaturas elevadas e em atmosferas não oxidantes, alta resistência ao choque térmico, alta adsorção de gases e boa usinabilidade.

As aplicações para a grafita são muitas, variadas, e incluem lubrificantes, lápis, eletrodos de baterias, materiais para fricção (por exemplo, sapatas de freio), resistências para fornos elétricos, eletrodos de solda, cadinhos metalúrgicos, refratários e isolantes para altas temperaturas, tubearias de foguetes, vasos reatores químicos, contatos elétricos (por exemplo, escovas), e dispositivos para purificação do ar.

Fibras de Carbono

Fibras de pequeno diâmetro, alta resistência e alto módulo de elasticidade, compostas por carbono são usadas como reforços em compósitos com matriz polimérica (Seção 16.8). O carbono nessas fibras se encontra na forma de camadas de grafeno. Contudo, dependendo do precursor (isto é, do material

a partir do qual as fibras foram feitas) e do tratamento térmico, há diferentes arranjos estruturais nessas camadas de grafeno. Para o que é denominado fibras de *carbono grafíticas*, as camadas de grafeno assumem a estrutura ordenada da grafita — os planos são paralelos uns aos outros e possuem ligações interplanares de van der Waals relativamente fracas. Alternativamente, uma estrutura mais desordenada resulta quando, durante a fabricação, as lâminas de grafeno ficam aleatoriamente dobradas, inclinadas e contorcidas para formar o que é denominado *carbono turbostrático*. Também podem ser sintetizadas as fibras híbridas grafítico-turbostráticas que são compostas por regiões com ambos os tipos de estruturas. A Figura 13.5, uma representação estrutural esquemática de uma fibra híbrida, mostra tanto a estrutura grafítica quanto a turbostrática.¹ As fibras grafíticas possuem tipicamente módulos de elasticidade maiores do que as fibras turbostráticas, enquanto as fibras turbostráticas tendem a ser mais resistentes. Além disso, as propriedades das fibras de carbono são anisotrópicas — os valores para a resistência e o módulo de elasticidade são maiores na direção paralela ao eixo da fibra (a direção longitudinal) do que na direção perpendicular ao eixo da fibra (a direção transversal ou radial). A Tabela 13.3 também lista valores típicos para as propriedades das fibras de carbono.

Uma vez que a maioria dessas fibras é composta tanto pela forma grafítica quanto pela forma turbostrática, o termo *carbono*, em lugar de *grafita*, é usado para denominar essas fibras.

Entre os três tipos de fibras de reforço mais comuns que são usados em compósitos poliméricos reforçados (carbono, vidro e aramida), as fibras de carbono são as que possuem o maior módulo de elasticidade e maior resistência; além disso, são as mais caras. As propriedades dessas três fibras (assim como de outros tipos) são comparadas na Tabela 16.4. Nota-se que os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono possuem excepcionais razões entre o módulo de elasticidade e o peso e a resistência mecânica e o peso.

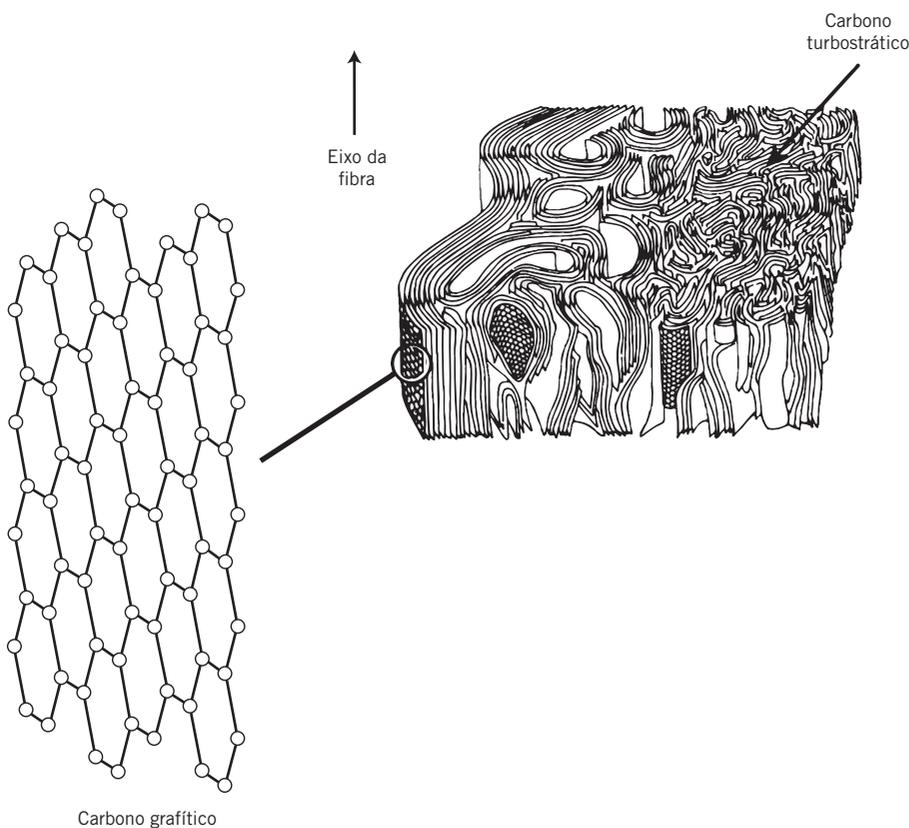


Figura 13.5 Diagrama esquemático de uma fibra de carbono que mostra tanto a estrutura grafítica quanto a estrutura turbostrática do carbono. (Adaptada de S. C. Bennett e D. J. Johnson, *Structural Heterogeneity in Carbon Fibres*, “Proceedings of the Fifth London International Carbon and Graphite Conference”; Vol. I, Society of Chemical Industry, Londres, 1978. Reimpressa com permissão de S. C. Bennett e D. J. Johnson.)

¹Outra forma de carbono turbostrático — o *carbono pirolítico* — possui propriedades isotrópicas. Ele é usado extensivamente como um biomaterial, em razão de sua biocompatibilidade com alguns tecidos do corpo.

13.9 CERÂMICAS AVANÇADAS

Embora as cerâmicas tradicionais discutidas anteriormente correspondam à maior parte da produção, o desenvolvimento de novas cerâmicas, denominadas *cerâmicas avançadas*, teve início e continuará a estabelecer um nicho proeminente em nossas tecnologias de ponta. Em particular, as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, assim como combinações de propriedades exclusivas das cerâmicas, têm sido exploradas em uma gama de novos produtos; alguns desses produtos serão analisados nos Capítulos 18, 20 e 21. As cerâmicas avançadas incluem materiais que são usados em sistemas microeletromecânicos, assim como os nanocarbons (fullerenos, nanotubos de carbono, e grafeno). Esses serão discutidos na sequência.

Sistemas Microeletromecânicos (MEMS — Microelectromechanical Systems)

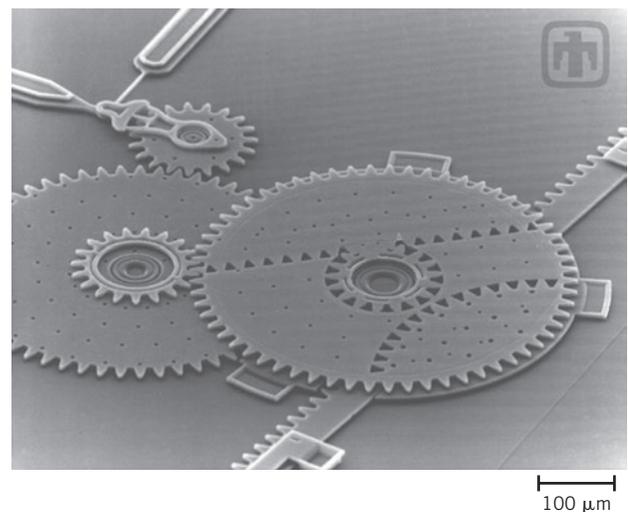
sistemas microeletro-
mecânicos

Sistemas microeletromecânicos (abreviado *MEMS*, do inglês) são sistemas “inteligentes” em miniatura (Seção 1.5), e consistem em um grande número de dispositivos mecânicos integrados a grandes quantidades de elementos elétricos em um substrato de silício. Os componentes mecânicos são microsensores e microatuadores. Os microsensores coletam informações do ambiente pela medição de fenômenos mecânicos, térmicos, químicos, ópticos e/ou magnéticos. Os componentes microeletrônicos, então, processam essas informações dos sensores e, na sequência, retornam decisões que direcionam as respostas dos dispositivos microatuadores — dispositivos que executam tais respostas, como posicionamento, movimentação, bombeamento, regulagem ou filtragem. Esses dispositivos de atuação incluem eixos, sulcos, engrenagens, motores e membranas, que têm dimensões microscópicas, da ordem de apenas alguns micrômetros de tamanho. A Figura 13.6 é uma micrografia eletrônica de varredura de um MEMS de acionamento de redução para as engrenagens de um trilho linear.

O processamento do MEMS é virtualmente o mesmo utilizado para a produção dos circuitos integrados à base de silício; isso inclui tecnologias de fotolitografia, de implantação de íons, de ataques químicos e de deposição, as quais estão bem consolidadas. Adicionalmente, alguns componentes mecânicos são fabricados usando técnicas de microusinagem. Os componentes dos MEMS são muito sofisticados, confiáveis e de dimensões minúsculas. Além disso, uma vez que as técnicas de fabricação envolvem operações em batelada, a tecnologia dos MEMS é muito econômica e eficiente em termos de custos.

Existem algumas limitações quanto ao uso do silício nos MEMS. O silício apresenta baixa tenacidade à fratura ($\sim 0,90 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$), uma temperatura de amolecimento relativamente baixa (600°C) e é altamente reativo na presença de água e oxigênio. Consequentemente, no momento estão sendo conduzidas pesquisas que visam ao emprego de materiais cerâmicos — que são mais tenazes, mais refratários e mais inertes — para alguns componentes de MEMS, especialmente para dispositivos de alta velocidade e em nanoturbinas. Os materiais cerâmicos que estamos considerando são carbonitreto de silício amorfo (ligas de carbeto de silício e nitreto de silício), que podem ser produzidos usando precursores organometálicos.

Figura 13.6 Micrografia eletrônica de varredura mostrando um MEMS de acionamento de redução para as engrenagens de um trilho linear. Essa cadeia de engrenagens converte o movimento de rotação da engrenagem superior esquerda em movimento linear para acionar o trilho linear (canto inferior direito). Ampliação de aproximadamente $100\times$. (Cortesia da Sandia National Laboratories, SUMMiT* Technologies, www.mems.sandia.gov.)



Um exemplo de aplicação prática dos MEMS é em um acelerômetro (sensor de aceleração/desaceleração), usado na ativação de sistemas de *air bag* em acidentes de automóveis. Para essa aplicação, o componente microeletrônico importante é um microeixo autoportante. Comparado aos sistemas convencionais de *air bag*, as unidades MEMS são menores, mais leves, mais confiáveis, e são produzidas a um custo consideravelmente menor.

Aplicações potenciais para os MEMS incluem mostradores eletrônicos, unidades de armazenamento de dados, dispositivos de conversão de energia, detectores para produtos químicos (para agentes químicos e biológicos perigosos e para a detecção de drogas) e microssistemas para amplificação e identificação do DNA. Sem dúvida alguma, existem ainda muitas aplicações não identificadas para essa tecnologia de MEMS, as quais no futuro terão impactos profundos sobre nossa sociedade; esses impactos provavelmente ofuscarão os efeitos dos circuitos integrados microeletrônicos ocorridos durante as três últimas décadas.

Nanocarbonos

nanocarbono

Uma classe de materiais de carbono recentemente descoberta, os **nanocarbonos**, que possuem propriedades novas e excepcionais, está sendo atualmente utilizada em algumas tecnologias de ponta, e vai certamente desempenhar um papel importante em aplicações futuras de alta tecnologia. Três nanocarbonos que pertencem a essa classe são os fullerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. O prefixo “nano” indica que o tamanho da partícula é menor que aproximadamente 100 nanômetros. Adicionalmente, os átomos de carbono em cada nanopartícula estão ligados uns aos outros por orbitais híbridos sp^2 .²

Fullerenos

Um tipo de fullereno, descoberto em 1985, consiste em um aglomerado esférico oco contendo 60 átomos de carbono; uma única molécula é representada por C_{60} . Os átomos de carbono se ligam uns aos outros para formar configurações geométricas tanto hexagonais (com seis átomos de carbono) quanto pentagonais (com cinco átomos de carbono). Uma dessas moléculas, mostrada na Figura 13.7, consiste em 20 hexágonos e 12 pentágonos, os quais estão arranjados de maneira tal que não existem dois pentágonos compartilhando um mesmo lado; a superfície molecular exibe, dessa forma, a simetria de uma bola de futebol. O material composto por moléculas de C_{60} é conhecido como *buckminsterfullerene* (ou, abreviadamente, *buckyball* = *buckybola*), em homenagem a R. Buckminster Fuller, que inventou o domo geodésico; cada molécula de C_{60} é simplesmente uma réplica, em escala molecular, desse tipo de domo. O termo *fullereno* é usado para identificar a classe dos materiais compostos por esse tipo de molécula.³

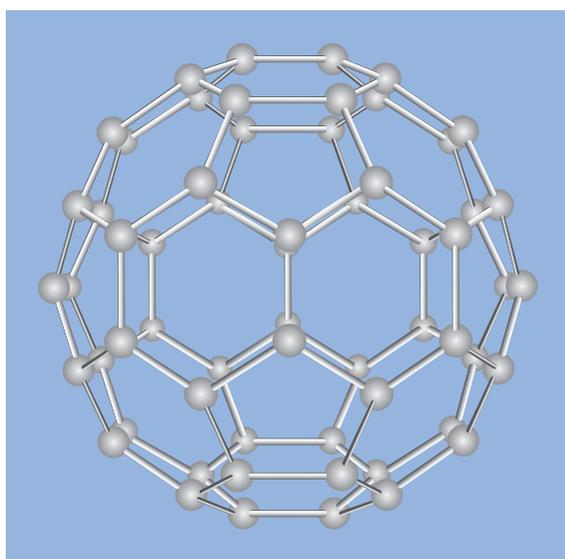


Figura 13.7 Estrutura de uma molécula de fullereno C_{60} (esquemática).

²Como ocorre com a grafita, elétrons não localizados estão associados a essas ligações sp^2 ; essas ligações estão confinadas ao interior da molécula.

³Existem moléculas de fullereno além das C_{60} (por exemplo, C_{50} , C_{70} , C_{76} , C_{84}) que também formam aglomerados ocos em forma de esfera. Cada um desses aglomerados é composto por doze pentágonos, enquanto o número de hexágonos é variável.

Tabela 13.4

Propriedades de Nanomateriais à Base de Carbono

Propriedade	Material		
	C_{60} (Fullerita)	Nanotubos de Carbono (Parede Única)	Grafeno (No Plano)
Massa Específica (g/cm ³)	1,69	1,33–1,40	—
Módulo de Elasticidade (GPa)	—	1000	1000
Resistência Mecânica (MPa)	—	13.000–53.000	130.000
Condutividade Térmica (W/m·K)	0,4	~2000	3000–5000
Coefficiente, Expansão Térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	—	—	~-6
Resistividade Elétrica (Ω·m)	10 ¹⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸

No estado sólido, as unidades C_{60} formam uma estrutura cristalina e se compactam segundo uma matriz cúbica centrada nas faces. Esse material é chamado *fullerita*, e a Tabela 13.4 lista algumas de suas propriedades.

Uma variedade de compostos do tipo fullerenos foi desenvolvida, os quais possuem características químicas, físicas e biológicas não usuais, e que estão sendo usados, ou possuem o potencial para serem usados, em uma gama de novas aplicações. Alguns desses compostos envolvem átomos ou grupos de átomos que estão encapsulados no interior da gaiola de átomos de carbono (e são denominados fullerenos endoédricos). Nos outros compostos, os átomos, íons ou aglomerados de átomos estão fixados pelo lado exterior da casca de fullerenos (fullerenos exoédricos).

O uso e as aplicações potenciais dos fullerenos incluem antioxidantes em produtos de higiene pessoal, biofarmacêuticos, catalisadores, células solares orgânicas, baterias de vida longa, supercondutores para altas temperaturas, e ímãs moleculares.

Nanotubos de Carbono

Outra forma molecular do carbono foi descoberta recentemente, com algumas propriedades únicas e tecnologicamente promissoras. Sua estrutura consiste em uma única lâmina de grafita (isto é, grafeno), enrolada na forma de um tubo, e que está representada esquematicamente na Figura 13.8; o termo *nanotubo de carbono com parede única* (abreviado do inglês como SWCNT = *single-walled carbon nanotube*) é usado para definir essa estrutura. Cada nanotubo é uma única molécula composta por milhões de átomos; o comprimento dessa molécula é muito maior (da ordem de milhares de vezes maior) que seu diâmetro. Também existem nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNT = *multiple-walled carbon nanotubes*), que são compostos por cilindros concêntricos.

Os nanotubos são extremamente resistentes e rígidos, além de serem relativamente dúcteis. Para os nanotubos com parede única, os limites de resistência à tração medidos variam entre 13 e 53 GPa (aproximadamente uma ordem de grandeza acima dos limites das fibras de carbono, quais sejam, entre 2 e 6 GPa); esse é um dos materiais mais resistentes conhecidos. Os valores para o módulo de elasticidade são da ordem de um terapascal [TPa (1 TPa = 10³ GPa)], com deformações na fratura entre aproximadamente 5% e 20%. Adicionalmente, os nanotubos apresentam massas específicas relativamente baixas. Várias propriedades de nanotubos com parede única estão apresentadas na Tabela 13.4.

Com base na sua resistência mecânica extraordinariamente alta, os nanotubos de carbono têm potencial para serem usados em aplicações estruturais. A maioria das aplicações atuais, no entanto, está limitada ao uso de nanotubos no estado bruto — conjuntos desorganizados de segmentos de tubos. Dessa forma, os materiais compostos por nanotubos no estado bruto muito provavelmente jamais atingirão resistências comparáveis às dos tubos individuais. Os nanotubos em estado bruto estão sendo utilizados atualmente como reforços em nanocompósitos com matriz polimérica (Seção 16.16) para melhorar não apenas a resistência mecânica, mas também as propriedades térmicas e elétricas.

Os nanotubos de carbono também apresentam características elétricas únicas e são sensíveis à estrutura. Dependendo da orientação das unidades hexagonais no plano do grafeno (isto é, na parede do tubo) em relação ao eixo do tubo, o nanotubo pode comportar-se eletricamente tanto como um metal quanto como um semiconductor. Como um metal, eles têm potencial para serem usados como fiação em circuitos de pequena escala. No estado semiconductor, eles podem ser usados para transistores e diodos. Além disso, os nanotubos são excelentes emissores de campo elétrico. Nessa condição, eles podem ser usados em monitores de tela plana (por exemplo, em telas de televisão e monitores de computador).

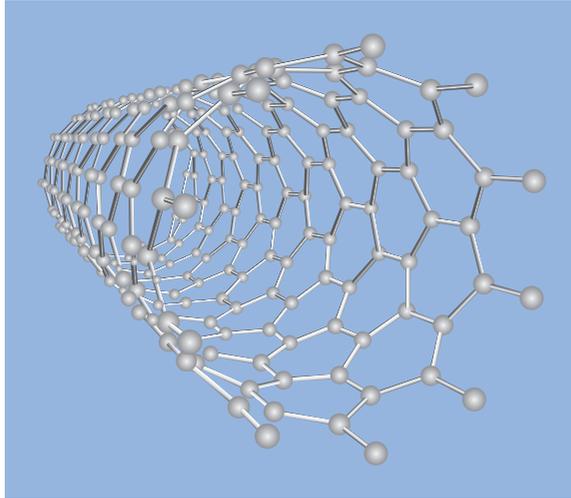


Figura 13.8 Estrutura de um nanotubo de carbono com parede única (esquemática).

Outras aplicações potenciais são várias e numerosas, e incluem as seguintes:

- Células solares mais eficientes
- Capacitores melhores para substituir as baterias
- Aplicações envolvendo a remoção de calor
- Tratamentos de câncer (para alvejar e destruir células cancerosas)
- Aplicações como biomateriais (por exemplo, pele artificial, monitoramento e avaliação de tecidos engenheirados)
- Armadura para o corpo
- Estações municipais de tratamento de água (para uma remoção mais eficiente de poluentes e contaminantes)

Grafeno

O grafeno, o membro mais novo dos nanocarbonos, consiste em uma única camada atômica de grafita, composta por átomos de carbono hexagonalmente ligados por ligações sp^2 (Figura 13.9). Essas ligações são extremamente resistentes, e ainda assim flexíveis, o que permite que as lâminas se dobrem. O primeiro material à base de grafeno foi produzido pelo desfolhamento de uma peça de grafita, camada por camada, usando uma fita adesiva plástica até que restasse uma única camada de carbono.⁴ Embora o grafeno puro ainda seja produzido usando essa técnica (que é muito cara), foram desenvolvidos outros processos que produzem grafeno de alta qualidade a custos muito menores.

Dois características do grafeno o tornam um material excepcional. Em primeiro lugar, a ordem perfeita que é encontrada nas suas lâminas — não existem defeitos, tais como lacunas; além disso,

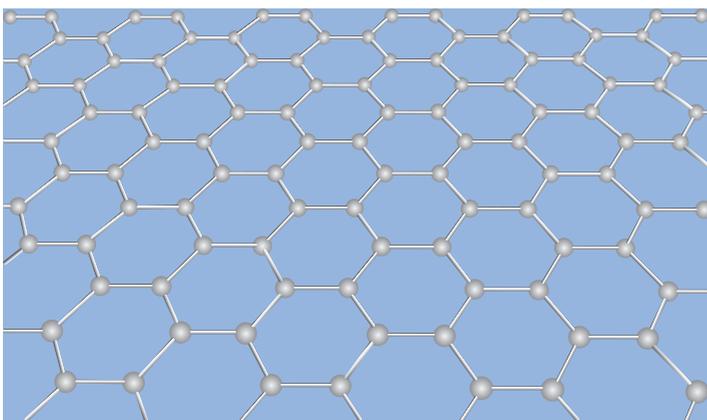


Figura 13.9 Estrutura de uma camada de grafeno (esquemática).

⁴Esse processo é conhecido como *esfoliação micromecânica*, ou o *método da fita adesiva*.

essas lâminas são extremamente puras — estão presentes apenas átomos de carbono. A segunda característica está relacionada com a natureza dos elétrons não ligados: a uma temperatura ambiente, eles se movem muito mais rapidamente do que os elétrons de condução nos metais e materiais semicondutores ordinários.⁵

Em termos de suas propriedades (algumas das quais estão listadas na Tabela 13.4), o grafeno poderia ser chamado de “material definitivo”. Ele é o material mais resistente conhecido (~130 GPa), o melhor condutor térmico (~5000 W/m·K), e possui a mais baixa resistividade elétrica ($10^{-8} \Omega \cdot m$) — ou seja, é o melhor condutor elétrico. Adicionalmente, ele é transparente, quimicamente inerte, e possui um módulo de elasticidade comparável ao de outros nanocarbonos (~1TPa).

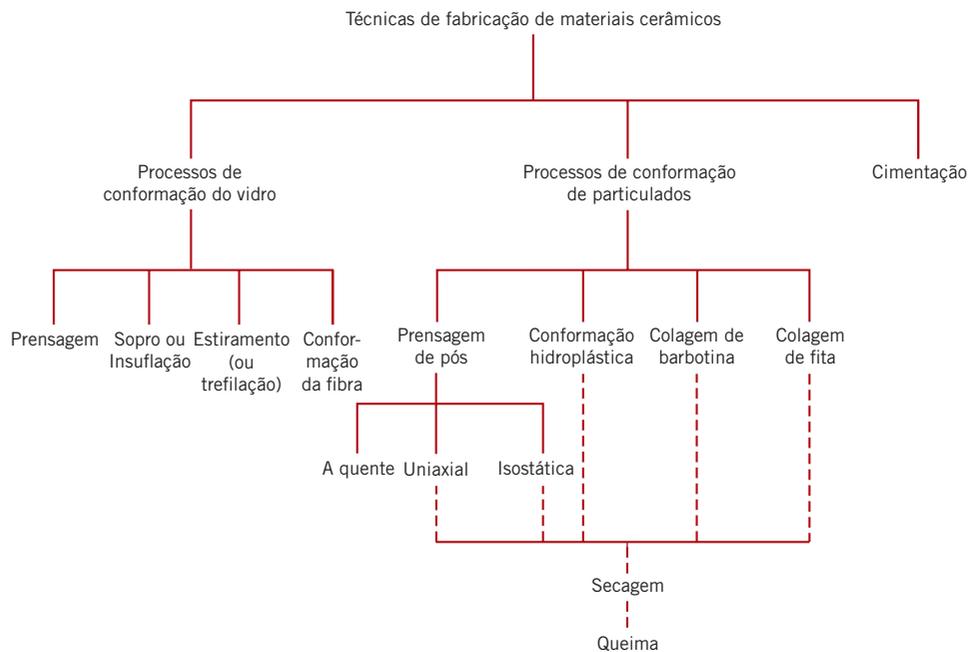
Dado esse conjunto de propriedades, o potencial tecnológico para o grafeno é enorme, e espera-se que ele revolucione muitas indústrias, incluindo as indústrias eletrônica, de energia, transportes, medicina/biotecnologia, e aeronáutica. Contudo, antes de essa revolução poder ter seu início, devem ser concebidos métodos econômicos e confiáveis para a produção, em massa, do grafeno.

A seguir é apresentada uma lista reduzida dessas aplicações potenciais para o grafeno: eletrônicos — telas sensíveis ao toque (*touch-screen*), tinta condutora para impressão eletrônica, condutores transparentes, transistores, dissipadores de calor; energia — células solares poliméricas, catalisadores em células de combustível, eletrodos de baterias, supercapacitores; medicina/biotecnologia — músculos artificiais, biossensores para enzimas e DNA, imagens fotográficas; aeronáutica — sensores químicos (para explosivos) e nanocompósitos para componentes estruturais de aeronaves (Seção 16.16).

Fabricação e Processamento das Cerâmicas

Uma das principais preocupações na aplicação dos materiais cerâmicos é o método de fabricação. Muitas das operações de conformação de metais discutidas no Capítulo 11 dependem de processos de fundição e/ou de técnicas que envolvem alguma forma de deformação plástica. Uma vez que os materiais cerâmicos apresentam temperaturas de fusão relativamente elevadas, sua fundição é normalmente impraticável. Além disso, na maioria dos casos, a fragilidade desses materiais impede sua deformação. Algumas peças cerâmicas são conformadas a partir de pós (ou de aglomerados de partículas), e devem, posteriormente, ser secas e queimadas. Os vidros são conformados em temperaturas elevadas a partir de uma massa fluida que se torna muito viscosa com o resfriamento. Os cimentos são conformados pela colocação de uma pasta fluida em moldes, nos quais eles endurecem e assumem uma pega permanente em virtude de reações químicas. Um esquema taxonômico para os vários tipos de técnicas de conformação das cerâmicas está mostrado na Figura 13.10.

Figura 13.10 Esquema de classificação para as técnicas de conformação de cerâmicas discutidas neste capítulo.



⁵Esse fenômeno é chamado de *condução balística*.

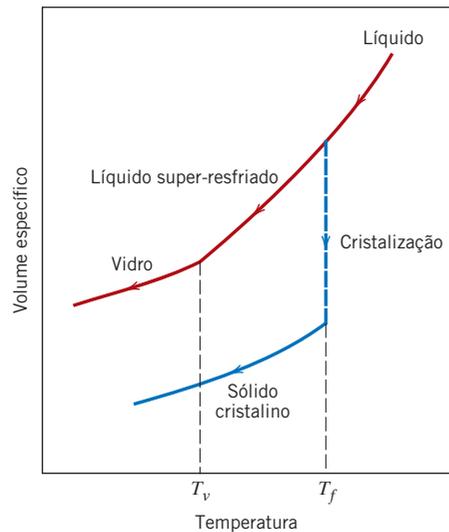


Figura 13.11 Contraste do comportamento do volume específico em função da temperatura exibido pelos materiais cristalinos e não cristalinos. Os materiais cristalinos solidificam-se na temperatura de fusão T_f . Uma característica do estado não cristalino é a temperatura de transição vítrea T_v .

13.10 FABRICAÇÃO E PROCESSAMENTO DOS VIDROS E DOS VITROCERÂMICOS

Propriedades dos Vidros

Antes de discutirmos as técnicas específicas para a conformação dos vidros, algumas das propriedades dos materiais vítreos que são sensíveis a alterações de temperatura devem ser apresentadas. Os materiais vítreos, ou não cristalinos, não se solidificam da mesma forma que os materiais cristalinos. No resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso; não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre com os materiais cristalinos. De fato, uma das diferenças entre os materiais cristalinos e os não cristalinos está na dependência do volume específico (ou volume por unidade de massa, que é o inverso da massa específica) em relação à temperatura, como ilustrado na Figura 13.11. Para os materiais cristalinos, existe uma redução descontínua do volume na temperatura de fusão T_f . Entretanto, nos materiais vítreos, o volume diminui continuamente com a redução na temperatura; uma ligeira diminuição na inclinação da curva ocorre no ponto em que é chamado de **temperatura de transição vítrea**, T_v , ou temperatura *fictícia*. Abaixo dessa temperatura, o material é considerado um vidro; acima dessa temperatura, o material é primeiro um líquido super-resfriado e, finalmente, um líquido.

As características viscosidade-temperatura do vidro também são importantes para as operações de conformação. A Figura 13.12 traça o logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida, com alto teor de sílica, borossilicato e sodocálcico. Sobre a escala da viscosidade, estão identificados vários pontos específicos importantes na fabricação e no processamento dos vidros:

temperatura de transição vítrea

ponto de fusão

ponto de trabalho

ponto de amolecimento

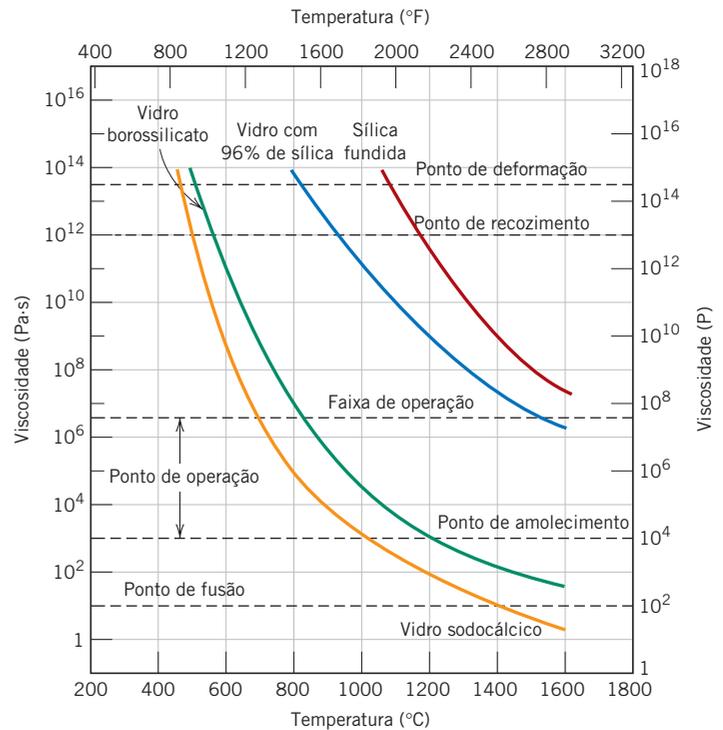
ponto de recozimento

ponto de deformação

1. O **ponto de fusão** corresponde à temperatura na qual a viscosidade é de $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (100 P); o vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido.
2. O **ponto de trabalho** representa a temperatura na qual a viscosidade é de $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10^4 P); o vidro é deformado facilmente nessa viscosidade.
3. O **ponto de amolecimento** — a temperatura na qual a viscosidade é de $4 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($4 \times 10^7 \text{ P}$) — é a temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem que ocorram alterações significativas nas suas dimensões.
4. O **ponto de recozimento** é a temperatura indicada para uma viscosidade de $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10^{13} P); nessa temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, e quaisquer tensões residuais podem ser removidas em um intervalo de aproximadamente 15 minutos.
5. O **ponto de deformação** corresponde à temperatura na qual a viscosidade se torna $3 \times 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($3 \times 10^{14} \text{ P}$); para temperaturas abaixo do ponto de deformação, haverá fratura antes do início da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea será superior ao ponto de deformação.

Figura 13.12 Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para um vidro de sílica fundida e três vidros à base de sílica.

(De E. B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol. 6, Academic Press, Nova York, 1968, p. 262.)



A maioria das operações de conformação dos vidros é conduzida na faixa de trabalho — entre as temperaturas de trabalho e de amolecimento.

Obviamente, a temperatura na qual cada um desses pontos ocorre depende da composição do vidro. Por exemplo, a partir da Figura 13.12, os pontos de amolecimento para os vidros sodocálcicos e com 96% de sílica são de aproximadamente 700°C e 1550°C (1300°F e 2825°F), respectivamente. Isto é, as operações de conformação podem ser realizadas em temperaturas significativamente mais baixas para os vidros sodocálcicos. A capacidade de conformação de um vidro é especificada, em grande parte, por sua composição.

Conformação do Vidro

O vidro é produzido pelo aquecimento das matérias-primas até uma temperatura elevada, acima da qual ocorre a fusão. A maioria dos vidros comerciais é da variedade sodocálcica; a sílica é suprida geralmente como areia de quartzo comum, enquanto o Na₂O e o CaO são adicionados como soda barrilha (Na₂CO₃) e calcário (CaCO₃). Para a maioria das aplicações, especialmente quando a transparência óptica é importante, é essencial que o vidro produzido seja homogêneo e esteja livre de poros. A homogeneidade é obtida pela fusão e mistura completa das matérias-primas. A porosidade resulta de pequenas bolhas de gás que são produzidas; elas devem ser absorvidas no material fundido ou devem ser eliminadas de alguma outra maneira, o que requer um ajuste apropriado da viscosidade do material fundido.

Cinco métodos de conformação diferentes são empregados para fabricar os produtos à base de vidro: prensagem, sopro, estiramento e conformação de chapas e fibras. A prensagem é usada na fabricação de peças com paredes relativamente grossas, tais como pratos e louças. A peça de vidro é conformada pela aplicação de pressão em um molde de ferro fundido revestido com grafita que apresenta a forma desejada; o molde é normalmente aquecido para assegurar uma superfície uniforme.

Embora alguns processos de sopro de vidros sejam feitos manualmente, especialmente para objetos de arte, o processo foi completamente automatizado para a produção de jarras, garrafas e bulbos de lâmpadas de vidro. As várias etapas envolvidas nessa técnica estão ilustradas na Figura 13.13. A partir de um tarugo de vidro, um *parison*, ou forma temporária, é conformado por prensagem mecânica em um molde. Essa peça é inserida em um molde de acabamento ou de sopro e é forçada a se conformar aos contornos do molde pela pressão criada por uma injeção de ar.

O estiramento é usado para conformar longas peças de vidro, tais como chapas, barras, tubos e fibras, que têm uma seção transversal constante.

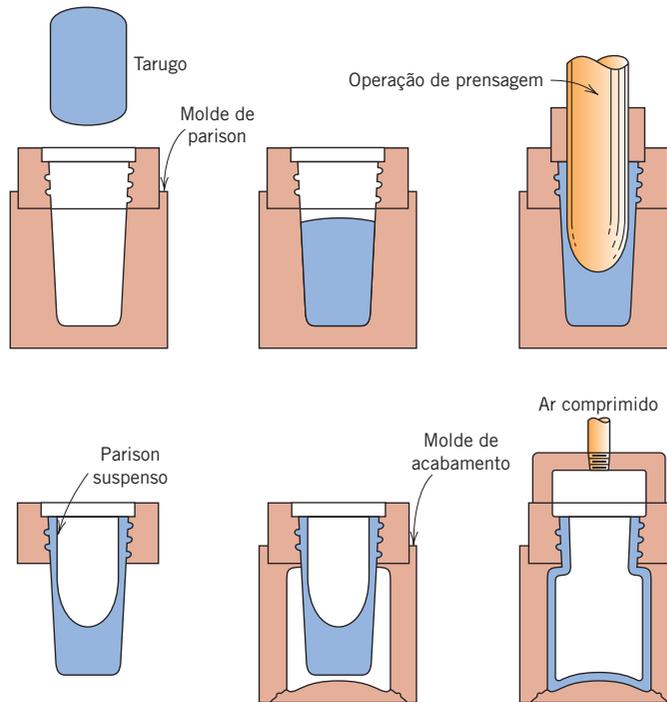


Figura 13.13 Técnica de prensagem e sopro para a produção de uma garrafa de vidro. (Adaptada de C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Reproduzida com permissão da Pitman Publishing Ltd., Londres.)

Até o final da década de 1950, chapas (ou placas) de vidro eram produzidas por fundição (ou estiramento) do vidro na forma de uma placa; a seguir, ambas as faces eram esmerilhadas para torná-las planas e paralelas, e, finalmente, as faces eram polidas para tornar a chapa transparente — um processo que era relativamente caro. Um processo de flutuação mais econômico foi patenteado em 1959 na Inglaterra. Nessa técnica (representada esquematicamente na Figura 13.14), o vidro fundido passa (sobre rolos) de um forno para um segundo forno onde fica sobre um banho de estanho líquido. Dessa forma, conforme essa tira de vidro contínua “flutua” sobre a superfície do estanho fundido, as forças gravitacional e de tensão superficial fazem com que as faces fiquem perfeitamente planas e paralelas, e a chapa resultante tem uma espessura uniforme. Além disso, as faces da chapa adquirem um acabamento brilhante, “polido com fogo”, em uma região do forno. A chapa passa, a seguir, para o interior de um forno de recozimento, e é finalmente cortada em seções (Figura 13.14). Obviamente, o sucesso dessa operação requer um rígido controle tanto da temperatura quanto da composição química da atmosfera gasosa.

Algumas fibras de vidro contínuas são conformadas por meio de uma operação de estiramento bastante sofisticada. O vidro fundido é colocado em uma câmara de aquecimento de platina. As fibras são conformadas pelo estiramento do vidro fundido por muitos pequenos orifícios na base da câmara. A viscosidade do vidro, que é crítica, é controlada pelas temperaturas da câmara e dos orifícios.

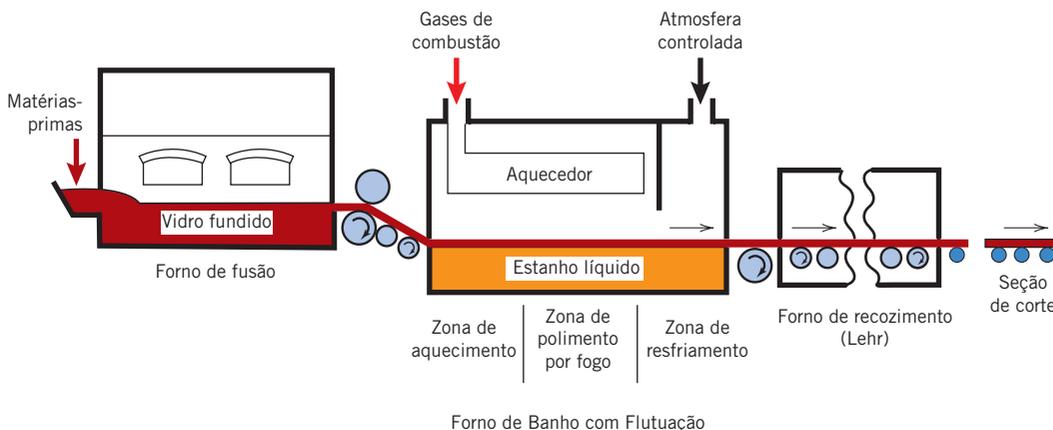


Figura 13.14 Diagrama esquemático mostrando o processo de flutuação para a fabricação de chapas de vidro. (Cortesia da Pilkington Group Limited.)

Tratamento Térmico dos Vidros

Recozimento

Quando um material cerâmico é resfriado desde uma temperatura elevada, tensões internas, chamadas tensões térmicas, podem ser introduzidas como resultado da diferença na taxa de resfriamento e na contração térmica entre as regiões na superfície e no interior. Essas tensões térmicas são importantes nas cerâmicas frágeis, especialmente nos vidros, uma vez que elas podem enfraquecer o material ou, em casos extremos, levar à fratura, por um fenômeno denominado **choque térmico** (veja a Seção 19.5). Normalmente, são feitas tentativas para evitar as tensões térmicas, o que pode ser conseguido por meio do resfriamento da peça segundo uma taxa suficientemente lenta. No entanto, uma vez que tais tensões tenham sido introduzidas, sua eliminação, ou pelo menos uma redução em sua magnitude, é possível por um tratamento térmico de recozimento, em que a peça de vidro é aquecida até o ponto de recozimento e, então, resfriada lentamente até a temperatura ambiente.

choque térmico

Têmpera do Vidro

A resistência de uma peça de vidro pode ser melhorada pela indução intencional de tensões residuais compressivas na superfície da peça. Isso pode ser conseguido por um tratamento térmico chamado **têmpera térmica**. Nessa técnica, a peça de vidro é aquecida até uma temperatura acima da região de transição vítrea, porém abaixo do ponto de amolecimento. Ela é então resfriada até a temperatura ambiente em meio a um jato de ar ou, em alguns casos, em um banho de óleo. As tensões residuais surgem das diferenças nas taxas de resfriamento entre as regiões da superfície e do interior. Inicialmente, a superfície se resfria mais rapidamente e, uma vez que tenha resfriado até uma temperatura abaixo do ponto de deformação, ela se torna rígida. Nesse momento, o interior, que se resfriou mais lentamente, está em uma temperatura mais elevada (acima do ponto de deformação) e, portanto, ainda é plástico. Com a continuação do resfriamento, o interior tenta se contrair em maior grau do que o agora rígido exterior permite. Dessa forma, o interior tende a puxar o exterior para dentro, ou a impor tensões radiais voltadas para dentro. Como consequência, após a peça de vidro ter resfriado até a temperatura ambiente, ela contém tensões de compressão em sua superfície, com tensões de tração nas regiões interiores. A distribuição de tensões à temperatura ambiente ao longo de uma seção transversal de uma placa de vidro está representada esquematicamente na Figura 13.15.

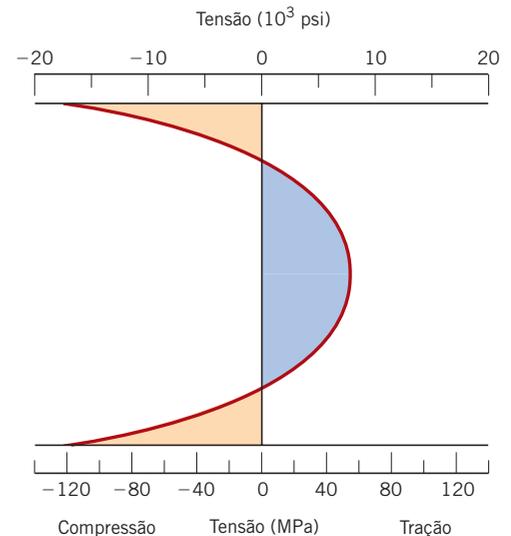
têmpera térmica

A falha de materiais cerâmicos resulta quase sempre de uma trinca que se inicia na superfície por causa da aplicação de uma tensão de tração. Para causar a fratura de uma peça de vidro temperado, a magnitude de uma tensão de tração aplicada externamente deve ser alta o suficiente para, em primeiro lugar, superar a tensão residual de compressão na superfície e, adicionalmente, para tensionar a superfície em tração o suficiente para iniciar uma trinca, a qual poderá então se propagar. Em um vidro que não tenha sido temperado, uma trinca será introduzida sob um nível de tensão externa mais baixo e, conseqüentemente, a resistência à fratura será menor.

O vidro temperado é usado para aplicações em que uma alta resistência é importante; essas aplicações incluem portas com grandes dimensões e lentes de óculos.

Figura 13.15 Distribuição de tensões residuais à temperatura ambiente ao longo da seção transversal de uma chapa de vidro temperado.

(De W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição. Copyright © 1976, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



Verificação de Conceitos 13.4 Como a espessura de uma peça de vidro afeta a magnitude das tensões térmicas que podem ser introduzidas? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Fabricação e Tratamento Térmico de Vitrocerâmicos

O primeiro estágio na fabricação de um produto vitrocerâmico é sua conformação na forma desejada, como é feito com o vidro. As técnicas de conformação empregadas são as mesmas usadas para as peças de vidro, como descritas anteriormente (por exemplo, prensagem e estiramento). A conversão do vidro em um vitrocerâmico (isto é, a cristalização, Seção 13.3) é obtida por tratamentos térmicos apropriados. Um desses conjuntos de tratamentos térmicos para um vitrocerâmico de $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ está detalhado no gráfico da temperatura em função do tempo mostrado na Figura 13.16. Após as operações de fusão e conformação, a nucleação e o crescimento das partículas da fase cristalina são conduzidos isotermicamente em duas temperaturas diferentes.

13.11 FABRICAÇÃO E PROCESSAMENTO DOS PRODUTOS À BASE DE ARGILA

Como foi observado na Seção 13.4, essa classe de materiais inclui os produtos estruturais à base de argila e as louças brancas. Além da argila, muitos desses produtos também contêm outras matérias-primas. Depois de terem sido conformadas, na maioria dos casos, as peças devem ser submetidas a operações de secagem e de queima; cada uma das matérias-primas influencia as mudanças que ocorrem durante esses processos e as características da peça acabada.

As Características das Argilas

Os minerais argilosos desempenham dois papéis muito importantes nos corpos cerâmicos. Em primeiro lugar, quando se adiciona água, eles se tornam muito plásticos, uma condição denominada *hidroplasticidade*. Essa propriedade é muito importante durante as operações de conformação, como será discutido em breve. Além disso, a argila se funde ou derrete ao longo de uma faixa de temperaturas; dessa forma, uma peça cerâmica densa e resistente pode ser produzida durante a queima, sem que ocorra fusão completa, de modo que a forma desejada é mantida. Essa faixa de temperaturas de fusão depende da composição da argila.

As argilas são aluminossilicatos compostos por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), que contêm água quimicamente ligada. Elas possuem uma ampla faixa de características físicas, composições químicas e estruturas; as impurezas mais comuns incluem compostos (geralmente óxidos) de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro, e ainda alguma matéria orgânica. As estruturas cristalinas dos minerais à base de argila são relativamente complicadas; entretanto, uma característica que prevalece é uma estrutura em camadas. Os minerais argilosos de interesse mais comuns apresentam o que é conhecido como estrutura da caolinita. A argila caolinita [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$] tem a estrutura cristalina mostrada na Figura 12.14. Quando água é adicionada, as moléculas de água posicionam-se entre essas lâminas em

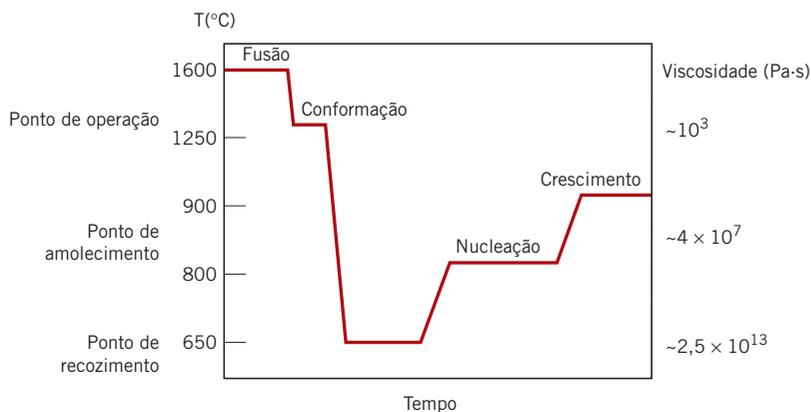


Figura 13.16 Ciclo de processamento tempo versus temperatura típico para um vitrocerâmico. (Adaptada de Y. M. Chiang, D. P. Birnie, III, e W. D. Kingery, *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*. Copyright © 1997, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

camadas e formam uma película fina ao redor das partículas de argila. As partículas ficam, dessa forma, livres para se moverem umas sobre as outras, o que é responsável pela plasticidade resultante da mistura água-argila.

Composições dos Produtos à Base de Argila

Além da argila, muitos desses produtos (em particular as louças brancas) também contêm alguns componentes sem plasticidade; os minerais não argilosos incluem o sílex, ou quartzo finamente moído, e um fundente, como o feldspato.⁶ O quartzo é usado principalmente como material de enchimento, pois é barato, relativamente duro e quimicamente não reativo. Ele apresenta pouca alteração durante um tratamento térmico à temperatura elevada, pois tem temperatura de fusão bem mais alta que a temperatura normal de queima; quando fundido, no entanto, o quartzo tem a capacidade de formar um vidro.

Quando misturado com argila, um fundente forma um vidro com ponto de fusão relativamente baixo. Os feldspatos são alguns dos agentes fundentes mais comuns; eles são um grupo de aluminossilicatos contendo os íons K^+ , Na^+ e Ca^{2+} .

Como seria esperado, as mudanças que ocorrem durante os processos de secagem e de queima, e também as características da peça acabada, são influenciadas pelas proporções desses três constituintes: argila, quartzo e fundente. Uma porcelana típica pode conter aproximadamente 50% de argila, 25% de quartzo e 25% de feldspato.

Técnicas de Fabricação

As matérias-primas no estado em que são extraídas têm, em geral, que ser submetidas a uma operação de moagem ou de trituração, na qual o tamanho das partículas é reduzido; esse procedimento é seguido por peneiramento ou classificação granulométrica, com o objetivo de produzir um produto pulverizado com a faixa desejada de tamanho das partículas. Nos sistemas multicomponentes, os pós devem ser completamente misturados com água e, talvez, com outros componentes, para obter características de escoamento compatíveis com a técnica de conformação específica. A peça conformada deve ter resistência mecânica suficiente para permanecer intacta durante as operações de transporte, secagem e queima. Duas técnicas usuais de modelagem são utilizadas para a conformação de composições à base de argila: a **conformação hidroplástica** e a **colagem de barbotinas**.

conformação
hidroplástica

colagem de
barbotinas

Conformação Hidroplástica

Como mencionado anteriormente, os minerais à base de argila, quando misturados com água, tornam-se altamente plásticos e deformáveis, e podem ser moldados sem a formação de trincas; no entanto, eles têm limites de escoamento extremamente baixos. A consistência (razão água-argila) da massa hidroplástica deve produzir um limite de escoamento suficiente para permitir que uma peça conformada mantenha sua forma durante o manuseio e a secagem.

A técnica de conformação hidroplástica mais comum é a extrusão, na qual uma massa cerâmica plástica rígida é forçada pelo orifício de uma matriz que apresenta a geometria de seção transversal desejada; essa técnica é semelhante à extrusão dos metais (Figura 11.9c). Tijolos, tubos, blocos cerâmicos e azulejos são todos, em geral, fabricados usando conformação hidroplástica. Normalmente, a cerâmica plástica é forçada por uma matriz por meio de uma rosca sem fim acionada por um motor e, frequentemente, o ar é removido em uma câmara a vácuo para aumentar a densidade. As colunas ocas no interior de uma peça extrudada (por exemplo, no tijolo de construção) são formadas por pinos removíveis colocados dentro do molde.

Colagem de Barbotinas

Outro processo de conformação usado para composições à base de argila é a colagem de barbotinas. Nesse processo, utiliza-se uma suspensão de argila e/ou de outros materiais não plastificáveis em água (denominada barbotina). Quando vertida em um molde poroso (feito em geral de gesso), a água da barbotina é absorvida pelo molde, deixando uma camada sólida sobre a parede do molde, cuja espessura dependerá do tempo. Esse processo pode prosseguir até que toda a cavidade do molde fique sólida (*colagem sólida*), como demonstrado na Figura 13.17a. Ou o processo pode ser interrompido quando a parede da casca sólida atingir a espessura desejada, pela inversão do molde e o derramamento do excesso de suspensão; esse processo é denominado *colagem com drenagem* (Figura 13.17b). Conforme a peça fundida seca e se contrai, ela se separa (ou se libera) da parede do molde; nesse momento, o molde pode ser desmontado e a peça pode ser removida.

⁶Fundente, no contexto dos produtos à base de argila, é uma substância que promove a formação de uma fase vítrea durante o tratamento térmico de queima.

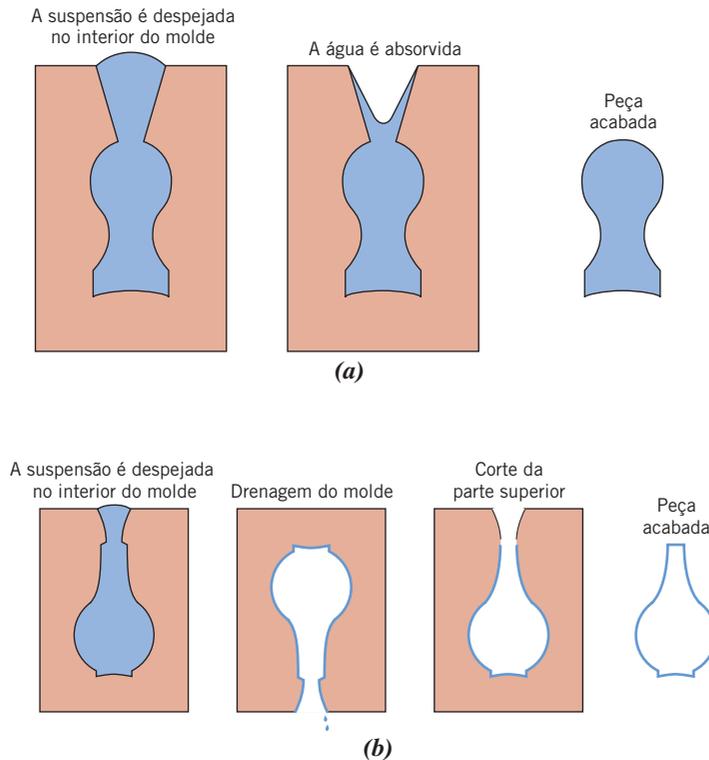


Figura 13.17 Etapas em uma colagem de barbotina (a) sólida e (b) com drenagem, utilizando um molde feito em gesso. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

A natureza da suspensão (barbotina) é extremamente importante; ela deve apresentar massa específica elevada e ainda assim ser muito fluida e capaz de ser vertida. Essas características dependem da razão entre a quantidade de sólidos e de água, assim como de outros agentes que são adicionados. Uma taxa de colagem satisfatória é uma exigência essencial. Além disso, a peça colada deve estar isenta de bolhas e ter baixa contração ao secar, além de resistência relativamente elevada.

As propriedades do próprio molde influenciam a qualidade da colagem. Normalmente, o gesso, que é econômico, relativamente fácil de ser fabricado em formas complexas e é reutilizável, é empregado como o material do molde. A maioria dos moldes são peças múltiplas, que devem ser montadas antes da fundição. Além disso, a porosidade do molde pode ser variada para controlar a taxa de colagem. As formas cerâmicas consideravelmente complexas que podem ser produzidas por colagem de barbotinas incluem as louças sanitárias, objetos de arte e peças especiais para laboratórios científicos, tais como tubos cerâmicos.

Secagem e Queima

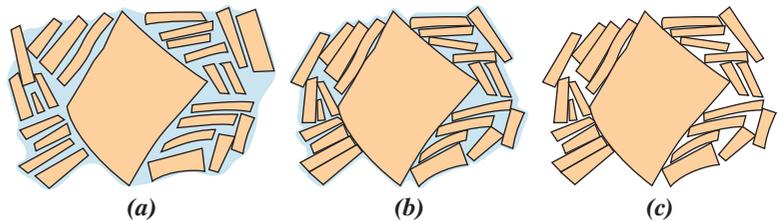
Uma peça cerâmica que tenha sido conformada hidroplasticamente ou por colagem de barbotina retém uma porosidade significativa e tem resistência insuficiente para a maioria das aplicações práticas. Além disso, ela pode conter ainda algum líquido (por exemplo, água), que foi adicionado para auxiliar na operação de conformação. Esse líquido é removido em um processo de secagem; a massa específica e a resistência são aumentadas como resultado de um tratamento térmico à alta temperatura, ou procedimento de queima. Um corpo que tenha sido conformado e seco, mas que não tenha sido queimado, é denominado **verde**. As técnicas de secagem e de queima são críticas, uma vez que durante essa operação podem ser introduzidos defeitos que normalmente tornam a peça imprestável (por exemplo, empenamento, distorção e trincas). Esses defeitos resultam geralmente de tensões que são geradas a partir de uma contração não uniforme.

Secagem

Conforme um corpo cerâmico, à base de argila, seca, ele também apresenta alguma contração. Nos estágios iniciais da secagem, as partículas de argila estão virtualmente envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Na medida em que a secagem progride e a água é removida, a separação entre as partículas diminui, o que se manifesta como contração (Figura 13.18). Durante a secagem, é crítico controlar a taxa de remoção da água. A secagem das regiões internas de

corpo cerâmico verde

Figura 13.18 Vários estágios na remoção da água existente entre as partículas de argila durante um processo de secagem. (a) Corpo molhado. (b) Corpo parcialmente seco. (c) Corpo completamente seco. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



um corpo é realizada pela difusão das moléculas de água para a superfície, onde ocorre sua evaporação. Se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão, a superfície secará (e, conseqüentemente, irá se contrair) mais rapidamente que o interior, com grande probabilidade de formação dos defeitos mencionados anteriormente. A taxa de evaporação na superfície deve ser diminuída para, no máximo, ser igual à taxa de difusão da água; a taxa de evaporação pode ser controlada pela temperatura, pela umidade e pela agitação do ar.

Outros fatores também influenciam a contração. Um desses fatores é a espessura do corpo; a contração não uniforme e a formação de defeitos são mais pronunciadas em peças grossas do que em peças finas. O teor de água no corpo conformado também é crítico: quanto maior o teor de água, mais intensa será a contração. Por conseqüência, normalmente o teor de água é mantido tão baixo quanto possível. O tamanho das partículas de argila também tem influência; a contração aumenta conforme o tamanho das partículas diminui. Para minimizar a contração, o tamanho das partículas pode ser aumentado, ou materiais não plastificáveis com partículas relativamente grandes podem ser adicionados à argila.

A energia de micro-ondas também pode ser empregada para secar as peças cerâmicas. Uma vantagem dessa técnica é que são evitadas as altas temperaturas usadas nos métodos convencionais; as temperaturas de secagem podem ser mantidas abaixo de 50°C (120°F). Isso é importante, uma vez que a temperatura de secagem de alguns materiais sensíveis à temperatura deve ser mantida tão baixa quanto possível.



Verificação de Conceitos 13.5 Peças cerâmicas grossas são mais suscetíveis a trincar durante a secagem do que peças finas. Por que isso ocorre?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Queima

Após a secagem, um corpo é geralmente queimado em uma temperatura entre 900°C e 1400°C (1650°F e 2550°F); a temperatura de queima depende da composição e das propriedades desejadas para a peça acabada. Durante a operação de queima, a densidade é aumentada ainda mais (com uma conseqüente diminuição na porosidade), e a resistência mecânica é melhorada.

Quando materiais à base de argila são aquecidos até temperaturas elevadas, ocorrem algumas reações consideravelmente complexas e intensas. Uma dessas reações é a **vitrificação**, que consiste na formação gradual de um vidro líquido que flui para o interior e preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de queima, assim como da composição do corpo. A temperatura na qual a fase líquida se forma é reduzida pela adição de agentes fundentes, tais como o feldspato. Essa fase fundida escoar ao redor das partículas não fundidas remanescentes e preenche os poros por causa das forças de tensão superficial (ou por ação de capilaridade); uma contração também acompanha esse processo. Com o resfriamento, essa fase fundida forma uma matriz vítrea que resulta em um corpo denso e resistente. Assim, a microestrutura final consiste em uma fase vitrificada, algumas partículas de quartzo não reagidas e alguma porosidade. Na Figura 13.19, que é uma micrografia eletrônica de varredura de uma porcelana cozida, são mostrados esses elementos microestruturais.

O grau de vitrificação controla as propriedades da peça cerâmica à temperatura ambiente; a resistência mecânica, a durabilidade e a massa específica são todas melhoradas conforme a vitrificação aumenta. A temperatura de queima determina a extensão em que a vitrificação ocorre; isto é, a vitrificação aumenta conforme a temperatura de queima aumenta. Os tijolos de construção são queimados normalmente em torno de 900°C (1650°F) e são relativamente porosos. Por outro lado, a queima

vitrificação

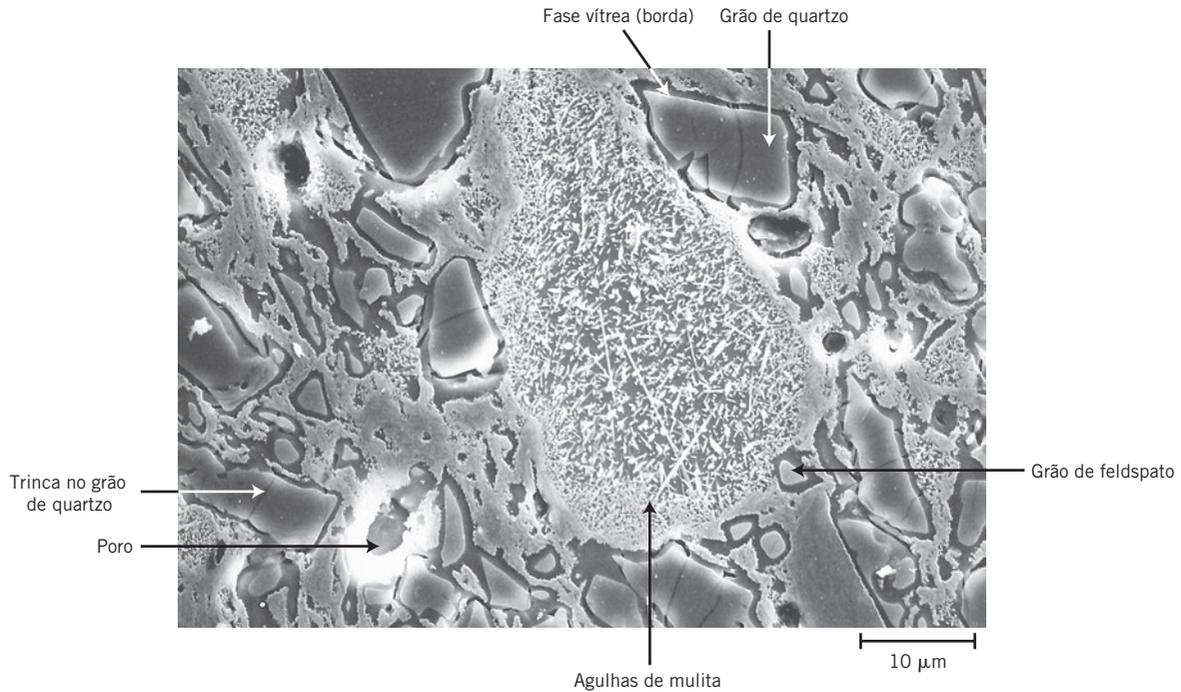


Figura 13.19 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de porcelana cozida (atacada durante 15 s, a 5°C, com solução de HF a 10%). As seguintes características podem ser vistas: grãos de quartzo (grandes partículas escuras), que estão envolvidos por bordas escuras da solução vítrea; regiões de feldspato parcialmente dissolvido (pequenas áreas sem características distintas); agulhas de mulita; e poros (buracos escuros com regiões de borda branca). Além disso, podem-se observar trincas nas partículas de quartzo, que foram formadas durante o resfriamento, como resultado da diferença de contração entre a matriz vítrea e o quartzo. Ampliação de 1500×.

(Cortesia de H. G. Brinkies, Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Austrália.)

de uma porcelana altamente vitrificada, que está no limiar de ser opticamente translúcida, ocorre em temperaturas muito mais elevadas. A vitrificação completa é evitada durante a queima, uma vez que o corpo se torna muito mole e irá colapsar.



Verificação de Conceitos 13.6 Explique por que uma argila, uma vez tendo sido queimada em temperatura elevada, perde sua hidroplasticidade.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

13.12 PRENSAGEM DE PÓS

Várias técnicas de conformação de cerâmicas já foram discutidas em relação à fabricação de produtos de vidro e à base de argila. Outro método importante e comumente considerado que merece uma abordagem sucinta é a prensagem de pós. A *prensagem de pós*, que é o análogo cerâmico à metalurgia do pó, é usada para fabricar composições tanto argilosas quanto não argilosas, incluindo cerâmicas eletrônicas e magnéticas, assim como alguns tijolos refratários. Essencialmente, uma massa pulverizada contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro aglutinante é compactada na forma desejada, pela aplicação de pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizada com o emprego de partículas maiores misturadas com partículas mais finas em proporções apropriadas. Não existe deformação plástica das partículas durante a compactação, como pode ocorrer com os pós metálicos. Uma das funções do aglutinante é a de lubrificar as partículas pulverizadas conforme elas se movem umas em relação às outras durante o processo de compactação.

Existem três procedimentos básicos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente. Em uma prensagem uniaxial, o pó é compactado em uma matriz metálica mediante pressão aplicada em uma única direção. A peça conformada assume a configuração da matriz e do punção pelo qual a pressão é aplicada. Esse método está restrito a formas relativamente simples; entretanto, as taxas de produção são altas e o processo é barato. As etapas envolvidas nessa técnica estão ilustradas na Figura 13.20.

Na prensagem isostática, o material pulverizado está contido em um invólucro de borracha, e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto é, ela apresenta a mesma magnitude em todas as direções). É possível obter formas mais complexas do que aquelas obtidas por prensagem uniaxial; entretanto, a técnica isostática demanda mais tempo e é mais cara.

Tanto para o procedimento uniaxial quanto para o isostático, uma operação de queima é necessária após a operação de prensagem. Durante a queima, a peça conformada contrai-se e apresenta uma redução em sua porosidade, juntamente com uma melhoria em sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem pela coalescência das partículas de pó em uma massa mais densa, em um processo denominado **sinterização**. O mecanismo da sinterização está ilustrado esquematicamente na Figura 13.21. Após a prensagem, muitas das partículas do pó se tocam (Figura 13.21a). Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes; além disso, um contorno de grão se forma em cada pescoço, e cada interstício entre partículas torna-se um poro (Figura 13.21b). À medida que a sinterização avança, os poros tornam-se menores e com forma mais esférica (Figura 13.21c). Uma micrografia eletrônica de varredura de um material à base de alumina sinterizado está mostrada na Figura 13.22. A força motriz para a sinterização é a redução na área superficial total das partículas; as energias de superfície são maiores em magnitude do que as energias dos contornos de grão. A sinterização é conduzida em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, de forma que em geral não existe uma fase líquida presente. O transporte de massa

sinterização

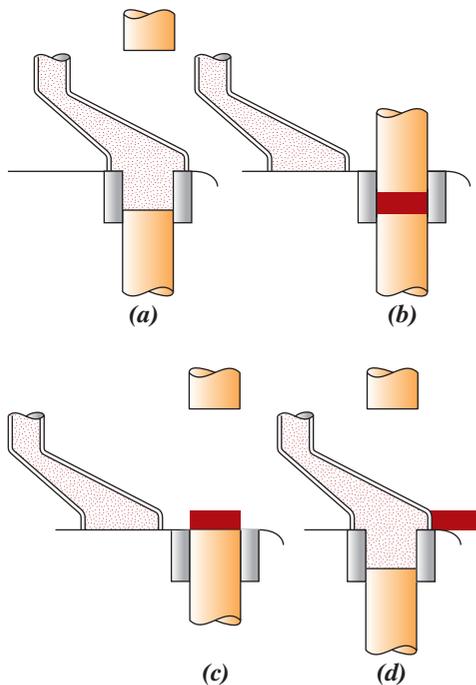


Figura 13.20 Representação esquemática das etapas da prensagem uniaxial de pós. (a) A cavidade da matriz é preenchida com o pó. (b) O pó é compactado pela aplicação de pressão pela parte superior da matriz. (c) A peça compactada é ejetada pela ação de elevação do punção inferior. (d) A sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora da matriz, e a etapa de enchimento é repetida.

(De W. D. Kingery, *Ceramic Fabrication Processes*, p. 66. © 1958, Massachusetts Institute of Technology. Com permissão de The MIT Press.)

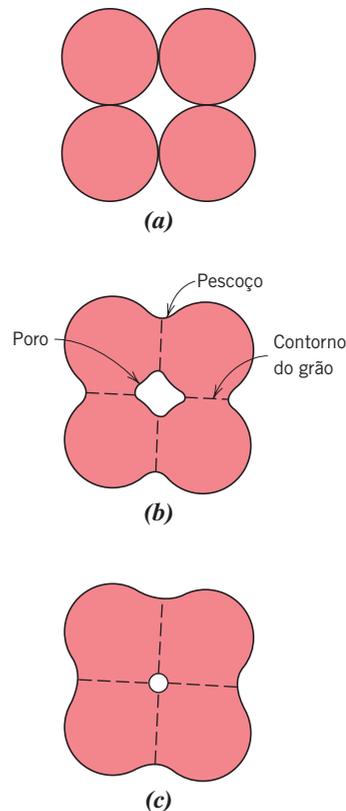


Figura 13.21 Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima para pós compactados. (a) Partículas de pó após a prensagem. (b) Coalescência das partículas e formação de poros conforme a sinterização tem início. (c) À medida que o processo de sinterização avança, os poros mudam de tamanho e forma.

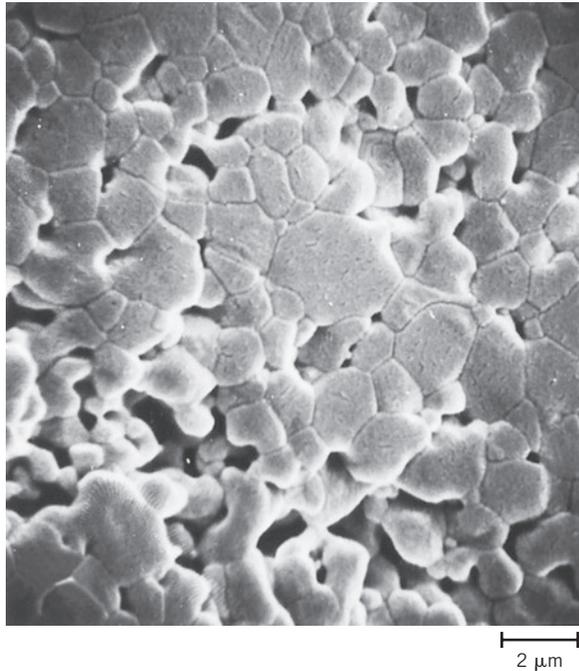


Figura 13.22 Micrografia eletrônica de varredura de pós de óxido de alumínio compactados sinterizado a 1700°C durante seis minutos. Ampliação de 5000×. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição, p. 483. Copyright © 1976, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

necessário para efetuar as mudanças mostradas na Figura 13.21 é obtido por difusão atômica a partir do interior das partículas do material para as regiões do pescoço.

Na prensagem a quente, a prensagem de pós e o tratamento térmico são realizados simultaneamente — o pó é compactado em uma temperatura elevada. O procedimento é empregado para materiais que não formam uma fase líquida, exceto em temperaturas muito elevadas e impraticáveis; além disso, esse processo é utilizado quando são desejadas massas específicas elevadas sem que haja um crescimento apreciável no tamanho do grão. Essa é uma técnica de fabricação de alto custo e que apresenta algumas limitações. Ela é dispendiosa em termos de tempo, uma vez que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo. Além disso, geralmente a fabricação do molde é cara, e ele normalmente tem uma vida útil curta.

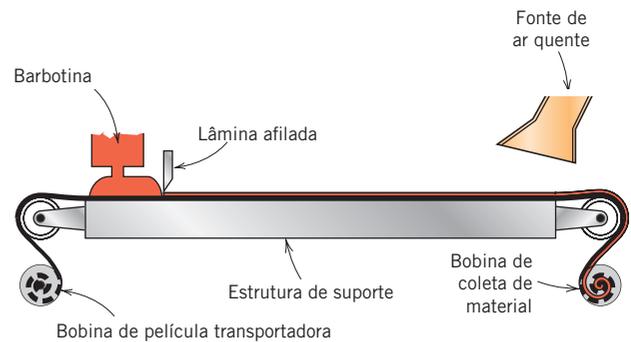
13.13 COLAGEM DE FITA (TAPE CASTING)

A colagem de fita (*tape casting*) é uma técnica importante de fabricação de cerâmicas. Como o nome indica, nessa técnica, chapas finas de uma fita flexível são produzidas por meio de um processo de colagem. Essas chapas são preparadas a partir de suspensões, em muitos aspectos semelhantes às suspensões empregadas no processo de colagem de barbotinas (Seção 13.11). Esse tipo de suspensão consiste em uma suspensão de partículas cerâmicas em um líquido orgânico, que também contém aglutinantes e plastificantes, os quais são incorporados para dar resistência mecânica e flexibilidade à fita fundida. Uma desaeração em vácuo também é necessária para remover quaisquer bolhas de ar ou de vapor de solvente que tenham ficado aprisionadas, e que podem atuar como sítios para a iniciação de trincas na peça acabada. A fita propriamente dita é formada vertendo-se a suspensão sobre uma superfície plana (de aço inoxidável, vidro, uma película polimérica, ou papel); uma lâmina afilada espalha a suspensão na forma de uma fita fina com espessura uniforme, como está mostrado esquematicamente na Figura 13.23. No processo de secagem, os componentes voláteis da suspensão são removidos por evaporação; esse produto verde é uma fita flexível que pode ser cortada, ou na qual podem ser puncionados orifícios antes de uma operação de queima. As espessuras das fitas variam normalmente entre 0,1 mm e 2 mm (0,004 in a 0,08 in). A colagem de fita é amplamente empregada na produção dos substratos cerâmicos usados em circuitos integrados e capacitores multicamadas.

A cimentação também é considerada um processo de fabricação de cerâmicas (Figura 13.10). O cimento, quando misturado com água, forma uma pasta que, após ser moldada na forma desejada, endurece como resultado de reações químicas complexas. Os cimentos e o processo de cimentação foram discutidos sucintamente na Seção 13.7.

Figura 13.23 Diagrama esquemático mostrando o processo de colagem de fita com a utilização de uma lâmina afilada.

(De D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 2ª edição, Marcel Dekker, Inc., NY, 1992. Reimpressa de *Modern Ceramic Engineering*, 2ª edição, p. 472, por cortesia de Marcel Dekker, Inc.)



RESUMO

- Vidros**
- Os familiares vidros são silicatos não cristalinos que contêm outros óxidos. Além da sílica (SiO_2), as duas outras matérias-primas principais de um vidro de cal de soda típico são a soda (Na_2O) e a cal (CaO).
 - As duas principais características dos materiais vítreos são a transparência óptica e a facilidade de fabricação.
- Vitrocerâmicos**
- Os vitrocerâmicos são fabricados inicialmente como vidros e, então, por tratamento térmico, cristalizados para formar materiais policristalinos com grãos finos.
 - Duas propriedades dos vitrocerâmicos que os tornam superiores ao vidro são resistências mecânicas maiores e menores coeficientes de expansão térmica (o que melhora a resistência ao choque térmico).
- Produtos à Base de Argila**
- A argila é o componente principal das louças brancas (por exemplo, potes e louças para mesa) e dos produtos estruturais à base de argila (por exemplo, tijolos de construção e azulejos). Outras matérias-primas (além da argila) podem ser adicionadas, tais como o feldspato e o quartzo; esses componentes influenciam as mudanças que ocorrem durante a queima.
- Refratários**
- Os materiais empregados em temperaturas elevadas e, com frequência, em ambientes reativos são denominados *materiais refratários*.
 - As exigências para essa classe de materiais incluem elevada temperatura de fusão, habilidade em permanecer não reativo e inerte quando exposto a ambientes severos (com frequência em temperaturas elevadas) e capacidade de prover isolamento térmico.
 - Com base na composição e na aplicação, as quatro subdivisões principais dos materiais refratários são a argila refratária (misturas alumina-sílica), sílica (altos teores de sílica), básica (rica em magnésia, MgO) e especial.
- Abrasivos**
- As cerâmicas abrasivas são usadas para cortar, esmerilhar e polir outros materiais mais macios.
 - Esse grupo de materiais deve ser duro e tenaz, além de ser capaz de suportar temperaturas elevadas, resultantes das forças de atrito.
 - Diamante, carbeto de silício, carbeto de tungstênio, coríndon e areia (sílica) são os materiais abrasivos mais comuns.
- Cimentos**
- O cimento portland é produzido pelo aquecimento de uma mistura de argila e minerais contendo cal em um forno rotativo. O “clínquer” resultante é moído em partículas muito finas, às quais é adicionada uma pequena quantidade de gesso.
 - Quando misturados à água, os cimentos inorgânicos formam uma pasta capaz de assumir praticamente qualquer forma desejada.
 - A subsequente pega ou endurecimento do cimento é um resultado de reações químicas que envolvem as partículas de cimento e que ocorrem a uma temperatura ambiente. Para os cimentos hidráulicos, dos quais o cimento portland é o mais comum, a reação química é uma reação de hidratação.
- Carbonos**
- Duas formas alotrópicas do carbono — o diamante e a grafita — possuem conjuntos de propriedades físicas e químicas distintas.
 - O diamante é extremamente duro, quimicamente inerte, possui uma condutividade térmica elevada, uma baixa condutividade elétrica, e é transparente com um alto índice de refração.
 - A grafita é macia e quebradiça (isto é, possui boas propriedades lubrificantes), é opaca, e quimicamente estável em temperaturas elevadas e em atmosferas não oxidantes. Algumas de suas propriedades são altamente isotrópicas, incluindo a condutividade elétrica.

- Uma forma de carbono usada como fibra de reforço também foi discutida. Dois arranjos estruturais de camadas de grafeno podem ser encontrados nas fibras de carbono — grafítico e turbostrático (Figura 13.5). Resistência mecânica e módulo de elasticidade elevados se desenvolvem na direção paralela ao eixo das fibras.

Cerâmicas Avançadas

- Muitas das nossas tecnologias modernas empregam e continuarão a empregar cerâmicas avançadas, em função de suas exclusivas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas, assim como por causa de suas combinações de propriedades.
- Sistemas microeletromecânicos (MEMS) — sistemas inteligentes que consistem em dispositivos mecânicos miniaturizados integrados a elementos elétricos em um substrato (normalmente silício).
- Nanocarbons — materiais à base de carbono e que possuem tamanhos de partícula menores do que aproximadamente 100 nm. Três tipos de nanocarbons que podem existir são os seguintes:
 - Fullerenos (por exemplo, C_{60} , Figura 13.7)
 - Nanotubos de carbono (Figura 13.8)
 - Grafeno (Figura 13.9)
- As aplicações atuais e potenciais para os nanocarbons incluem o seguinte:
 - Fullerenos — supercondutores para altas temperaturas, antioxidantes (produtos de higiene pessoal), células solares orgânicas
 - Nanotubos de carbono — emissores de campos elétricos, tratamentos de câncer, fotovoltaicos (células solares), melhores capacitores (para substituir baterias)
 - Grafeno — transistores, supercapacitores, condutores elétricos transparentes, biossensores

Fabricação e Processamento dos Vidros e dos Vitrocerâmicos

- Uma vez que os vidros são conformados em temperaturas elevadas, o comportamento temperatura-viscosidade é uma importante consideração. Os pontos de fusão, trabalho, amolecimento, recozimento e deformação representam temperaturas que correspondem a valores específicos da viscosidade.
- Entre as técnicas mais comuns para a conformação de vidros estão a prensagem, o sopro (Figura 13.13), o estiramento (Figura 13.14) e a conformação de fibras.
- Quando as peças de vidro são resfriadas, podem-se gerar tensões térmicas internas em razão de diferenças na taxa de resfriamento (e graus de contração térmica) entre as regiões interiores e da superfície.
- Após a fabricação, os vidros podem ser recozidos e/ou temperados para melhorar suas características mecânicas.

Fabricação e Processamento dos Produtos à Base de Argila

- Os minerais à base de argila assumem dois papéis na fabricação de corpos cerâmicos:
 - Quando água é adicionada à argila, ela se torna deformável e suscetível à conformação.
 - Os minerais à base de argila se fundem em uma faixa de temperaturas; dessa forma, durante a queima, uma peça densa e resistente é produzida sem que tenha havido fusão completa.
- Para os produtos à base de argila, duas técnicas de fabricação comuns são a conformação hidrolástica e a colagem de barbotinas.
 - Na conformação hidrolástica, uma massa plástica e deformável é conformada em uma forma desejada forçando-se a massa pelo orifício de uma matriz.
 - Na colagem de barbotinas, uma suspensão (suspensão de argila e outros minerais em água) é vertida no interior de um molde poroso. Conforme a água é absorvida no molde, uma camada sólida se deposita no lado de dentro da parede do molde.
- Após a conformação, um corpo à base de argila deve primeiro ser seco e então queimado em uma temperatura elevada para reduzir a porosidade e aumentar a resistência.

Prensagem de Pós

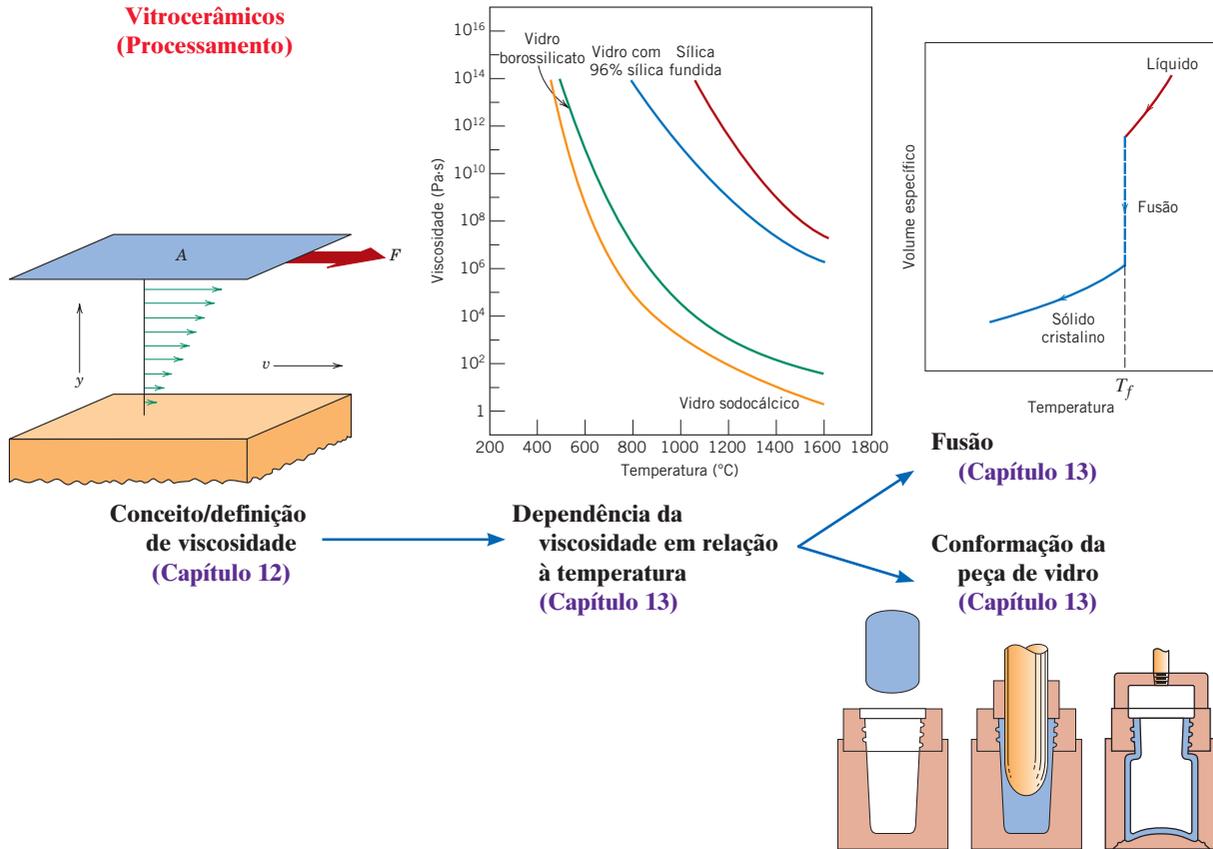
- Algumas peças cerâmicas são conformadas por compactação de pós; são possíveis técnicas de prensagem uniaxial, isostática e a quente.
- O aumento da massa específica das peças prensadas ocorre por um mecanismo de sinterização (Figura 13.21) durante o procedimento de queima a alta temperatura.

Colagem de Fita (Tape Casting)

- Na colagem de fita, uma chapa fina de cerâmica com espessura uniforme é conformada a partir de uma suspensão espalhada sobre uma superfície plana utilizando-se uma lâmina afilada (Figura 13.23). Essa fita é então submetida a operações de secagem e de queima.

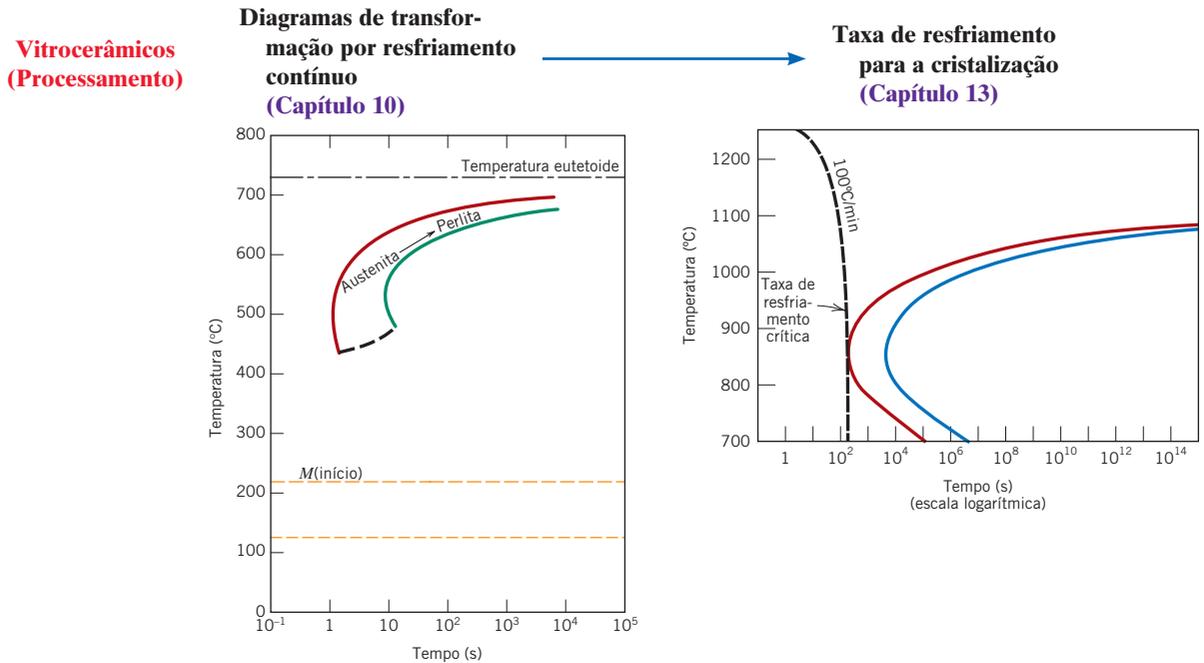
Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Neste capítulo, discutimos a maneira pela qual a viscosidade de um vidro é influenciada tanto pela composição quanto pela temperatura (Figura 13.12). Essa informação é importante, uma vez que a

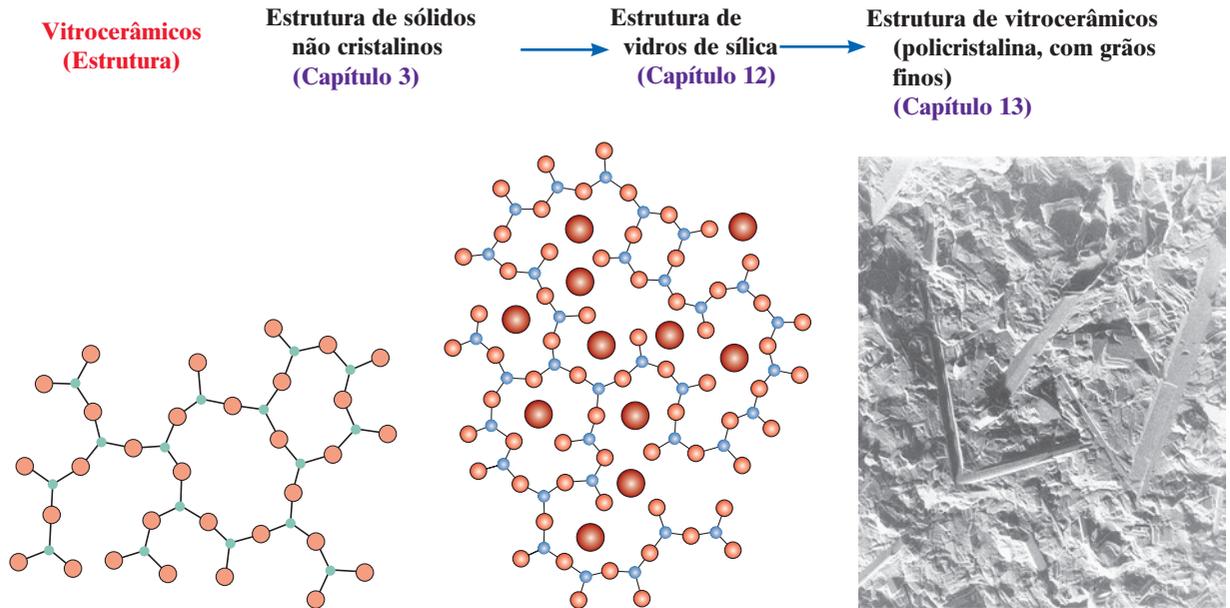


habilidade de um vidro em se fundir e ser conformado é uma função de sua viscosidade. As relações entre esses conceitos, no que se refere ao processamento de um vitrocêramico, são demonstradas no mapa de conceitos acima.

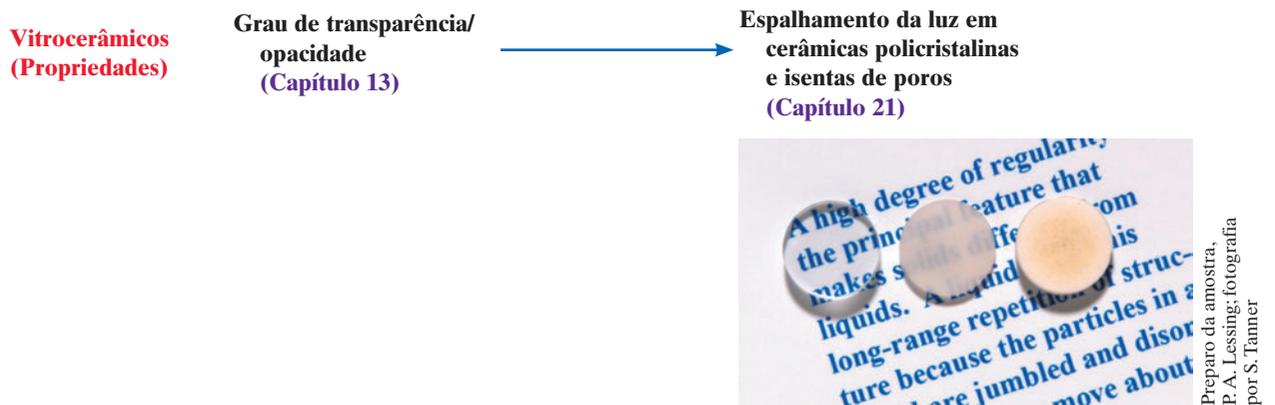
O papel dos diagramas de transformação por resfriamento contínuo no tratamento térmico e no controle da microestrutura (para ligas ferro-carbono) foi apresentado no Capítulo 10. Abordamos, neste capítulo, como esse tipo de diagrama é empregado no projeto de tratamentos térmicos para cristalizar os vitrocêramicos. O seguinte mapa de conceitos representa essa relação para o processamento desses materiais.



Este capítulo também discutiu a transformação estrutural que ocorre durante a cristalização — a partir de uma estrutura vítrea (não cristalina) (Capítulos 3 e 12) até uma estrutura policristalina com grãos finos, como representado pelo seguinte mapa de conceitos:



Também é possível haver mudanças nas propriedades como resultado da cristalização. A peça vitrocerâmica pode permanecer transparente (como o vidro precursor) ou tornar-se opaca, dependendo do tamanho do grão. Os materiais com grãos muito finos são transparentes, como discutido na Seção 21.10. O seguinte mapa de conceitos representa essa relação:



Isso conclui nosso comentário sobre processamento/estrutura/propriedades/desempenho dos vitrocerâmicos. Em sua maior parte, os componentes individuais encontrados nas inter-relações mostradas acima são de natureza conceitual — isto é, eles representam os aspectos científicos (em contraste com os aspectos de engenharia) dos materiais. Também geramos um diagrama com as relações para processamento/estrutura/propriedades/desempenho dos vitrocerâmicos, o qual foi tirado de uma perspectiva da engenharia dos materiais, e que se encontra mostrado na Figura 13.24.

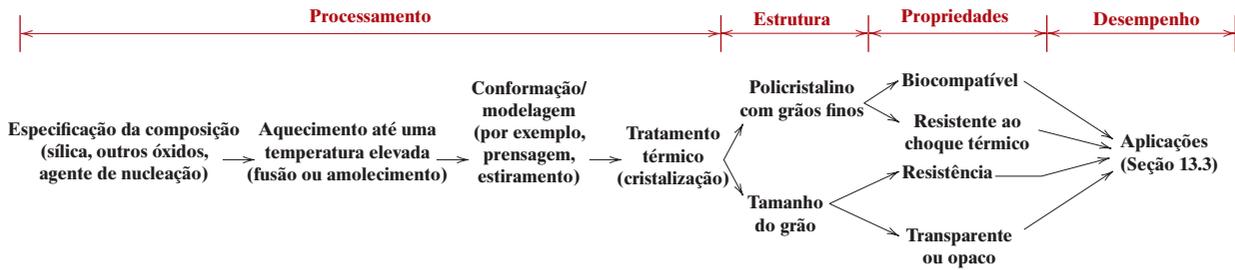


Figura 13.24 Diagrama esquemático que resume os elementos de processamento, estrutura, propriedades e desempenho para os vitrocerâmicos — a partir de uma perspectiva da engenharia dos materiais.

Termos e Conceitos Importantes

abrasivo (cerâmica)	nanocarbono	sinterização
calcinação	ponto de amolecimento (vidro)	sistema microeletromecânico (MEMS)
choque térmico	ponto de deformação (vidro)	têmpera
cimento	ponto de fusão (vidro)	temperatura de transição vítrea
conformação hidrolástica	ponto de recozimento (vidro)	vitrificação
corpo cerâmico verde	ponto de trabalho (vidro)	vitrocerâmico
cristalização (vitrocerâmicos)	produto estrutural à base de argila	
fundição em suspensão	queima	
louça branca	refratário (cerâmica)	

REFERÊNCIAS

- Doremus, R. H., *Glass Science*, 2nd edition, Wiley, New York, 1994.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- Hewlett, P. C., *Lea's Chemistry of Cement & Concrete*, 4th edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 1, 10, 11, and 16.
- Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing*, 2nd edition, Wiley, New York, 1995.
- Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- Schacht, C. A. (Editor), *Refractories Handbook*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- Varshneya, A. K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 1994.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Vidros

Vitrocerâmicos

- 13.1** Cite as duas características desejáveis para os vidros.
- 13.2 (a)** O que é cristalização?
- (b)** Cite duas propriedades que podem ser melhoradas pela cristalização.

Refratários

- 13.3** Para os materiais cerâmicos refratários, cite três características que melhoram e duas características que são afetadas adversamente por um aumento na porosidade.
- 13.4** Determine a temperatura máxima à qual os dois seguintes materiais refratários à base de magnésia-alumina podem ser aquecidos antes do aparecimento de uma fase líquida.
- (a)** Um material à base de magnésia com ligações de espinélio e composição de 88,5 %p MgO-11,5 %p Al₂O₃.
- (b)** Um espinélio de magnésia-alumina com composição de 25 %p MgO-75 %p Al₂O₃. Consulte a Figura 12.23.

- 13.5** Considerando o diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃, na Figura 12.25, para cada par da seguinte lista de composições, diga qual composição você julga ser o refratário mais desejável. Justifique suas escolhas.

- (a)** 99,8 %p SiO₂-0,2 %p Al₂O₃ e 99,0 %p SiO₂-1,0 %p Al₂O₃
- (b)** 70 %p Al₂O₃-30 %p SiO₂ e 74 %p Al₂O₃-26 %p SiO₂
- (c)** 90 %p Al₂O₃-10 %p SiO₂ e 95 %p Al₂O₃-5 %p SiO₂

- 13.6** Calcule as frações mássicas de líquido nos seguintes materiais refratários a 1600°C (2910°F):

- (a)** 25 %p Al₂O₃-75 %p SiO₂
- (b)** 45 %p Al₂O₃-55 %p SiO₂

- 13.7** Para o sistema MgO-Al₂O₃, qual é a máxima temperatura possível sem haver formação de uma fase líquida? Em qual composição, ou ao longo de qual faixa de composições, essa temperatura máxima será atingida?

Cimentos

- 13.8** Compare a maneira pela qual as partículas de um agregado se unem entre si nas misturas à base de argila durante a queima e, nos cimentos, durante a pega.

Fabricação e Processamento dos Vidros e dos Vitrocerâmicos

- 13.9** Soda e cal são adicionadas a uma batelada de vidro na forma de soda barrilha (Na_2CO_3) e calcário (CaCO_3). Durante o aquecimento, esses dois componentes decompõem-se para liberar dióxido de carbono (CO_2), tendo como produtos resultantes a soda e a cal. Calcule os pesos de soda barrilha e de calcário que devem ser adicionados a 125 lb_m de quartzo (SiO_2) para produzir um vidro com composição de 78 %p SiO_2 , 17 %p Na_2O e 5 %p CaO .
- 13.10** Qual é a diferença entre *temperatura de transição vítrea* e *temperatura de fusão*?
- 13.11** Compare as temperaturas nas quais os vidros sodocálcicos, borossilicato, 96% de sílica e de sílica fundida podem ser recozidos.
- 13.12** Compare os pontos de amolecimento para os vidros com 96% de sílica, borossilicato e sodocálcico.
- 13.13** A viscosidade η de um vidro varia em função da temperatura de acordo com a relação

$$\eta = A \exp \left(\frac{Q_{\text{vis}}}{RT} \right)$$

em que Q_{vis} é a energia de ativação para o escoamento viscoso, A é uma constante independente da temperatura, e R e T são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura absoluta. Um gráfico de $\ln \eta$ em função de $1/T$ deve ser praticamente linear, com inclinação igual a Q_{vis}/R . Considerando os dados na Figura 13.12,

- (a) faça um gráfico desse tipo para o vidro sodocálcico, e
 (b) determine a energia de ativação entre as temperaturas de 900° e 1600°C.
- 13.14** Para muitos materiais viscosos, a viscosidade η pode ser definida em termos da expressão

$$\eta = \frac{\sigma}{d\epsilon/dt}$$

em que σ e $d\epsilon/dt$ são, respectivamente, a tensão de tração e a taxa de deformação. Uma amostra cilíndrica de um vidro borossilicato com diâmetro de 4 mm (0,16 in) e comprimento de 125 mm (4,9 in) é submetida a uma força de tração de 2 N (0,45 lb_f) ao longo do seu eixo. Se sua deformação após o período de uma semana deve ser inferior a 2,5 mm (0,10 in), considerando a Figura 13.12, determine a temperatura máxima à qual a amostra pode ser aquecida.

- 13.15 (a)** Explique por que são introduzidas tensões térmicas residuais em uma peça de vidro quando esta é resfriada.
 (b) Tensões térmicas são introduzidas no aquecimento? Por que sim ou por que não?
- 13.16** Os vidros do tipo borossilicato e de sílica fundida são resistentes a choques térmicos. Por que isso ocorre?
- 13.17** Descreva sucintamente, com suas próprias palavras, o que acontece quando uma peça de vidro é temperada termicamente.
- 13.18** As peças de vidro também podem ter sua resistência aumentada por uma têmpera química. Nesse procedimento, a superfície do vidro é colocada em um estado de compressão pela troca de alguns dos cátions próximos à superfície por outros cátions com maior diâmetro. Sugira um tipo de cátion que, por substituição do Na^+ , induzirá uma têmpera química em um vidro sodocálcico.

Fabricação e Processamento dos Produtos à Base de Argila

- 13.19** Cite as duas características desejáveis dos minerais argilosos em relação aos processos de fabricação.
- 13.20** A partir de uma perspectiva molecular, explique sucintamente o mecanismo pelo qual os minerais argilosos tornam-se hidroplásticos quando se adiciona água.
- 13.21 (a)** Quais são os três componentes principais de uma cerâmica do tipo louça branca, tal como a porcelana?
 (b) Qual é o papel de cada um desses componentes nos procedimentos de conformação e queima?
- 13.22 (a)** Por que é tão importante controlar a taxa de secagem de um corpo cerâmico que foi conformado hidroplasticamente ou que foi conformado por colagem de barbotina?
 (b) Cite três fatores que influenciam a taxa de secagem e explique como cada um afeta essa taxa.
- 13.23** Cite uma razão para que a contração durante a secagem seja maior para os produtos hidroplásticos, ou de uma colagem de barbotina, com partículas de argila menores.
- 13.24 (a)** Cite três fatores que influenciam o grau em que ocorre a vitrificação em peças cerâmicas à base de argila.
 (b) Explique como a massa específica, a distorção causada pela queima, a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a condutividade térmica são afetadas pelo grau de vitrificação.

Prensagem de Pós

- 13.25** Alguns materiais cerâmicos são fabricados por prensaagem isostática a quente. Cite algumas das limitações e das dificuldades associadas a essa técnica.

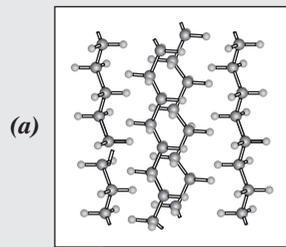
PROBLEMAS DE PROJETO

- 13.P1** Alguns dos nossos utensílios de cozinha modernos são feitos de materiais cerâmicos.
 (a) Liste pelo menos três características importantes exigidas de um material para que ele seja usado em aplicações desse tipo.
 (b) Compare as propriedades relativas e o custo de três materiais cerâmicos.
 (c) Com base nessa comparação, selecione o material mais adequado para ser usado como utensílio de cozinha.

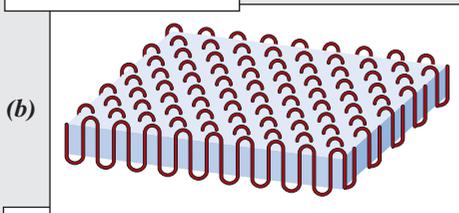
PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 13.1FE** Na medida em que a porosidade de um tijolo refratário aumenta,
 (A) a resistência mecânica diminui, a resistência química diminui, e o isolamento térmico aumenta.
 (B) a resistência mecânica aumenta, a resistência química aumenta, e o isolamento térmico diminui.
 (C) a resistência mecânica diminui, a resistência química aumenta, e o isolamento térmico diminui.
 (D) a resistência mecânica aumenta, a resistência química aumenta, e o isolamento térmico aumenta.
- 13.2FE** Quais dos seguintes itens são os dois principais constituintes das argilas?
 (A) Alumina (Al_2O_3) e calcário (CaCO_3)
 (B) Calcário (CaCO_3) e óxido cúprico (CuO)
 (C) Sílica (SiO_2) e calcário (CaCO_3)
 (D) Alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2)

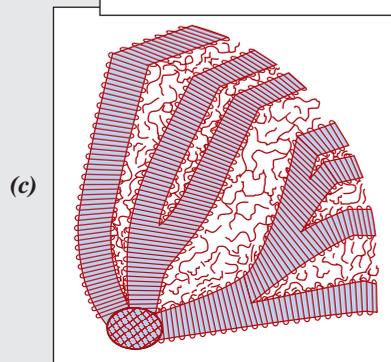
Capítulo 14 Estruturas dos Polímeros



(a) Representação esquemática do arranjo das cadeias moleculares para uma região cristalina do polietileno. As esferas de cor preta e de cor cinza representam, respectivamente, os átomos de carbono e hidrogênio.

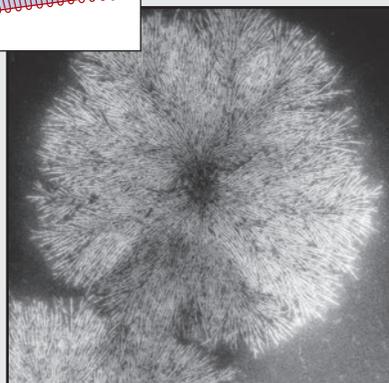


(b) Diagrama esquemático de um cristalito com cadeias poliméricas dobradas — uma região cristalina em forma de lâmina na qual as cadeias moleculares (linhas/curvas de cor vermelha) se dobram repetidamente sobre elas mesmas; essas dobras ocorrem nas faces do cristalito.



(c) Estrutura de uma esferulita encontrada em alguns polímeros semicristalinos (esquemático). Os cristalitos com cadeias dobradas irradiam para fora a partir de um centro comum. Regiões de material amorfo separam e conectam esses cristalitos; nessas regiões as cadeias moleculares (curvas de cor vermelha) assumem configurações desalinhadas e desordenadas.

(d) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura esferulítica. Cristalitos lamelares com cadeia dobrada (linhas brancas), com aproximadamente 10 nm de espessura, estendem-se em direções radiais a partir do centro. Ampliação de 12.000 \times .



(e) Uma sacola em polietileno contendo algumas frutas.



Glow Images

[A fotografia na Figura (d) foi fornecida por P. J. Phillips. Publicada pela primeira vez em R. Bartnikas e R. M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics*, Vol. IIA, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, 1983. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpressa com permissão.]

POR QUE ESTUDAR *Estruturas dos Polímeros?*

Um número relativamente grande de características químicas e estruturais afeta as propriedades e o comportamento dos materiais poliméricos. Algumas dessas influências são as seguintes:

1. Grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos — sobre massa específica, rigidez, resistência e ductilidade (Seções 14.11 e 15.8).

2. Grau de ligações cruzadas — sobre a rigidez de materiais do tipo das borrachas (Seção 15.9).
3. Química dos polímeros — sobre as temperaturas de fusão e de transição vítrea (Seção 15.14).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever uma molécula polimérica típica em termos da estrutura da sua cadeia e, além disso, descrever como a molécula pode ser gerada a partir de unidades repetidas.
2. Desenhar as unidades repetidas para o polietileno, poli(cloreto de vinila), politetrafluoroetileno, polipropileno e poliestireno.
3. Para um dado polímero, calcular os pesos moleculares numérico médio e ponderal médio, assim como o grau de polimerização.
4. Citar e descrever de maneira sucinta:
 - (a) os quatro tipos gerais de estruturas moleculares encontradas nos polímeros,
 - (b) os três tipos de estereoisômeros,
 - (c) as duas espécies de isômeros geométricos, e
 - (d) os quatro tipos de copolímeros.
5. Citar as diferenças no comportamento e na estrutura molecular entre os polímeros termoplásticos e os termorrígidos ou termofixos
6. Descrever sucintamente o estado cristalino nos materiais poliméricos.
7. Descrever/esboçar na forma de diagramas, de maneira sucinta, a estrutura esferulítica para um polímero semicristalino.

14.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros que ocorrem naturalmente — aqueles derivados de plantas e animais — têm sido usados há muitos séculos; esses materiais incluem madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais, como proteínas, enzimas, amidos e celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos nas plantas e nos animais. As modernas ferramentas de pesquisa científica tornaram possível a determinação das estruturas moleculares desse grupo de materiais, bem como o desenvolvimento de inúmeros polímeros, que são sintetizados a partir de moléculas orgânicas pequenas. Muitos plásticos, borrachas e materiais fibrosos que nos são úteis são polímeros sintéticos. De fato, desde o término da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos. Os materiais sintéticos podem ser produzidos a baixo custo, e suas propriedades podem ser moldadas a valores que tornam muitos deles superiores aos seus análogos naturais. Em algumas aplicações, peças metálicas e de madeira foram substituídas por plásticos, os quais têm propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a custos mais baixos.

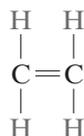
Como ocorre com os metais e as cerâmicas, as propriedades dos polímeros estão relacionadas, de maneira complexa, com os elementos estruturais do material. Este capítulo explora as estruturas moleculares e cristalinas dos polímeros; o Capítulo 15 discute as relações entre a estrutura e algumas das propriedades físicas e químicas, juntamente com aplicações típicas e métodos de conformação.

14.2 MOLÉCULAS DE HIDROCARBONETOS

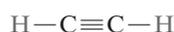
Uma vez que a maioria dos polímeros é de origem orgânica, vamos fazer uma breve revisão dos conceitos básicos relacionados com as estruturas de suas moléculas. Em primeiro lugar, muitos materiais orgânicos são *hidrocarbonetos*; isto é, são compostos por hidrogênio e carbono. Além disso, as ligações intramoleculares são covalentes. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons que podem participar de ligações covalentes, enquanto cada átomo de hidrogênio possui apenas um elétron de ligação. Uma ligação covalente simples existe quando cada um dos dois átomos da ligação contribui com um elétron, como representado esquematicamente na Figura 2.12 para uma molécula de metano (H_2). As ligações duplas e triplas entre dois átomos de carbono envolvem o compartilhamento de dois e três pares de elétrons, respectivamente.¹ Por exemplo, no etileno, que

¹No esquema de ligações híbridas para o carbono (Seção 2.6), um átomo de carbono forma orbitais híbridos sp^3 quando todas as suas ligações são simples; um átomo de carbono com uma ligação dupla possui orbitais híbridos sp^2 ; e um átomo de carbono com uma ligação tripla possui hibridização sp .

tem a fórmula química C_2H_4 , os dois átomos de carbono estão ligados um ao outro por uma ligação dupla, e cada átomo de carbono também está ligado por ligação simples a dois átomos de hidrogênio, como representado pela fórmula estrutural



em que os sinais $—$ e \equiv representam, respectivamente, ligações covalentes simples e duplas. Um exemplo de ligação tripla é encontrado no acetileno, C_2H_2 :



insaturado

As moléculas com ligações covalentes duplas e triplas são denominadas **insaturadas** — isto é, cada átomo de carbono não está ligado ao número máximo possível (quatro) de outros átomos. Portanto, é possível outro átomo ou grupo de átomos ligar-se à molécula original. Além disso, em um hidrocarboneto **saturado**, todas as ligações são simples, e nenhum átomo adicional pode unir-se à molécula sem a remoção de outros átomos que já estejam ligados.

saturado

Alguns dos hidrocarbonetos simples pertencem à família das parafinas; as moléculas com cadeias do tipo da parafina incluem metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), e butano (C_4H_{10}). As composições e as estruturas moleculares para as moléculas de parafinas estão mostradas na Tabela 14.1. As ligações covalentes em cada molécula são fortes, porém apenas fracas ligações de hidrogênio e de van der Waals existem entre as moléculas; portanto, esses hidrocarbonetos têm pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos. No entanto, as temperaturas de ebulição aumentam com o aumento do peso molecular (Tabela 14.1).

isomerismo

Hidrocarbonetos com mesma composição podem apresentar arranjos atômicos diferentes, um fenômeno denominado **isomerismo**. Por exemplo, existem dois isômeros para o butano; o butano normal tem a estrutura

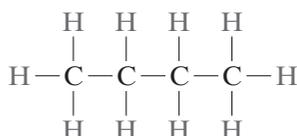
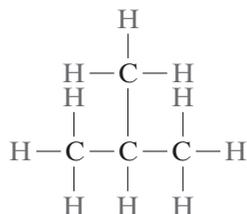


Tabela 14.1

Composições e Estruturas Moleculares para Alguns Compostos Parafínicos: C_nH_{2n+2}

Nome	Composição	Estrutura	Ponto de Ebulição ($^{\circ}C$)
Metano	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-164
Etano	C_2H_6	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	-88,6
Propano	C_3H_8	$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	-42,1
Butano	C_4H_{10}		-0,5
Pentano	C_5H_{12}		36,1
Hexano	C_6H_{14}		69,0

enquanto uma molécula de isobutano é representada da seguinte maneira:



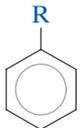
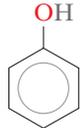
Algumas das propriedades físicas dos hidrocarbonetos dependerão de seu estado isomérico; por exemplo, as temperaturas de ebulição para o butano normal e para o isobutano são de $-0,5^{\circ}\text{C}$ e $-12,3^{\circ}\text{C}$ ($31,1^{\circ}\text{F}$ e $9,9^{\circ}\text{F}$), respectivamente.

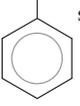
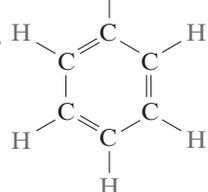
Há inúmeros outros grupos orgânicos, muitos dos quais estão envolvidos nas estruturas de polímeros. Vários desses grupos mais comuns estão apresentados na Tabela 14.2, na qual R e R' representam grupos orgânicos, tais como CH_3 , C_2H_5 e C_6H_5 (metil, etil e fenil).

Verificação de Conceitos 14.1 Faça a distinção entre polimorfismo (veja o Capítulo 3) e isomerismo.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Tabela 14.2
Alguns Grupos
Hidrocarbonetos
Comuns

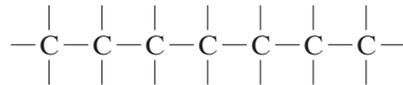
Família	Unidade Característica	Composto Representativo
Alcoóis	$\text{R}-\text{OH}$	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Álcool metílico
Éteres	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $ Éter dimetílico
Ácidos	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array} $ Ácido acético
Aldeídos	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Formaldeído
Hidrocarbonetos aromáticos ^a		 Fenol

^aA estrutura  simplificada representa um grupo fenila, 

14.3 MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

macromolécula

As moléculas nos polímeros são gigantescas em comparação com as moléculas dos hidrocarbonetos discutidas até aqui; por causa de seu tamanho, elas são chamadas, com frequência, de **macromoléculas**. Em cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações covalentes interatômicas. Para os polímeros com cadeias de carbono, a estrutura de cada cadeia é uma série de átomos de carbono. Muitas vezes, cada átomo de carbono se liga por ligações simples a dois átomos de carbono adjacentes, um em cada lado, o que pode ser representado esquematicamente em duas dimensões, da seguinte maneira:



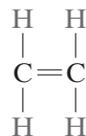
Cada um dos dois elétrons de valência restantes em cada átomo de carbono pode estar envolvido em ligações laterais com átomos ou radicais que estejam posicionados adjacentes à cadeia. Obviamente, também são possíveis ligações duplas tanto na cadeia quanto nas laterais.

unidade repetida monômero

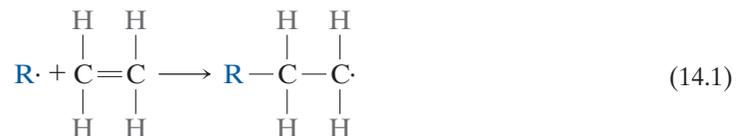
Essas longas moléculas são compostas por entidades estruturais chamadas **unidades repetidas**, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia.² O termo **monômero** refere-se à pequena molécula a partir da qual um polímero é sintetizado. Dessa forma, *monômero* e *unidade repetida* significam coisas diferentes, mas algumas vezes o termo *monômero* ou *unidade monomérica* é empregado em lugar do termo mais apropriado, *unidade repetida*.

14.4 A QUÍMICA DAS MOLÉCULAS DOS POLÍMEROS

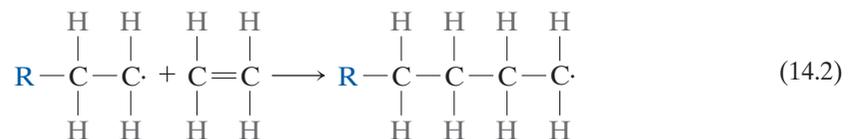
Considere novamente o hidrocarboneto etileno (C₂H₄), que é um gás à temperatura e pressão ambientes, e que apresenta a seguinte estrutura molecular:



Se o gás etileno reagir sob condições apropriadas, ele irá transformar-se em polietileno (PE), que é um material polimérico sólido. Esse processo começa quando um centro ativo é formado pela reação entre um iniciador ou catalisador (R·) e o monômero etileno, como mostrado a seguir:



A cadeia polimérica forma-se então pela adição sequencial de unidades monoméricas a essa cadeia molecular ativa em crescimento. O sítio ativo, ou elétron não emparelhado (representado por ·), é transferido para cada monômero terminal sucessivo conforme esse monômero se liga à cadeia. Isso pode ser representado esquematicamente da seguinte maneira:



O resultado final, após a adição de muitas unidades monoméricas de etileno, é a molécula de polietileno.³ Uma parte de uma dessas moléculas e a unidade repetida do polietileno estão

polímero

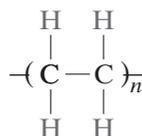
²Uma unidade repetida algumas vezes também é denominada um *mero*. *Mero* origina-se da palavra grega *meros*, que significa “parte”; o termo **polímero** foi criado para significar “muitos meros”.

³Uma análise mais detalhada das reações de polimerização, incluindo tanto o mecanismo de adição quanto o de condensação, é feita na Seção 15.20.

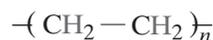


Estruturas de Unidades Repetidas

mostradas na Figura 14.1a. A estrutura da cadeia do polietileno também pode ser representada como



ou, alternativamente, como



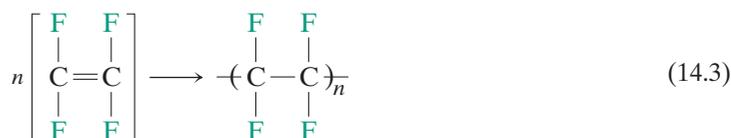
Nessa representação, as unidades repetidas são colocadas entre parênteses, e o subscrito n indica o número de vezes que ela se repete.⁴

A representação na Figura 14.1a não está estritamente correta, no sentido de que o ângulo entre os átomos de carbono ligados por ligações simples não é de 180° , conforme mostrado, mas, em vez disso, está próximo a 109° . Um modelo tridimensional mais preciso é aquele em que os átomos de carbono formam um padrão em zigue-zague (veja a Figura 14.1b), com o comprimento da ligação C—C sendo de 0,154 nm. Nesta discussão, a representação das moléculas dos polímeros é simplificada, às vezes, pelo uso do modelo de cadeia linear mostrado na Figura 14.1a.

Evidentemente, é possível haver também estruturas poliméricas com outros grupos químicos. Por exemplo, o monômero tetrafluoroetileno, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, pode se polimerizar para formar o *politetrafluoroetileno* (PTFE) da seguinte maneira:



Estruturas de Unidades Repetidas

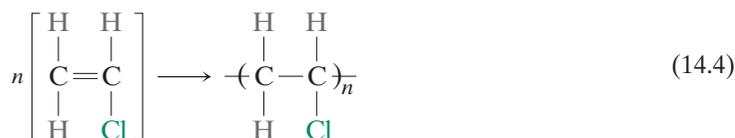


O politetrafluoroetileno (que possui o nome comercial Teflon) pertence a uma família de polímeros chamada de *fluorocarbonos*.

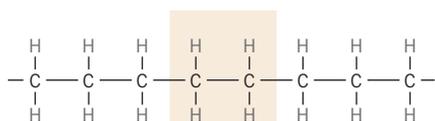
O monômero cloreto de vinila ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) é uma ligeira variação daquele do etileno, em que um dos quatro átomos de H é substituído por um átomo de Cl. Sua polimerização é representada como



Estruturas de Unidades Repetidas



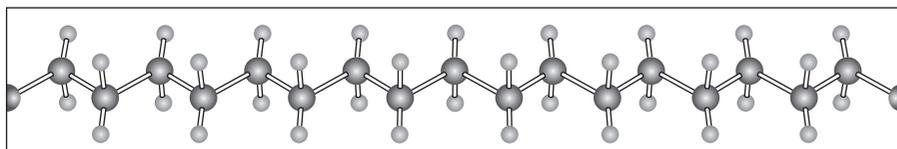
e leva ao *poli(cloreto de vinila)* (PVC), outro polímero comum.



Unidade repetida

(a)

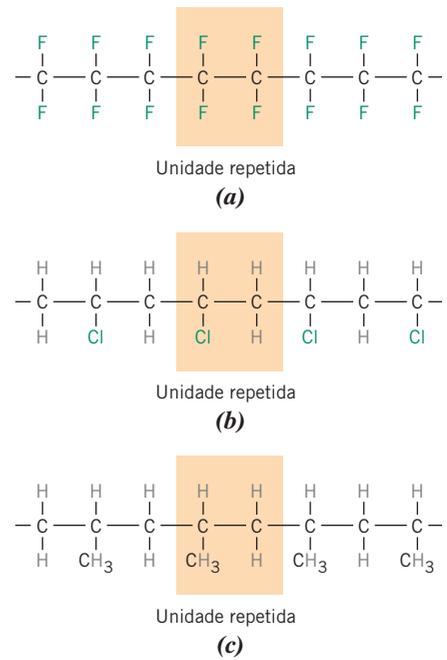
Figura 14.1 Para o polietileno, (a) uma representação esquemática da unidade repetida e das estruturas da cadeia, e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zigue-zague da cadeia.



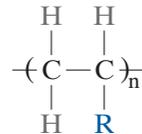
(b)

⁴ Terminações das cadeias e os grupos terminais (isto é, os Rs na Equação 14.2) geralmente não são representados nas estruturas das cadeias.

Figura 14.2 Unidades repetidas e estruturas da cadeia para (a) politetrafluoroetileno, (b) poli(cloreto de vinila) e (c) polipropileno.



Alguns polímeros podem ser representados usando a seguinte forma genérica:



Estruturas de Unidades Repetidas

em que o **R** representa tanto um átomo [isto é, H ou Cl, para o polietileno ou para o poli(cloreto de vinila)], respectivamente), ou um grupo orgânico, tal como CH₃, C₂H₅ e C₆H₅ (metil, etil, fenil). Por exemplo, quando R representa um grupo CH₃, o polímero é o *polipropileno* (PP). As estruturas das cadeias para o poli(cloreto de vinila) e o polipropileno também estão representadas na Figura 14.2. A Tabela 14.3 lista unidades repetidas para alguns dos polímeros mais comuns; como pode ser observado, alguns deles – por exemplo, náilon, poliéster e policarbonato – são relativamente

Tabela 14.3 Unidades Repetidas para 10 dos Materiais Poliméricos Mais Comuns

Polímero	Unidade Repetida
Polietileno (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polipropileno (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

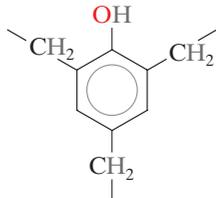
(continua)

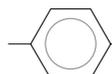


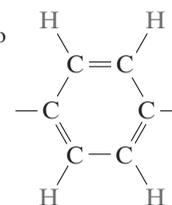
Estruturas de Unidades Repetidas



Tabela 14.3 (Continuação)

Polímero	Unidade Repetida
 Poliestireno (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
 Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 Fenol-formaldeído (Baquelite)	
 Poli(hexametileno adipamida) (náilon 6,6)	$\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_6 - \text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array}$
 Poli(tereftalato de etileno) (PET, um poliéster)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
 Policarbonato (PC)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$

“O símbolo  no esqueleto da cadeia principal representa um anel aromático tal como



complexos. As unidades repetidas para um grande número de polímeros relativamente comuns são dadas no Apêndice D.

Quando todas as unidades repetidas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo, o polímero resultante é chamado **homopolímero**. Cadeias podem ser compostas por duas ou mais unidades repetidas diferentes, formando o que é denominado **copolímero** (veja a Seção 14.10).

Os monômeros discutidos até o momento apresentam uma ligação ativa que pode reagir para formar duas ligações covalentes com outros monômeros, formando uma estrutura molecular bidimensional em forma de cadeia, como foi indicado anteriormente para o etileno. Esse tipo de monômero é denominado **bifuncional**. Em geral, a **funcionalidade** é o número de ligações que um dado monômero pode formar. Por exemplo, monômeros como o fenol-formaldeído (veja a Tabela 14.3) são **trifuncionais**; eles têm três ligações ativas, a partir das quais resulta uma estrutura molecular tridimensional, em rede.

homopolímero
copolímero

bifuncional
funcionalidade
trifuncional



Verificação de Conceitos 14.2 Com base nas estruturas apresentadas na seção anterior, esboce a estrutura da unidade repetida para o poli(flúoreto de vinila).

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

14.5 PESO MOLECULAR

Nos polímeros com cadeias muito longas são observados pesos moleculares⁵ extremamente elevados. Durante o processo de polimerização, nem todas as cadeias dos polímeros crescem até um mesmo comprimento; isso resulta em uma distribuição de comprimentos de cadeias ou de pesos moleculares. Normalmente, um peso molecular médio é especificado, o qual pode ser determinado pela medição de várias propriedades físicas, tais como viscosidade e pressão osmótica.

Existem várias maneiras pelas quais o peso molecular médio pode ser definido. O peso molecular numérico médio \bar{M}_n é obtido dividindo-se as cadeias em diversas faixas de tamanhos e, então, determinando-se a fração numérica de cadeias em cada faixa de tamanhos (Figura 14.3a). O peso molecular numérico médio é expresso como

Peso molecular numérico médio

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (14.5a)$$

em que M_i representa o peso molecular médio (no meio) da faixa de tamanhos i , e x_i é a fração do número total de cadeias nessa correspondente faixa de tamanhos.

Um peso molecular ponderal médio, \bar{M}_p , baseia-se na fração em peso das moléculas das várias faixas de tamanho (Figura 14.3b). Ele é calculado de acordo com a relação

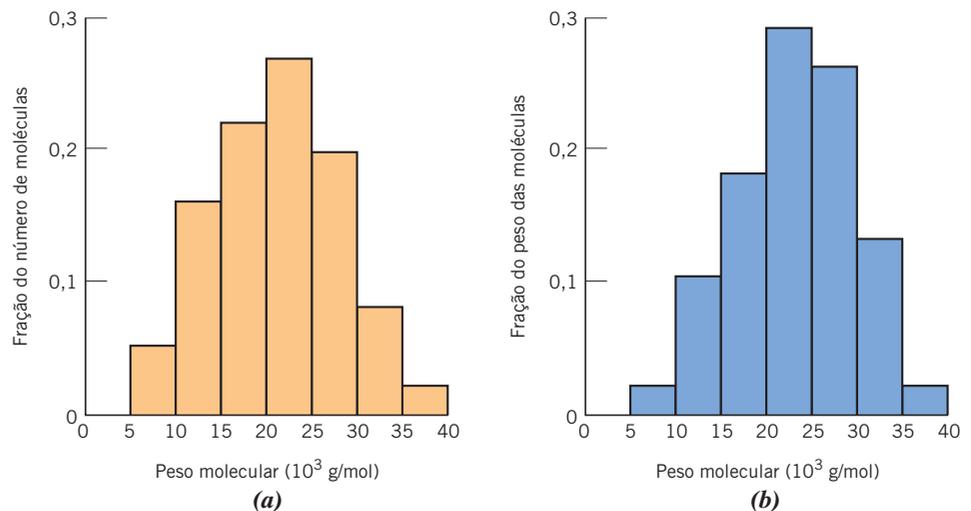
Peso molecular ponderal médio

$$\bar{M}_p = \sum w_i M_i \quad (14.5b)$$

em que, novamente, M_i é o peso molecular médio (no meio) de uma faixa de tamanhos, enquanto w_i representa a fração, em peso, das moléculas nesse mesmo intervalo de tamanhos. Cálculos tanto para o peso molecular numérico médio quanto para o peso molecular ponderal médio são feitos no Problema-Exemplo 14.1. Uma distribuição típica de pesos moleculares, juntamente com esses pesos moleculares médios, está mostrada na Figura 14.4.

Figura 14.3

Distribuições hipotéticas do tamanho das moléculas de um polímero com base nas frações (a) do número de moléculas e (b) do peso das moléculas.



⁵ Os termos *massa molecular*, *massa molar* e *massa molecular relativa* são algumas vezes usados e são, na realidade, termos mais apropriados do que *peso molecular* no contexto da presente discussão — de fato, estamos tratando de massas e não de pesos. Entretanto, o termo peso molecular é encontrado com maior frequência na literatura sobre polímeros; dessa forma, é o utilizado neste livro.

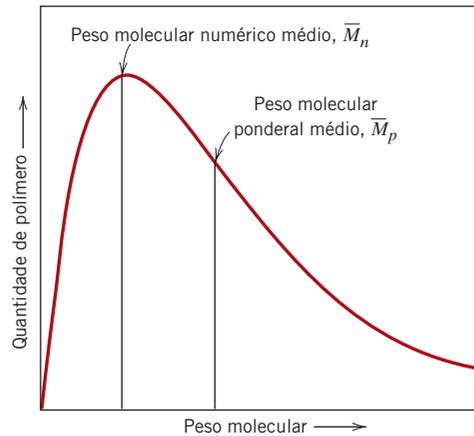


Figura 14.4 Distribuição de pesos moleculares para um polímero típico.

grau de polimerização

Grau de polimerização — dependência em relação ao número médio de moléculas e aos pesos moleculares das unidades repetidas

Uma forma alternativa de expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é por seu **grau de polimerização**, GP , o qual representa o número médio de unidades repetidas em uma cadeia. GP está relacionado com o peso molecular numérico médio \bar{M}_n pela equação

$$GP = \frac{\bar{M}_n}{m} \quad (14.6)$$

em que m é o peso molecular da unidade repetida.

PROBLEMA-EXEMPLO 14.1

Cálculos dos Pesos Moleculares Médios e do Grau de Polimerização

Assuma que as distribuições dos pesos moleculares mostradas na Figura 14.3 sejam para o poli(cloreto de vinila). Para esse material, calcule (a) o peso molecular numérico médio, (b) o grau de polimerização e (c) o peso molecular ponderal médio.

Solução

(a) Os dados necessários para esse cálculo, tirados da Figura 14.3a, estão apresentados na Tabela 14.4a. De acordo com a Equação 14.5a, a soma de todos os produtos $x_i M_i$ (da coluna mais à direita na tabela) fornece o peso molecular numérico médio, que nesse caso é 21.150 g/mol.

Tabela 14.4a Dados Usados para os Cálculos do Peso Molecular Numérico Médio no Problema-Exemplo 14.1

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	Média M_i (g/mol)	x_i	$x_i M_i$
5.000–10.000	7.500	0,05	375
10.000–15.000	12.500	0,16	2000
15.000–20.000	17.500	0,22	3850
20.000–25.000	22.500	0,27	6075
25.000–30.000	27.500	0,20	5500
30.000–35.000	32.500	0,08	2600
35.000–40.000	37.500	0,02	750
			$\bar{M}_n = 21.150$

- (b) Para determinar o grau de polimerização (Equação 14.6), é necessário, em primeiro lugar, calcular o peso molecular da unidade repetida. Para o PVC, cada unidade repetida consiste em dois átomos de carbono, três átomos de hidrogênio e um único átomo de cloro (Tabela 14.3). Além disso, os pesos atômicos de C, H e Cl são, respectivamente, 12,01, 1,01 e 35,45 g/mol. Dessa forma, para o PVC,

$$\begin{aligned} m &= 2(12,01 \text{ g/mol}) + 3(1,01 \text{ g/mol}) + 35,45 \text{ g/mol} \\ &= 62,50 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

e

$$GP = \frac{M_n}{m} = \frac{21.150 \text{ g/mol}}{62,50 \text{ g/mol}} = 338$$

- (c) A Tabela 14.4b mostra os dados para o peso molecular ponderal médio, conforme consultados da Figura 14.3b. Os produtos $w_i M_i$ para os vários intervalos de tamanho estão tabulados na coluna mais à direita. A soma desses produtos (Equação 14.5b) fornece um valor de 23.200 g/mol para \overline{M}_p .

Tabela 14.4b Dados Usados para os Cálculos do Peso Molecular Ponderal Médio no Problema-Exemplo 14.1

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	Média M_i (g/mol)	w_i	$w_i M_i$
5.000–10.000	7.500	0,02	150
10.000–15.000	12.500	0,10	1250
15.000–20.000	17.500	0,18	3150
20.000–25.000	22.500	0,29	6525
25.000–30.000	27.500	0,26	7150
30.000–35.000	32.500	0,13	4225
35.000–40.000	37.500	0,02	750
			$\overline{M}_p = 23.200$

Muitas das propriedades dos polímeros são afetadas pelo comprimento das cadeias poliméricas. Por exemplo, a temperatura de fusão ou de amolecimento aumenta com o aumento do peso molecular (para valores de \overline{M} até aproximadamente 100.000 g/mol). À temperatura ambiente, os polímeros com cadeias muito curtas (que têm pesos moleculares da ordem de 100 g/mol) existirão geralmente como líquidos. Aqueles com pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol são sólidos pastosos (tais como a cera parafínica) e resinas macias. Os polímeros sólidos (algumas vezes denominados *polímeros de alto peso molecular*), que são os de maior interesse aqui, têm normalmente pesos moleculares que variam entre 10.000 e alguns milhões de g/mol. Dessa forma, o mesmo material polimérico pode apresentar propriedades bastante diferentes se for produzido com peso molecular diferente. Outras propriedades que dependem do peso molecular são o módulo de elasticidade e a resistência (veja o Capítulo 15).

14.6 FORMA MOLECULAR

Anteriormente, as moléculas dos polímeros foram mostradas como cadeias lineares, desprezando-se o arranjo em zigue-zague dos átomos da cadeia principal (Figura 14.1b). As ligações simples na cadeia são capazes de sofrer rotações e flexões em três dimensões. Considere os átomos da cadeia mostrados na Figura 14.5a; um terceiro átomo de carbono pode estar localizado em qualquer posição sobre o cone de revolução e ainda assim formar um ângulo de aproximadamente 109° com a ligação entre os outros dois átomos. Um segmento de cadeia retilíneo resulta quando os átomos sucessivos na cadeia estão posicionados como na Figura 14.5b. Por outro lado, é possível haver flexão e rotação quando ocorre uma rotação dos átomos da cadeia para outras posições, como está ilustrado na

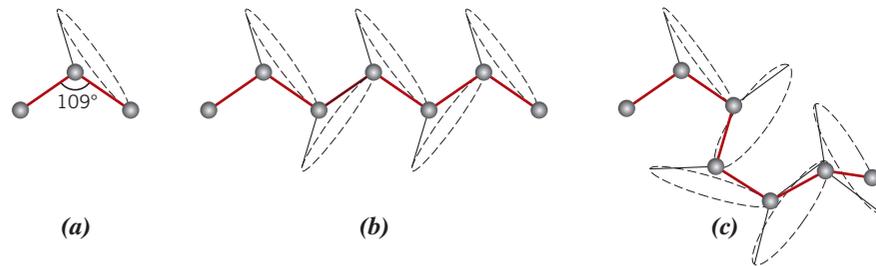


Figura 14.5 Representações esquemáticas de como a forma da cadeia polimérica é influenciada pelo posicionamento dos átomos de carbono na cadeia principal (círculos na cor cinza). Em (a), o átomo mais à direita pode localizar-se em qualquer posição sobre o círculo tracejado, e ainda assim manter um ângulo de 109° na ligação entre os outros dois átomos. Segmentos de cadeia em linha reta e retorcidos são gerados quando os átomos na cadeia principal estão posicionados como em (b) e (c), respectivamente.

Figura 14.5c.⁶ Desse modo, uma cadeia molecular única, composta por muitos átomos, pode assumir forma semelhante àquela que está representada esquematicamente na Figura 14.6, contendo grande quantidade de dobras, torções e contorções.⁷ Também está mostrada nessa figura a distância de uma extremidade à outra da cadeia polimérica, r ; essa distância é muito menor que o comprimento total da cadeia.

Os polímeros consistem em um grande número de cadeias moleculares; cada uma dessas cadeias pode dobrar, enrolar e contorcer da maneira mostrada na Figura 14.6. Isso leva a um extenso entrelaçamento e emaranhado entre as moléculas de cadeias vizinhas, criando uma situação semelhante à de uma linha de pesca altamente emaranhada. Esses espirais e emaranhados moleculares aleatórios são responsáveis por uma grande quantidade de características importantes dos polímeros, incluindo as grandes extensões elásticas exibidas pelas borrachas.

Algumas das características mecânicas e térmicas dos polímeros são uma função da capacidade dos segmentos da cadeia em sofrer rotação em resposta a tensões aplicadas ou a vibrações térmicas. A flexibilidade rotacional depende da estrutura e da formulação química da unidade repetida. Por exemplo, a região de um segmento de cadeia que tem uma ligação dupla ($C=C$) é rígida para rotações. Além disso, a introdução de um grupo lateral de átomos grande ou volumoso restringe o movimento de rotação. Por exemplo, as moléculas de poliestireno, que apresentam um grupo lateral fenil (Tabela 14.3), são mais resistentes ao movimento de rotação do que as cadeias de polietileno.

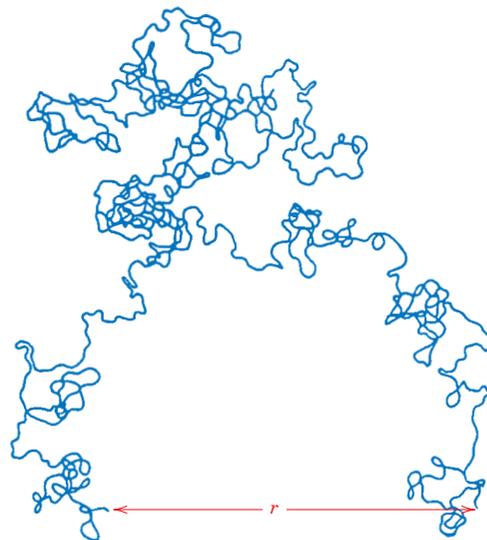


Figura 14.6 Representação esquemática de uma única cadeia de molécula polimérica, com numerosas contorções e dobras aleatórias, produzidas por rotações das ligações entre os átomos na cadeia.

(De *Physics of Rubber Elasticity*, 2ª edição, por Treloar (1958), Fig. 3.3, p. 47. Com permissão da Oxford University Press.)

⁶ Para alguns polímeros, a rotação dos átomos de carbono na cadeia principal dentro do cone de revolução pode ser dificultada pela presença de grupos laterais volumosos em cadeias vizinhas.

⁷ O termo *conformação* é, com frequência, empregado em relação ao perfil físico de uma molécula, ou à forma molecular, e só pode ser mudado pela rotação dos átomos da cadeia ao redor de ligações simples.

14.7 ESTRUTURA MOLECULAR

As características físicas de um polímero dependem não apenas de seu peso molecular e de sua forma, mas também de diferenças nas estruturas das cadeias moleculares. As técnicas modernas de síntese dos polímeros permitem um controle considerável sobre várias possibilidades estruturais. Esta seção discute várias estruturas moleculares, incluindo as estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede, além de várias configurações isoméricas.

Polímeros Lineares

polímero linear

Os **polímeros lineares** são aqueles em que as unidades repetidas estão unidas entre si extremidade a extremidade em cadeias únicas. Essas longas cadeias são flexíveis e podem ser consideradas como se fossem um feixe de espaguetes, como representado esquematicamente na Figura 14.7a, em que cada círculo representa uma unidade repetida. Nos polímeros lineares pode haver muitas ligações de van der Waals e de hidrogênio entre as cadeias. Alguns dos polímeros comuns que se formam com estruturas lineares são o polietileno, o poli(cloreto de vinila), o poliestireno, o poli(metacrilato de vinila), o náilon e os fluorocarbonos.

Polímeros Ramificados

polímero ramificado

Podem ser sintetizados polímeros nos quais cadeias de ramificações laterais estão ligadas às cadeias principais, como está indicado esquematicamente na Figura 14.7b; esses polímeros são chamados apropriadamente de **polímeros ramificados**. As ramificações, consideradas como parte da molécula da cadeia principal, podem resultar de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. A eficiência de compactação da cadeia é reduzida pela formação de ramificações laterais, o que resulta em uma redução na massa específica do polímero. Polímeros que formam estruturas lineares também podem ser ramificados. Por exemplo, o polietileno de alta densidade (PEAD) é primariamente um polímero linear, enquanto o polietileno de baixa densidade (PEBD) contém ramificações em sua cadeia.

Polímeros com Ligações Cruzadas

polímero com ligações cruzadas

Nos **polímeros com ligações cruzadas**, cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições por meio de ligações covalentes, como representado na Figura 14.7c. O processo de

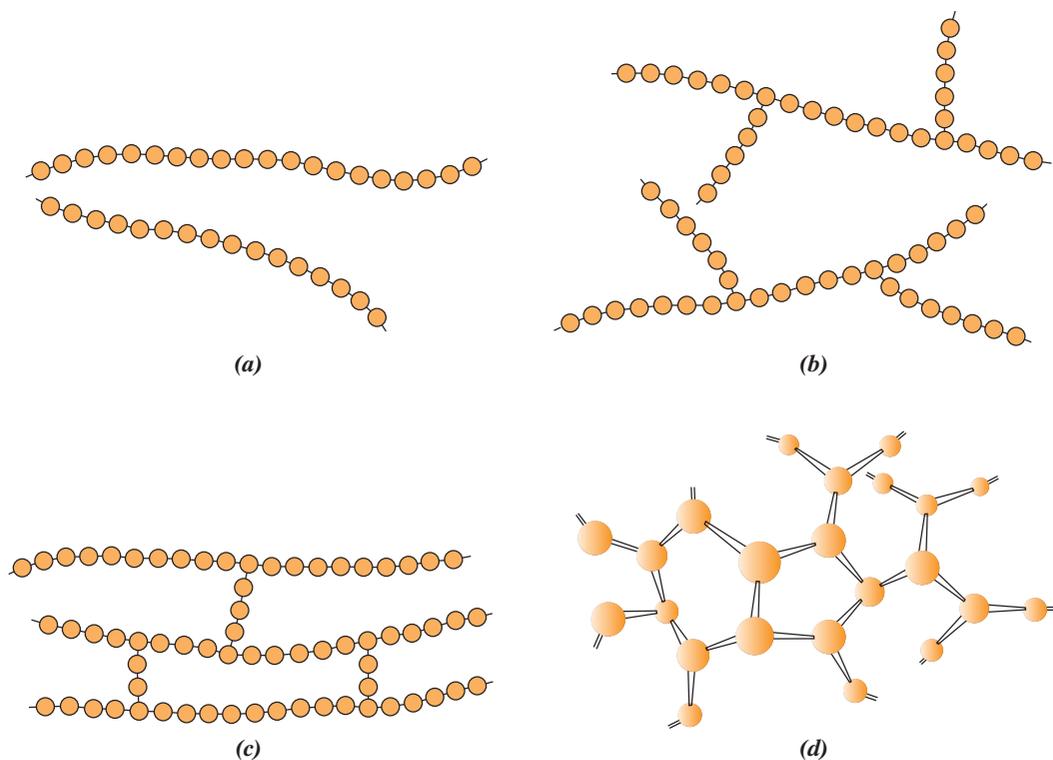


Figura 14.7 Representações esquemáticas de estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam unidades repetidas individuais.

formação de ligações cruzadas é conseguido tanto durante a síntese do polímero quanto por meio de uma reação química irreversível. Com frequência, essa formação de ligações cruzadas é obtida pela adição de átomos ou moléculas que se ligam covalentemente às cadeias. Muitos dos materiais elásticos do tipo borracha têm ligações cruzadas; nas borrachas, a formação das ligações cruzadas é conhecida como vulcanização, um processo que está descrito na Seção 15.9.

Polímeros em Rede

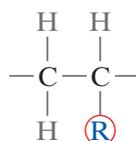
polímero em rede

Monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas formam redes tridimensionais (Figura 14.7d) e são denominados **polímeros em rede**. Na realidade, um polímero que tenha muitas ligações cruzadas também pode ser classificado como polímero em rede. Esses materiais apresentam propriedades mecânicas e térmicas distintas; as resinas epóxi, poliuretanas e fenol-formaldeídos pertencem a esse grupo.

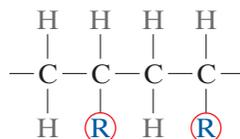
Em geral, os polímeros não são compostos por um único tipo estrutural específico. Por exemplo, um polímero predominantemente linear pode ter uma quantidade limitada de ramificações e de ligações cruzadas.

14.8 CONFIGURAÇÕES MOLECULARES

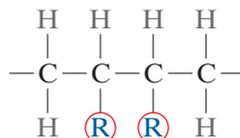
Para os polímeros com mais de um átomo ou grupo lateral de átomos ligados à sua cadeia principal, a regularidade e a simetria do arranjo do grupo lateral podem influenciar suas propriedades de maneira significativa. Considere a unidade repetida



em que R representa um átomo ou grupo lateral diferente do hidrogênio (por exemplo, Cl, CH₃). Um arranjo possível é quando os grupos laterais R de unidades repetidas sucessivas estão ligados a átomos de carbono alternados, da seguinte maneira:



Essa configuração⁸ é designada “cabeça-cauda” (*head-to-tail*). Seu complemento, a configuração cabeça-cabeça (*head-to-head*), ocorre quando os grupos R estão ligados a átomos adjacentes na cadeia:



Na maioria dos polímeros, a configuração “cabeça-cauda” é predominante; com frequência, ocorre repulsão polar entre os grupos R na configuração “cabeça-cabeça”.

O isomerismo (Seção 14.2) também é encontrado nas moléculas poliméricas, nas quais é possível haver diferentes configurações atômicas para uma mesma composição. Duas subclasses isoméricas, o estereoisomerismo e o isomerismo geométrico, são os tópicos de discussão nas próximas seções.

⁸O termo *configuração* é empregado em referência aos arranjos das unidades ao longo do eixo da cadeia, ou a posições atômicas que não podem ser alteradas, exceto pela quebra e subsequente formação de novas ligações primárias.

estereoisomerismo

Estereoisômeros e Isômeros Geométricos

configuração isotática**configuração sindiotática**

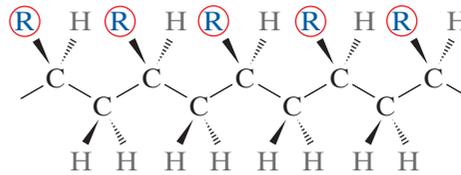
Estereoisômeros e Isômeros Geométricos



Estereoisômeros e Isômeros Geométricos

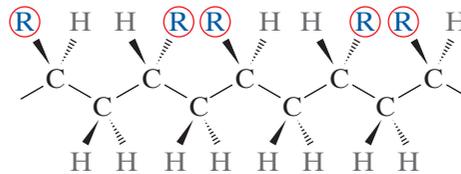
configuração atática**Estereoisomerismo**

O **estereoisomerismo** representa a situação na qual os átomos estão ligados uns aos outros na mesma ordem (“cabeça-cauda”), mas diferem em seus arranjos espaciais. Para um dos estereoisômeros, todos os grupos R estão localizados em um mesmo lado da cadeia, da seguinte maneira:

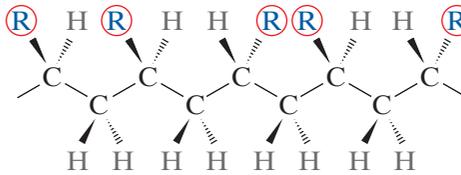


Esse arranjo é chamado **configuração isotática**. O diagrama mostra o padrão em zigue-zague dos átomos de carbono na cadeia. Além disso, a representação da geometria estrutural em três dimensões é importante, como indicado pelas ligações em forma de cunha; as cunhas cheias representam ligações que se projetam para fora do plano da página, e as cunhas tracejadas representam ligações que se projetam para dentro da página.⁹

Em uma **configuração sindiotática**, os grupos R encontram-se em lados alternados da cadeia:¹⁰



e, para um posicionamento aleatório,

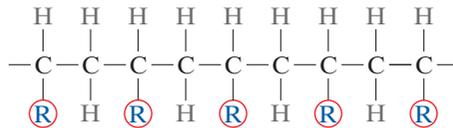


o termo usado é **configuração atática**.¹¹

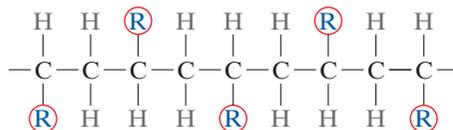
A conversão de um estereoisômero em outro (por exemplo, do isotático para o sindiotático) não é possível por meio de uma simples rotação ao redor das ligações simples na cadeia. Essas ligações têm, primeiro, que ser rompidas; só então, após a uma rotação apropriada, são refeitas.

Na realidade, um polímero específico não exhibe apenas uma dessas configurações; a forma predominante depende do método de síntese.

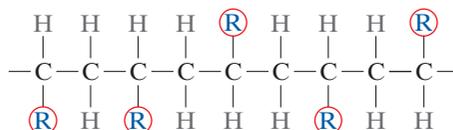
⁹A configuração isotática é algumas vezes representada considerando-se o seguinte esquema linear (isto é, sem o zigue-zague) e bidimensional:



¹⁰O esquema linear e bidimensional para a configuração sindiotática é representado como



¹¹Para a configuração atática, o esquema linear e bidimensional é

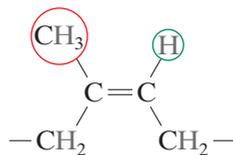


Isomerismo Geométrico

Outras importantes configurações de cadeia, ou isômeros geométricos, são possíveis em unidades repetidas que têm dupla ligação entre átomos de carbono na cadeia. Ligado a cada um dos átomos de carbono da ligação dupla, existe um grupo lateral, que pode estar localizado em um dos lados da cadeia ou no seu lado oposto. Considere a unidade repetida do isopreno, que apresenta a estrutura



Estereoisômeros e Isômeros Geométricos

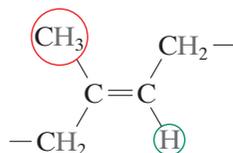


cis (estrutura)

em que o grupo CH_3 e o átomo de H estão posicionados do mesmo lado da ligação dupla. Essa estrutura é denominada **cis**, e o polímero resultante, o poli(*cis*-isopreno), é a borracha natural. Para o isômero alternativo,



Estereoisômeros e Isômeros Geométricos



trans (estrutura)

a estrutura **trans**, o grupo CH_3 e o átomo de H estão localizados em lados opostos da ligação dupla.¹² O poli(*trans*-isopreno), algumas vezes chamado de guta-percha, apresenta propriedades distintamente diferentes daquelas exibidas pela borracha natural, como resultado dessa diferença configuracional. A conversão de uma *trans* em *cis*, ou vice-versa, não é possível por meio de simples rotação das ligações na cadeia, uma vez que a dupla ligação na cadeia é extremamente rígida.

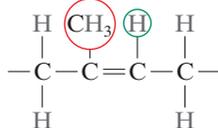
Resumindo as seções anteriores, as moléculas poliméricas podem ser caracterizadas em termos dos seus tamanhos, formas e estruturas. O tamanho molecular é especificado em termos do peso molecular (ou do grau de polimerização). A forma molecular está relacionada com o grau de torção, enrolamento e dobramento da cadeia. A estrutura molecular depende da maneira como as unidades estruturais estão unidas umas às outras. Estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede são, todas, possíveis, além de diversas configurações isoméricas (isotática, sindiotática, atática, *cis* e *trans*). Essas características moleculares estão apresentadas no diagrama taxonômico mostrado na Figura 14.8. Deve-se observar que alguns dos elementos estruturais não são mutuamente exclusivos, e pode ser necessário especificar a estrutura molecular em termos de mais de um único elemento estrutural. Por exemplo, um polímero linear também pode ser isotático.



Verificação de Conceitos 14.3 Qual é a diferença entre *configuração* e *conformação*, no que se refere às cadeias poliméricas?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

¹²Para o *cis*-isopreno, a representação linear da cadeia é a seguinte:



enquanto a representação linear para a estrutura *trans* é

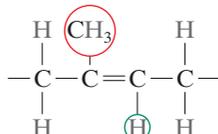
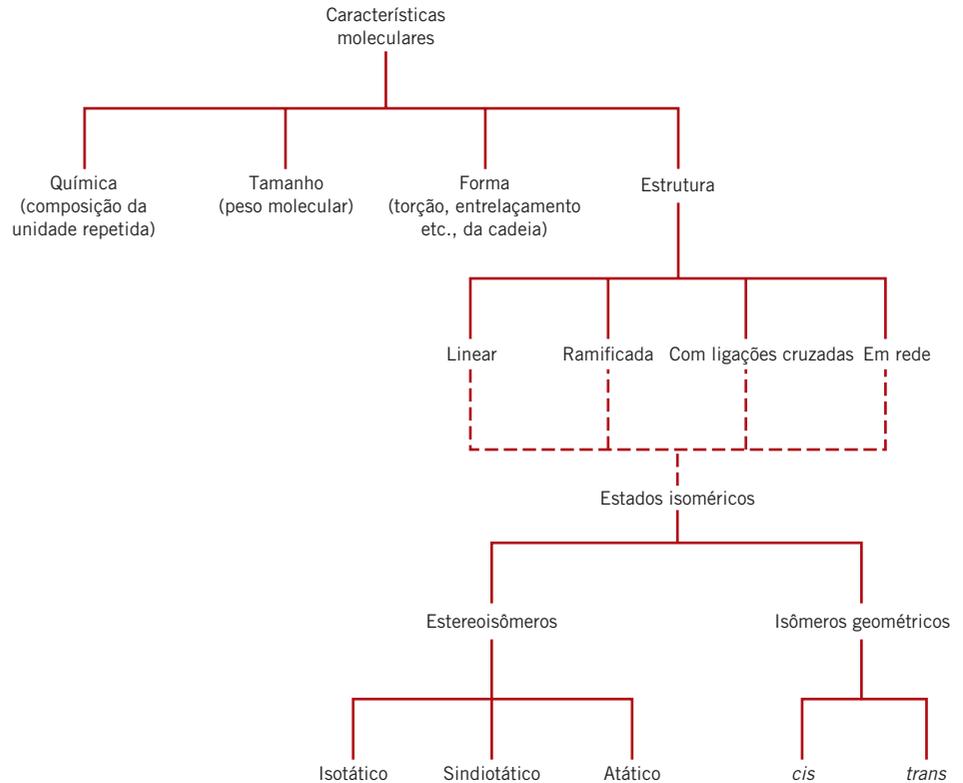


Figura 14.8

Esquema de classificação para as características das moléculas poliméricas.



14.9 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E TERMORRÍGIDOS

polímero
termoplástico

polímero
termorrígido

A resposta de um polímero a forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada com sua estrutura molecular dominante. De fato, um esquema de classificação para esses materiais é feito de acordo com seu comportamento frente a uma elevação na temperatura. Os *termoplásticos* (ou **polímeros termoplásticos**) e os *termorrígidos* (ou **polímeros termorrígidos**) são as duas subdivisões. Os termoplásticos amolecem (e eventualmente se liquefazem) quando são aquecidos, e endurecem quando são resfriados — processos que são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos. Em uma escala molecular, conforme a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias diminuem (pelo maior movimento das moléculas), de tal modo que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Uma degradação irreversível ocorre quando a temperatura de um polímero termoplástico fundido é aumentada excessivamente. Além disso, os termoplásticos são relativamente macios. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que têm algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos. Peças desses materiais são fabricadas, geralmente, com aplicação simultânea de calor e pressão (veja a Seção 15.22). Exemplos de polímeros termoplásticos comuns são o polietileno, o poliestireno, o poli(tereftalato de etileno) e o poli(cloreto de vinila).

Os polímeros termorrígidos são polímeros em rede. Eles tornam-se permanentemente rígidos durante a formação da rede e não amolecem sob aquecimento. Os polímeros em rede apresentam ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes. Durante os tratamentos térmicos, essas ligações prendem as cadeias umas às outras para resistir aos movimentos de vibração e de rotação da cadeia em temperaturas elevadas. Dessa forma, os materiais não amolecem quando são aquecidos. A densidade de ligações cruzadas é geralmente elevada, de modo que entre 10% e 50% das unidades repetidas na cadeia têm ligações cruzadas. Somente um aquecimento até temperaturas excessivas causará o rompimento dessas ligações cruzadas e a degradação do polímero. Os polímeros termorrígidos são, em geral, mais rígidos e mais resistentes do que os termoplásticos, e também possuem melhor estabilidade dimensional. A maioria dos polímeros com ligações cruzadas e em rede, incluindo as borrachas vulcanizadas, os epóxis, as resinas fenólicas e algumas resinas poliéster, são termorrígidos.



Verificação de Conceitos 14.4 Alguns polímeros (tais como os poliésteres) podem ser tanto termoplásticos quanto termofixos. Sugira uma razão para isso

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

14.10 COPOLÍMEROS

Os químicos e cientistas de polímeros estão continuamente procurando por novos materiais que possam ser fácil e economicamente sintetizados e fabricados, com melhores propriedades ou com melhores combinações de propriedades que aquelas oferecidas pelos homopolímeros que foram discutidos anteriormente. Um grupo desses materiais é o dos copolímeros.

Considere um copolímero composto por duas unidades repetidas, como representado pelos símbolos ● e ● na Figura 14.9. Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas desses tipos de unidades repetidas, é possível haver diferentes sequências de arranjos das unidades repetidas ao longo das cadeias poliméricas. Em um desses arranjos, como está mostrado na Figura 14.9a, as duas unidades diferentes estão dispersas aleatoriamente ao longo da cadeia, formando o que é denominado **copolímero aleatório**. Para um **copolímero alternado**, como o próprio nome sugere, as duas unidades repetidas alternam posições ao longo da cadeia, como ilustrado na Figura 14.9b. Um **copolímero em bloco** é aquele no qual as unidades repetidas idênticas ficam aglomeradas, em blocos, ao longo da cadeia (Figura 14.9c). Finalmente, ramificações laterais de homopolímeros de um tipo podem ser enxertadas nas cadeias principais de homopolímeros compostos por uma unidade repetida diferente; tal material é denominado **copolímero enxertado** (veja a Figura 14.9d).

Quando se calcula o grau de polimerização para um copolímero, o valor m na Equação 14.6 é substituído pelo valor médio \bar{m} , que é determinado a partir de

$$\bar{m} = \sum f_j m_j \quad (14.7)$$

Nessa expressão, f_j e m_j são, respectivamente, a fração molar e o peso molecular da unidade repetida j na cadeia polimérica.

As borrachas sintéticas, analisadas na Seção 15.16, são, com frequência, copolímeros; as unidades químicas repetidas empregadas em algumas dessas borrachas estão mostradas na Tabela 14.5. A borracha de estireno-butadieno (SBR — *styrene-butadiene rubber*) é um copolímero aleatório co-

copolímero aleatório
copolímero
alternado
copolímero em bloco
copolímero
enxertado

Peso molecular
médio da unidade
repetida para um
copolímero

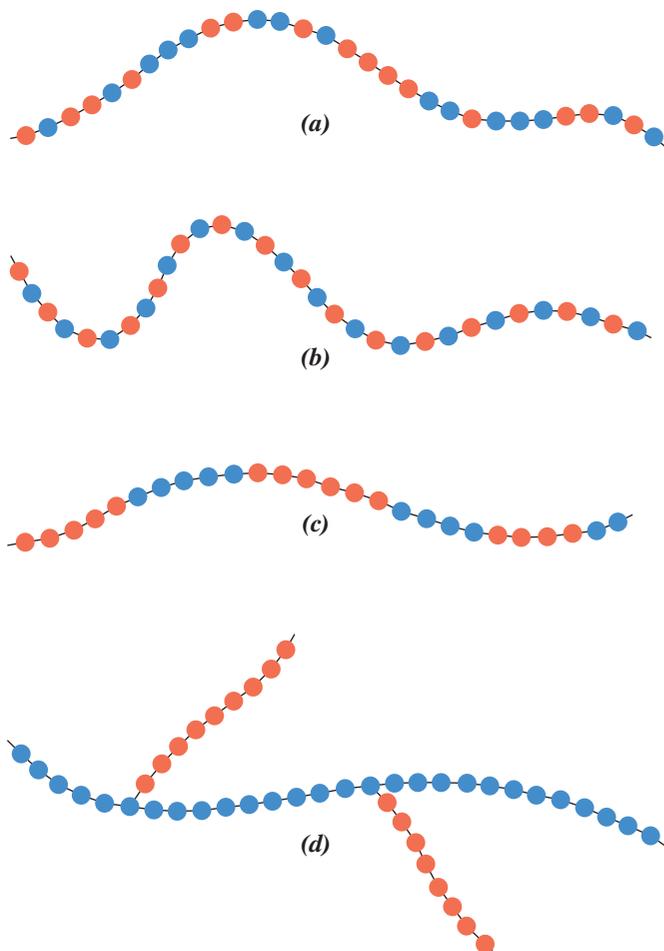


Figura 14.9 Representações esquemáticas dos copolímeros (a) aleatório, (b) alternado, (c) em bloco, e (d) enxertado. Os dois tipos de unidades repetidas diferentes são designados por círculos azuis e vermelhos.

num, a partir do qual são feitos os pneus dos automóveis. A borracha nitrílica (NBR — *nitrile rubber*) é outro copolímero aleatório, composto por acrilonitrila e butadieno. Ela também é altamente elástica e, além disso, resistente ao inchamento em solventes orgânicos; mangueiras de gasolina são feitas de NBR. O poliestireno modificado resistente ao impacto é um copolímero em bloco que consiste em blocos alternados de estireno e butadieno. Os blocos borrachosos de isopreno atuam para desacelerar a propagação de trincas através do material.

14.11 CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS

crystalinidade do polímero

O estado cristalino pode existir nos materiais poliméricos. Entretanto, uma vez que ele envolve moléculas em vez de apenas átomos ou íons, como nos metais e cerâmicas, os arranjos atômicos serão mais complexos para os polímeros. Consideramos a **crystalinidade dos polímeros** como a compactação de cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. As estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de células unitárias; elas são, com frequência, bastante complexas. Por exemplo, a Figura 14.10 mostra a célula unitária para o polietileno e sua relação com a estrutura molecular da cadeia; essa célula unitária apresenta uma geometria ortorrômbica (Tabela 3.2). Obviamente, cadeias de moléculas também se estendem além da célula unitária mostrada na figura.

As substâncias moleculares com moléculas pequenas (por exemplo, água e metano) são em geral totalmente cristalinas (como sólidos) ou totalmente amorfas (como líquidos). Em consequência de seu tamanho e de sua frequente complexidade, as moléculas dos polímeros são, normalmente, apenas parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), com regiões cristalinas dispersas no material amorfo restante. Qualquer desordem ou falta de alinhamento na cadeia resultará em uma região amorfa, condição que é muito comum, uma vez que as torções, dobras e enrolamentos das cadeias atrapalham a correta ordenação de todos os segmentos de todas as cadeias. Outros efeitos estruturais também têm influência na determinação da extensão da crystalinidade, como será discutido abaixo.

O grau de crystalinidade pode variar desde completamente amorfo até quase totalmente (até aproximadamente 95%) cristalino; em comparação, as amostras de metais são quase sempre inteiramente cristalinas, enquanto muitas cerâmicas são totalmente cristalinas ou totalmente não cristalinas. Os polímeros semicristalinos são, em certo sentido, análogos às ligas metálicas bifásicas que foram consideradas anteriormente.

Tabela 14.5 Unidades Químicas Repetidas que São Empregadas em Borrachas à Base de Copolímeros

Nome da Unidade Repetida	Estrutura da Unidade Repetida	Nome da Unidade Repetida	Estrutura da Unidade Repetida
 Acrilonitrila Unidades Repetidas para as Borrachas	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	 Isopreno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
 Estireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	 Isobutileno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
 Butadieno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	 Dimetilsiloxano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 Cloropreno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		

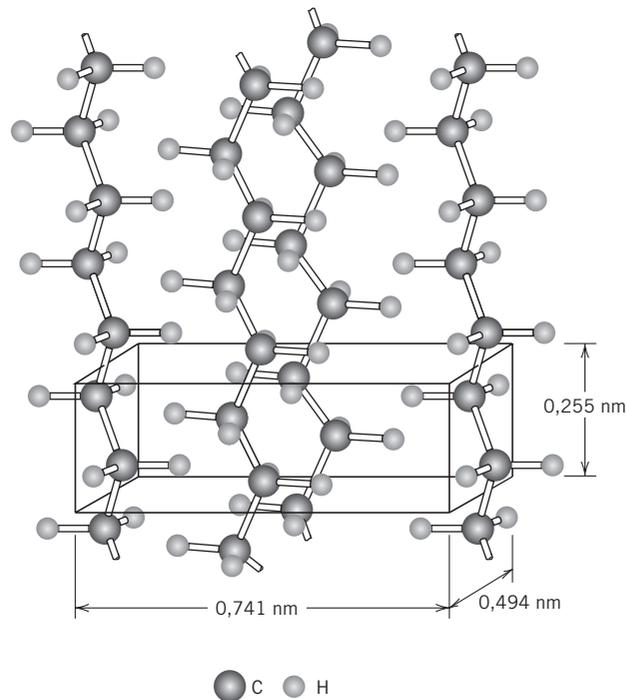


Figura 14.10 Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária para o polietileno. (De *Chemical Crystallography: An Introduction to Optical and X-ray Methods*, por Bunn (1945), Fig. 143, p. 233. Com permissão da Oxford University Press.)

Porcentagem de cristalinidade (para polímeros semicristalinos) — dependência em relação à massa específica de uma amostra e às massas específicas dos materiais totalmente cristalinos e totalmente amorfos

A massa específica de um polímero cristalino será maior que a de um polímero amorfo do mesmo material e com o mesmo peso molecular, uma vez que as cadeias estarão mais densamente compactadas na estrutura cristalina. O grau de cristalinidade em relação ao peso pode ser determinado a partir de medições precisas da massa específica, de acordo com

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (14.8)$$

em que ρ_e é a massa específica de uma amostra para a qual a porcentagem de cristalinidade deve ser determinada, ρ_a é a massa específica do polímero totalmente amorfo e ρ_c é a massa específica do polímero perfeitamente cristalino. Os valores para ρ_a e ρ_c devem ser medidos por outros métodos experimentais.

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, assim como da configuração da cadeia. Durante a cristalização, no resfriamento passando pela temperatura de fusão, as cadeias, que estão altamente aleatórias e entrelaçadas no líquido viscoso, devem adquirir uma configuração ordenada. Para que isso ocorra, deve-se proporcionar tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas com as outras.

A estrutura química da molécula, assim como a configuração da cadeia, também influenciam a capacidade de um polímero em se cristalizar. A cristalização não é favorecida nos polímeros compostos por unidades repetidas quimicamente complexas (por exemplo, o poli-isopreno). Por outro lado, a cristalização não é evitada com facilidade nos polímeros quimicamente simples, tais como o polietileno e o politetrafluoroetileno, mesmo sob taxas de resfriamento muito rápidas.

Para os polímeros lineares, a cristalização é obtida com facilidade, pois existem poucas restrições para atrapalhar o alinhamento das cadeias. Qualquer ramificação lateral interfere com a cristalização, por isso, os polímeros ramificados nunca são altamente cristalinos; com efeito, a presença excessiva de ramificações pode prevenir por completo a cristalização. A maioria dos polímeros em rede e com ligações cruzadas é quase totalmente amorfa, pois as ligações cruzadas previnem que as cadeias poliméricas se rearranjam e se alinhem em uma estrutura cristalina. Alguns poucos polímeros com ligações cruzadas são parcialmente cristalinos. Em relação aos estereoisômeros, é difícil os polímeros atáticos se cristalizarem; no entanto, os polímeros isotáticos e sindiotáticos se cristalizam muito mais facilmente, pois a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de “encaixe” de cadeias adjacentes. Além disso, quanto maiores ou mais volumosos forem os grupos de átomos nas cadeias laterais, menor será a tendência de cristalização.

Para os copolímeros, como regra geral, quanto mais irregulares e quanto maior a aleatoriedade dos arranjos das unidades repetidas, maior a tendência de desenvolvimento de um material não cristalino. Para os copolímeros alternados e em bloco, existe alguma probabilidade de cristalização. Por outro lado, os copolímeros aleatórios e com enxerto são, em geral, amorfos.

Até certo ponto, as propriedades físicas dos materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Os polímeros cristalinos são, em geral, mais resistentes mecanicamente e mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor. Algumas dessas propriedades serão discutidas em capítulos subsequentes.



Verificação de Conceitos 14.5 (a) Compare o estado cristalino nos metais e nos polímeros. (b) Compare o estado não cristalino naquilo em que este se aplica aos polímeros e aos vidros cerâmicos.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 14.2

Cálculos da Massa Específica e da Porcentagem de Cristalinidade do Polietileno

- (a) Calcule a massa específica do polietileno totalmente cristalino. A célula unitária ortorrômbica para o polietileno está mostrada na Figura 14.10; além disso, o equivalente a duas unidades repetidas de etileno está contido no interior de cada célula unitária.
- (b) Usando a resposta para o item (a), calcule a porcentagem de cristalinidade de um polietileno ramificado que tem massa específica de $0,925 \text{ g/cm}^3$. A massa específica para o material totalmente amorfo é de $0,870 \text{ g/cm}^3$.

Solução

- (a) A Equação 3.8, usada no Capítulo 3 para determinar as massas específicas de metais, também se aplica aos materiais poliméricos e é usada para resolver esse problema. Ela toma a mesma forma, a saber,

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

em que n representa o número de unidades repetidas no interior da célula unitária (para o polietileno, $n = 2$), e A é o peso molecular da unidade repetida, que para o polietileno é

$$\begin{aligned} A &= 2(A_C) + 4(A_H) \\ &= (2)(12,01 \text{ g/mol}) + (4)(1,008 \text{ g/mol}) = 28,05 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Além disso, V_C é o volume da célula unitária, que é simplesmente o produto dos comprimentos das três arestas da célula unitária na Figura 14.10; ou

$$\begin{aligned} V_C &= (0,741 \text{ nm})(0,494 \text{ nm})(0,255 \text{ nm}) \\ &= (7,41 \times 10^{-8} \text{ cm})(4,94 \times 10^{-8} \text{ cm})(2,55 \times 10^{-8} \text{ cm}) \\ &= 9,33 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{célula unitária} \end{aligned}$$

Agora, a substituição na Equação 3.8 desse valor, dos valores para n e A citados anteriormente, assim como do valor de N_A , leva a

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{nA}{V_C N_A} \\ &= \frac{(2 \text{ unidades repetidas/célula unitária})(28,05 \text{ g/mol})}{(9,33 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{célula unitária})(6,022 \times 10^{23} \text{ unidades repetidas/mol})} \\ &= 0,998 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

(b) Agora usando a Equação 14.8 para calcular a porcentagem de cristalinidade do polietileno ramificado com $\rho_c = 0,998 \text{ g/cm}^3$, $\rho_a = 0,870 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_e = 0,925 \text{ g/cm}^3$. Dessa forma,

$$\begin{aligned} \% \text{ cristalinidade} &= \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \\ &= \frac{0,998 \text{ g/cm}^3 (0,925 \text{ g/cm}^3 - 0,870 \text{ g/cm}^3)}{0,925 \text{ g/cm}^3 (0,998 \text{ g/cm}^3 - 0,870 \text{ g/cm}^3)} \times 100 \\ &= 46,4\% \end{aligned}$$

14.12 CRISTAIS POLIMÉRICOS

cristalitos

Foi proposto que um polímero semicristalino consiste em pequenas regiões cristalinas (**cristalitos**), cada uma delas com um alinhamento preciso, as quais estão entremeadas por regiões amorfas compostas por moléculas com orientação aleatória. A estrutura das regiões cristalinas pode ser deduzida por um exame de monocristais do polímero, os quais podem crescer a partir de soluções diluídas. Esses cristais consistem em plaquetas finas (ou *lamelas*) com formato regular, com aproximadamente 10 a 20 nm de espessura e com um comprimento da ordem de 10 μm . Com frequência, essas plaquetas formarão uma estrutura com múltiplas camadas, como a estrutura mostrada na micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno na Figura 14.11. As cadeias moleculares dentro de cada plaqueta dobram-se para a frente e para trás sobre elas próprias, com as dobras ocorrendo nas faces; essa estrutura, denominada apropriadamente **modelo da cadeia dobrada**, está ilustrada esquematicamente na Figura 14.12. Cada plaqueta consistirá em um grande número de moléculas; entretanto, o comprimento médio da cadeia será muito maior que a espessura da plaqueta.

modelo da cadeia dobrada

esferulita

Muitos polímeros que são cristalizados a partir do estado fundido são semicristalinos e formam uma estrutura denominada **esferulita**. Como o próprio nome indica, cada esferulita pode crescer até adquirir uma forma aproximadamente esférica; uma delas, encontrada na borracha natural, está mostrada na micrografia eletrônica de transmissão na figura que se encontra na margem desta página [e na fotografia (d) na página inicial deste capítulo]. A esferulita consiste em um agregado de cristalitos (lamelas) com cadeias dobradas em formato de fita, com aproximadamente 10 nm de espessura, que se estendem radialmente para fora a partir de um único sítio de nucleação localizado no centro. Nessa micrografia eletrônica, essas lamelas aparecem como finas linhas brancas. A estrutura detalhada de uma esferulita está ilustrada esquematicamente na Figura 14.13. Aqui estão mostrados

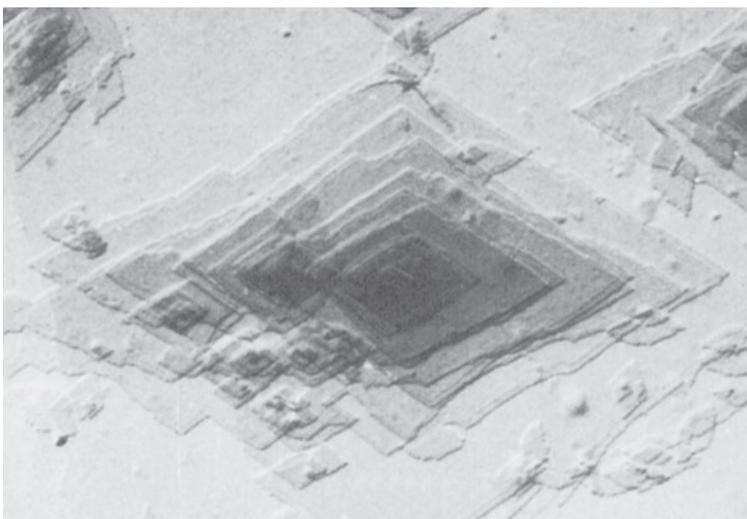


Figura 14.11 Micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno. Ampliação de 20.000 \times . [De A. Keller, R. H. Doremus, B. W. Roberts, e D. Turnbull (Editores), *Growth and Perfection of Crystals*. General Electric Company and John Wiley & Sons, Inc., 1958, p. 498. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.]

1 μm

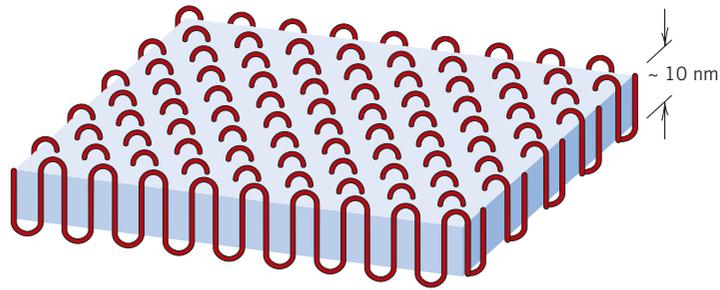
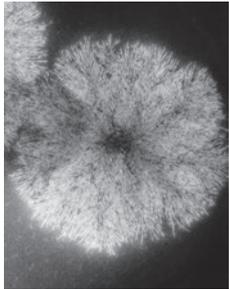


Figura 14.12 Estrutura da cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de plaqueta.



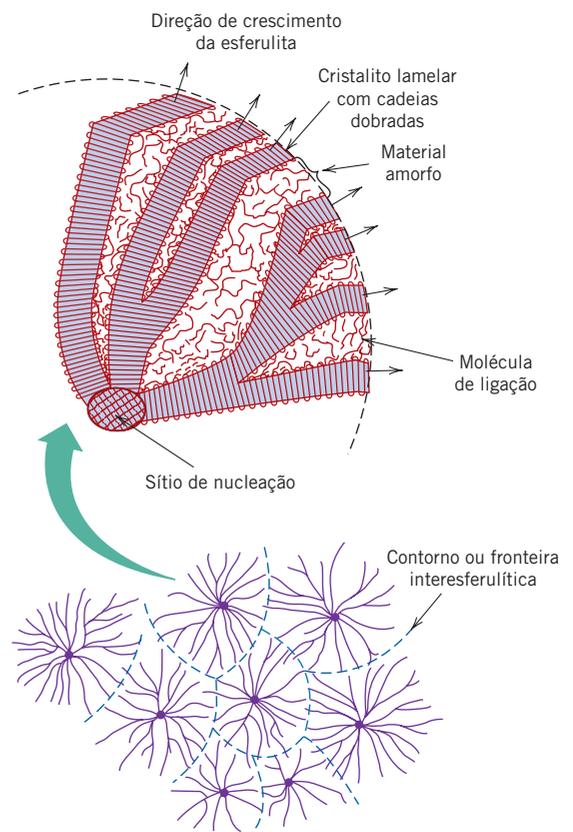
Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura da esferulita em uma amostra de borracha natural. (Fotografia fornecida por P. J. Phillips. Publicada pela primeira vez em R. Bartnikas e R. M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics*, Vol. IIA, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, 1983. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Filadélfia, PA. Reimpressa com permissão.)

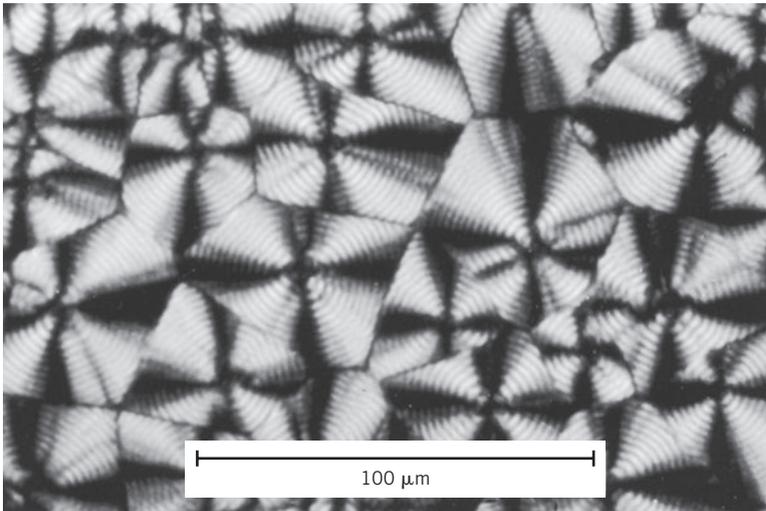
os cristais lamelares individuais com as cadeias dobradas, que estão separados por material amorfo. Cadeias moleculares de ligação, que atuam como elos entre as lamelas adjacentes, passam através dessas regiões amorfas.

Conforme a cristalização de uma estrutura esferulítica se aproxima de seu final, as extremidades de esferulitas adjacentes começam a se tocar umas contra as outras, formando contornos mais ou menos planos; antes desse estágio, elas mantêm suas formas esféricas. Essas fronteiras estão evidentes na Figura 14.14, que é uma micrografia do polietileno utilizando luz polarizada cruzada. Um padrão característico de cruz de Malta aparece em cada esferulita. As bandas ou anéis na imagem da esferulita resultam da torção dos cristais lamelares conforme eles se estendem como fitas a partir do centro.

As esferulitas são consideradas os análogos poliméricos dos grãos nos metais e cerâmicas policristalinos. No entanto, como discutido anteriormente, cada esferulita é, na realidade, composta de muitos cristais lamelares diferentes e, além disso, algum material amorfo. Polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila), politetrafluoroetileno e náilon formam uma estrutura esferulítica quando se cristalizam a partir de uma massa fundida.

Figura 14.13 Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulita.





Cortesia de F. P. Price, General Electric Company

Figura 14.14 Micrografia de transmissão (usando luz polarizada cruzada) que mostra a estrutura esferulítica do polietileno. Contornos lineares formam-se entre esferulitas adjacentes, e em cada esferulita aparece uma cruz de Malta. Ampliação de 525 \times .

14.13 DEFEITOS EM POLÍMEROS

O conceito de defeito pontual é diferente nos polímeros em comparação aos metais (Seção 4.2) e às cerâmicas (Seção 12.5) em consequência das macromoléculas em forma de cadeia e da natureza do estado cristalino para os polímeros. Defeitos pontuais semelhantes aos encontrados nos metais foram observados nas regiões cristalinas de materiais poliméricos; esses defeitos incluem as lacunas e os átomos e íons intersticiais. As extremidades das cadeias são consideradas defeitos, visto que são quimicamente diferentes das unidades normais da cadeia. Lacunas também estão associadas às extremidades da cadeia (Figura 14.15). No entanto, defeitos adicionais podem resultar das ramificações na cadeia do polímero ou de segmentos de cadeia que emergem do cristal. Uma seção da cadeia pode deixar um cristal do polímero e reentrar nele em outro ponto, criando um laço, ou pode entrar em um segundo cristal para atuar como molécula de ligação (veja a Figura 14.13). Discordâncias espirais também ocorrem nos cristais poliméricos (Figura 14.15). Átomos/íons de impurezas ou grupos de átomos/íons podem ser incorporados na estrutura molecular como intersticiais; eles também podem estar associados às cadeias principais ou como pequenas ramificações laterais.

Além disso, as superfícies de camadas com cadeias dobradas (Figura 14.13) são consideradas defeitos interfaciais, assim como as fronteiras entre duas regiões cristalinas adjacentes.

14.14 DIFUSÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Nos materiais poliméricos, com frequência estamos interessados no movimento de difusão de pequenas moléculas externas (por exemplo, O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4) entre as cadeias moleculares, e não no

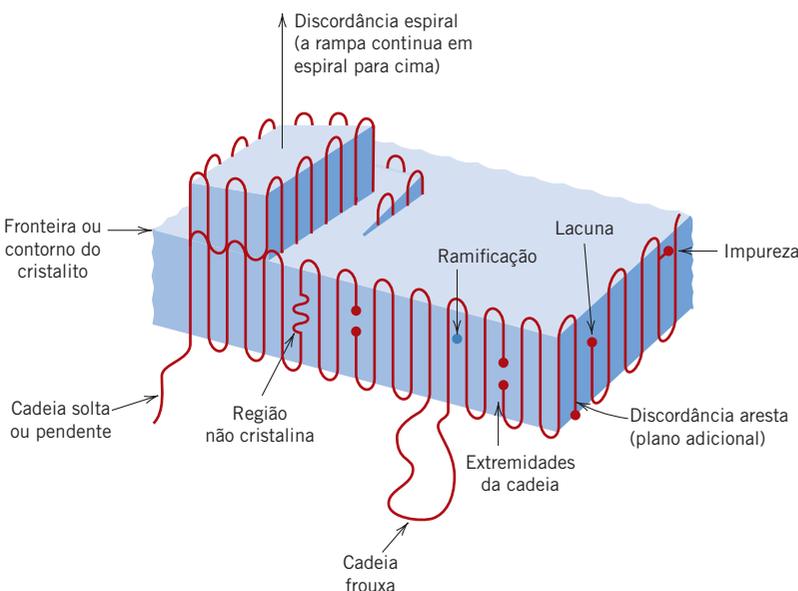


Figura 14.15 Representação esquemática de defeitos em cristalitos poliméricos.

movimento de difusão dos átomos da cadeia na estrutura do polímero. As características de permeabilidade e de absorção de um polímero estão relacionadas com o grau no qual as substâncias externas se difundem no material. A penetração dessas substâncias externas pode levar ao inchamento e/ou a reações químicas com as moléculas do polímero e, com frequência, à degradação das propriedades mecânicas e físicas do material (Seção 17.11).

As taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas do que através das regiões cristalinas; a estrutura do material amorfo é mais “aberta”. Esse mecanismo de difusão pode ser considerado análogo à difusão intersticial nos metais — isto é, nos polímeros, os movimentos de difusão ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas, de uma região amorfa aberta para uma região aberta adjacente.

O tamanho da molécula externa também afeta a taxa de difusão: as moléculas menores difundem-se mais rapidamente do que as moléculas maiores. Além disso, a difusão é mais rápida para as moléculas externas que são quimicamente inertes do que para aquelas que interagem com o polímero.

Uma etapa da difusão através de uma membrana polimérica é a dissolução da espécie molecular no material da membrana. Essa dissolução é um processo que depende do tempo e, se for mais lento que o movimento de difusão, poderá limitar a taxa global de difusão. Consequentemente, as propriedades de difusão dos polímeros são caracterizadas, com frequência, em termos de um *coeficiente de permeabilidade* (representado por P_M), no qual, para o caso de uma difusão em regime estacionário através de uma membrana polimérica, a primeira lei de Fick (Equação 5.2) é modificada para

$$J = - P_M \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (14.9)$$

Nessa expressão, J é o fluxo difusivo do gás através da membrana [(cm³ CNTP)/(cm² · s)], P_M é o coeficiente de permeabilidade, Δx é a espessura da membrana, e ΔP é a diferença na pressão do gás através da membrana. Para moléculas pequenas em polímeros não vítreos, o coeficiente de permeabilidade pode ser aproximado como o produto entre o coeficiente de difusão (D) e a solubilidade da espécie em difusão no polímero (S) — isto é,

$$P_M = DS \quad (14.10)$$

A Tabela 14.6 apresenta os coeficientes de permeabilidade do oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e vapor d'água em vários polímeros comuns.¹³

Tabela 14.6

Coeficientes de Permeabilidade P_M a 25°C para o Oxigênio, Nitrogênio, Dióxido de Carbono e Vapor d'Água em Diversos Polímeros

Polímero	Acrônimo	P_M [× 10 ⁻¹³ (cm ³ CNTP)(cm)/(cm ² · s · Pa)]			
		O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Poli(etileno (baixa densidade))	LDPE	2,2	0,73	9,5	68
Poli(etileno (alta densidade))	HDPE	0,30	0,11	0,27	9,0
Polipropileno	PP	1,2	0,22	5,4	38
Poli(cloreto de vinila)	PVC	0,034	0,0089	0,012	206
Poli(stireno)	PS	2,0	0,59	7,9	840
Poli(cloreto de vinilideno)	PVDC	0,0025	0,00044	0,015	7,0
Poli(tereftalato de etileno)	PET	0,044	0,011	0,23	—
Poli(metacrilato de etila)	PEMA	0,89	0,17	3,8	2380

Fonte: Adaptada de J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe e D. R. Bloch (Editores), *Polymer Handbook*, 4ª edição. Copyright © 1999, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

¹³As unidades para os coeficientes de permeabilidade na Tabela 14.6 não são usuais, e são explicadas da seguinte forma: Quando a espécie molecular em difusão está na fase gasosa, a solubilidade é igual a

$$S = \frac{C}{P}$$

em que C é a concentração da espécie em difusão no polímero [em unidades de (cm³ CNTP)/cm³ gás], e P é a pressão parcial (em unidades de Pa). CNTP indica que esse é o volume do gás sob condições normais de temperatura e pressão [273 K (0°C) e 101,3 kPa (1 atm)]. Dessa forma, as unidades para S são (cm³ CNTP)/Pa · cm³. Uma vez que D é expresso em termos de cm²/s, as unidades para o coeficiente de permeabilidade são (cm³ CNTP)(cm)/(cm² · s · Pa).

Para algumas aplicações, são desejáveis baixas taxas de permeabilidade através dos materiais poliméricos, tais como nas embalagens para alimentos e bebidas e nos pneus e câmaras de pneus de automóveis. As membranas poliméricas são usadas frequentemente como filtros para separar seletivamente um componente químico de outro (ou outros) (isto é, na dessalinização da água). Em tais casos, normalmente a taxa de permeação da substância a ser filtrada é significativamente maior que a(s) da(s) outra(s) substância(s).

PROBLEMA-EXEMPLO 14.3

Cálculos do Fluxo de Difusão do Dióxido de Carbono Através de um Vasilhame de Plástico para Bebidas e da Vida Útil em Prateleira da Bebida

As garrafas plásticas transparentes usadas para as bebidas carbonatadas (algumas vezes também chamadas de “soda”, “refrigerante” ou “refri”) são feitas de poli(tereftalato de etileno) (PET). O barulho de gás que se ouve ao abrir a garrafa resulta do dióxido de carbono (CO_2) dissolvido; uma vez que o PET é permeável ao CO_2 , os refrigerantes armazenados em garrafas PET eventualmente ficarão “chocos” (isto é, perderão seu gás). Uma garrafa de 20 oz. (591 ml) de refrigerante tem uma pressão de CO_2 de aproximadamente 400 kPa dentro da garrafa, enquanto a pressão do CO_2 no lado de fora da garrafa é de 0,4 kPa.

- (a) Supondo condições de regime estacionário, calcule o fluxo difusivo de CO_2 através da parede da garrafa.
- (b) Se a garrafa tiver que perder 750 (cm^3 CNTP) de CO_2 antes que o refrigerante fique choco, qual é o tempo de vida útil para uma garrafa de refrigerante?

Nota: Considere que cada garrafa tem uma área de superfície de 500 cm^2 e uma espessura de parede de 0,05 cm.

Solução

- (a) Este é um problema de permeabilidade, no qual a Equação 14.9 é empregada. O coeficiente de permeabilidade do CO_2 através do PET (veja a Tabela 14.6) é de $0,23 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})(\text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Dessa forma, o fluxo difusivo é igual a

$$\begin{aligned} J &= -P_M \frac{\Delta P}{\Delta x} = -P_M \frac{P_2 - P_1}{\Delta x} \\ &= -0,23 \times 10^{-13} \frac{(\text{cm}^3 \text{ CNTP})(\text{cm})}{(\text{cm}^2)(\text{s})(\text{Pa})} \frac{(400 \text{ Pa} - 400.000 \text{ Pa})}{0,05 \text{ cm}} \\ &= 1,8 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

- (b) A vazão de CO_2 através da parede da garrafa, \dot{V}_{CO_2} , é igual a

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = JA$$

em que A é a área superficial da garrafa (isto é, 500 cm^2); portanto,

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = [1,8 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})](500 \text{ cm}^2) = 9,0 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})/\text{s}$$

O tempo que levará para que um volume (V) de 750 (cm^3 CNTP) escape é calculado como

$$\begin{aligned} \text{tempo} &= \frac{V}{\dot{V}_{\text{CO}_2}} = \frac{750 (\text{cm}^3 \text{ CNTP})}{9,0 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})/\text{s}} = 8,3 \times 10^6 \text{ s} \\ &= 97 \text{ dias (ou aproximadamente 3 meses)} \end{aligned}$$

RESUMO

- Moléculas Poliméricas**
- A maioria dos materiais poliméricos é composta por cadeias moleculares muito grandes com grupos laterais formados por vários átomos (O, Cl etc.) ou grupos orgânicos, tais como os grupos metil, etil ou fenil.
 - Essas macromoléculas são compostas por unidades repetidas, que são entidades estruturais menores que se repetem ao longo da cadeia.
- A Química das Moléculas Poliméricas**
- Na Tabela 14.3 são apresentadas as unidades repetidas para alguns dos polímeros quimicamente simples [polietileno, politetrafluoroetileno, poli(cloreto de vinila), polipropileno etc.].
 - Um *homopolímero* é um polímero no qual todas as unidades repetidas são do mesmo tipo. Para os copolímeros, as cadeias são compostas por dois ou mais tipos de unidades repetidas.
 - As unidades repetidas são classificadas de acordo com o número de ligações ativas (isto é, a funcionalidade):
 - Para os monômeros bifuncionais, resulta uma estrutura em cadeia bidimensional a partir de um monômero que possui duas ligações ativas.
 - Os monômeros trifuncionais apresentam três ligações ativas, a partir das quais se formam estruturas em rede tridimensionais.
- Peso Molecular**
- Os pesos moleculares para os polímeros com cadeias mais longas podem exceder a casa do milhão. Uma vez que todas as moléculas não são do mesmo tamanho, existe uma distribuição de pesos moleculares.
 - O peso molecular é expresso, com frequência, em termos do número médio e das massas médias das moléculas; os valores desses parâmetros podem ser determinados usando as Equações 14.5a e 14.5b, respectivamente.
 - O comprimento da cadeia também pode ser especificado pelo grau de polimerização, que é o número médio de unidades repetidas por molécula (Equação 14.6).
- Forma Molecular**
- Emaranhados moleculares ocorrem quando as cadeias assumem formas torcidas, espiraladas ou retorcidas em consequência de rotações das ligações na cadeia.
 - A flexibilidade à rotação é reduzida quando ligações duplas estão presentes na cadeia, e também quando grupos laterais volumosos fazem parte da unidade repetida.
- Estrutura Molecular**
- Quatro estruturas diferentes são possíveis para a cadeia molecular de um polímero: linear (Figura 14.7a), ramificada (Figura 14.7b), com ligações cruzadas (Figura 14.7c), e em rede (Figura 14.7d).
- Configurações Moleculares**
- Para as unidades repetidas com mais de um átomo ou grupo de átomos lateral ligado à cadeia principal:
 - É possível haver configurações “cabeça-cabeça” e “cabeça-cauda”.
 - As diferenças nos arranjos espaciais desses átomos ou grupos de átomos laterais levam aos estereoisômeros isotáticos, sindiotáticos e atáticos.
 - Quando uma unidade repetida contém uma ligação dupla na cadeia, são possíveis os isômeros geométricos *cis* e *trans*.
- Polímeros Termoplásticos e Termorrígidos**
- Em relação ao comportamento sob temperaturas elevadas, os polímeros são classificados como termoplásticos ou termorrígidos.
 - Os polímeros *termoplásticos* têm estruturas lineares e ramificadas; eles amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados.
 - De maneira contrária, os polímeros *termorrígidos*, uma vez endurecidos, não amolecerão ao serem aquecidos; suas estruturas apresentam ligações cruzadas e em rede.
- Copolímeros**
- Os copolímeros incluem os tipos aleatório (Figura 14.9a), alternado (Figura 14.9b), em bloco (Figura 14.9c) e enxertado (Figura 14.9d).
 - As unidades repetidas empregadas em copolímeros de borrachas estão apresentadas na Tabela 14.5.
- Cristalinidade dos Polímeros**
- Quando as cadeias moleculares estão alinhadas e compactadas em um arranjo atômico ordenado, diz-se que existe uma condição de cristalinidade.
 - Também é possível a existência de polímeros amorfos, nos quais as cadeias estão desalinhadas e desordenadas.
 - Além de poderem ser inteiramente amorfos, os polímeros também podem exibir graus variáveis de cristalinidade; isto é, regiões cristalinas estão dispersas no interior de áreas amorfas.

- A cristalinidade é facilitada para os polímeros que são quimicamente simples e que apresentam cadeias com estruturas regulares e simétricas.
- A porcentagem de cristalinidade de um polímero semicristalino é função da sua massa específica, assim como das massas específicas dos materiais totalmente cristalino e totalmente amorfo, de acordo com a Equação 14.8.

Cristais Poliméricos

- As regiões cristalinas (ou cristalitos) têm forma de plaquetas e uma estrutura com cadeias dobradas (Figura 14.12) — as cadeias dentro de uma plaqueta estão alinhadas e dobram-se para a frente e para trás sobre elas mesmas, com as dobras ocorrendo nas faces.
- Muitos polímeros semicristalinos formam esferulitas; cada esferulita consiste em um conjunto de cristalitos lamelares com cadeias dobradas em forma de fita que irradiam para fora a partir do seu centro.

Defeitos em Polímeros

- Embora o conceito de defeito pontual nos polímeros seja diferente daquele para os metais e as cerâmicas, foi determinada a existência de lacunas, átomos intersticiais e átomos/íons de impureza e grupos de átomos/íons como intersticiais nas regiões cristalinas.
- Outros defeitos incluem as extremidades das cadeias, cadeias pendentes e cadeias frouxas e discordâncias (Figura 14.15).

Difusão em Materiais Poliméricos

- Em relação à difusão nos polímeros, as pequenas moléculas de substâncias externas difundem-se entre as cadeias moleculares por um mecanismo do tipo intersticial, de um vazio para um vazio adjacente.
- A difusão (ou permeação) de espécies gasosas é caracterizada, com frequência, em termos do coeficiente de permeabilidade, que é o produto do coeficiente de difusão e a solubilidade no polímero (Equação 14.10).
- As vazões de permeação são expressas usando uma forma modificada da primeira Lei de Fick (Equação 14.9).

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
14.5a	$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$	Peso molecular numérico médio	506
14.5b	$\bar{M}_p = \sum w_i M_i$	Peso molecular ponderal médio	506
14.6	$GP = \frac{\bar{M}_n}{m}$	Grau de polimerização	507
14.7	$\bar{m} = \sum f_j m_j$	Para um copolímero, o peso molecular médio de uma unidade repetida	515
14.8	$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \times 100$	Porcentagem de cristalinidade, em peso	517
14.9	$J = -P_M \frac{\Delta P}{\Delta x}$	Fluxo difusivo para a difusão em regime estacionário através de uma membrana polimérica	522

Lista de Símbolos

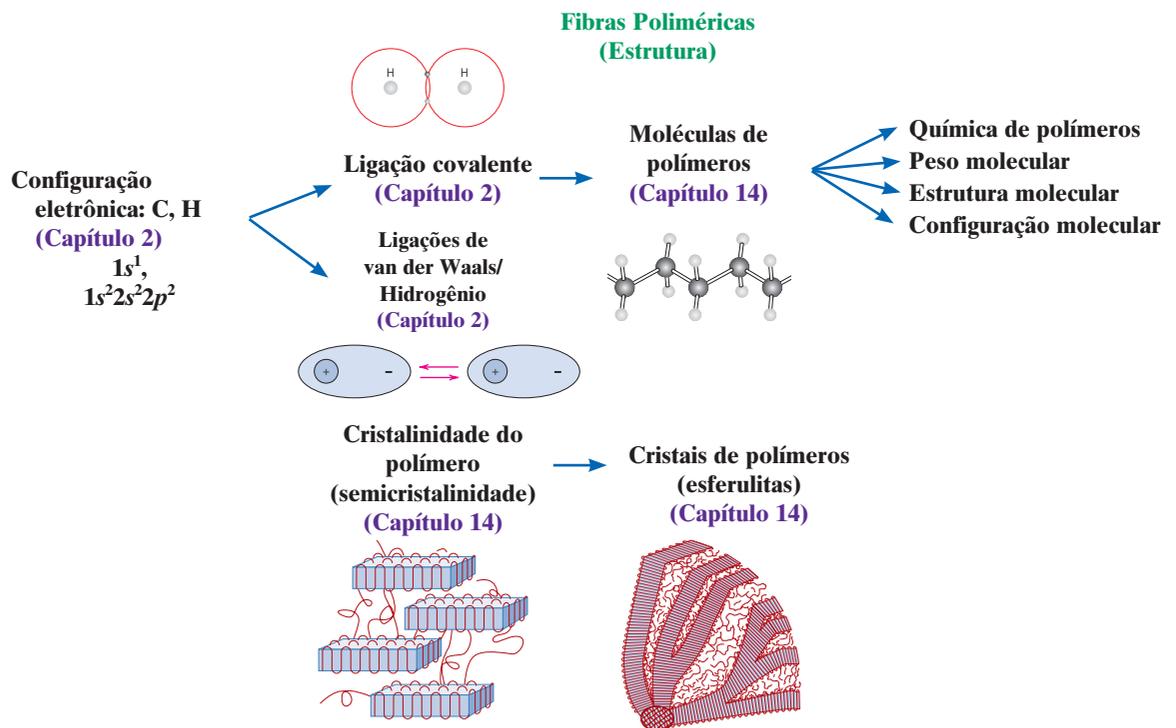
Símbolo	Significado
f_j	Fração molar da unidade repetida j em uma cadeia de um copolímero
m	Peso molecular da unidade repetida
M_i	Peso molecular médio na faixa de tamanhos i
m_j	Peso molecular da unidade repetida j em uma cadeia de um copolímero
ΔP	Diferença na pressão de um gás de um lado de uma membrana polimérica para o outro lado
P_M	Coefficiente de permeabilidade para a difusão em regime estacionário através de uma membrana polimérica

(Continua)

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
x_i	Fração do número total de cadeias moleculares que se encontram em uma faixa de tamanhos i
Δx	Espessura da membrana polimérica através da qual a difusão está ocorrendo
w_i	Fração mássica das moléculas que estão na faixa de tamanhos i
ρ_a	Massa específica de um polímero totalmente amorfo
ρ_c	Massa específica de um polímero completamente cristalino
ρ_e	Massa específica da amostra polimérica para a qual a porcentagem de cristalinidade deve ser determinada

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Nos mapas de conceitos a seguir, ilustramos as relações entre os vários componentes estruturais dos polímeros, como discutido neste capítulo (assim como no Capítulo 2), que influenciam as propriedades e o processamento das fibras de polímeros, como discutido no Capítulo 15.



Termos e Conceitos Importantes

bifuncional	esferulita	polímero
<i>cis</i> (estrutura)	estereoisomerismo	polímero com ligações cruzadas
configuração atática	estrutura molecular	polímero em rede
configuração isotática	funcionalidade	polímero linear
configuração sindiotática	grau de polimerização	polímero ramificado
copolímero	homopolímero	polímero termoplástico
copolímero aleatório	isomerismo	polímero termorrígido
copolímero alternado	insaturado	química molecular
copolímero em bloco	macromolécula	saturado
copolímero enxertado	modelo da cadeia dobrada	<i>trans</i> (estrutura)
cristalinidade (polímero)	monômero	trifuncional
cristalito	peso molecular	unidade repetida

REFERÊNCIAS

- Brazel, C. S., and S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.
- Carraher, C. E., Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 8th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- Cowie, J. M. G., and V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
- McCrum, N. G., C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Chapters 0–6.
- Painter, P. C., and M. M. Coleman, *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
- Rodriguez, F., C. Cohen, C. K. Ober, and L. Archer, *Principles of Polymer Systems*, 5th edition, Taylor & Francis, New York, 2003.
- Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.
- Young, R. J., and P. Lovell, *Introduction to Polymers*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Moléculas de Hidrocarbonetos

Moléculas Poliméricas

A Química das Moléculas dos Polímeros

14.1 Com base nas estruturas apresentadas neste capítulo, esboce as estruturas das unidades repetidas para os seguintes polímeros:

- (a) policlorotrifluoroetileno
(b) poli(álcool vinílico)

Peso molecular

14.2 Calcule os pesos moleculares das unidades repetidas para o seguinte:

- (a) politetrafluoroetileno
(b) poli(metacrilato de metila)
(c) náilon 6,6
(d) poli(tereftalato de etileno)

14.3 O peso molecular numérico médio de um poliestireno é de 500.000 g/mol. Calcule o grau de polimerização.

14.4 (a) Calcule o peso molecular da unidade repetida do polipropileno.

(b) Calcule o peso molecular numérico médio para um polipropileno para o qual o grau de polimerização é de 15.000.

14.5 A tabela a seguir lista os dados do peso molecular para um material feito em politetrafluoroetileno. Calcule o seguinte:

- (a) o peso molecular numérico médio
(b) o peso molecular ponderal médio
(c) o grau de polimerização

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	x_i	w_i
10.000–20.000	0,03	0,01
20.000–30.000	0,09	0,04
30.000–40.000	0,15	0,11
40.000–50.000	0,25	0,23
50.000–60.000	0,22	0,24
60.000–70.000	0,14	0,18
70.000–80.000	0,08	0,12
80.000–90.000	0,04	0,07

14.6 Os dados do peso molecular para um dado polímero estão representados a seguir. Calcule o seguinte:

(a) o peso molecular numérico médio

(b) o peso molecular ponderal médio

(c) Se é sabido que o grau de polimerização desse material é de 477, qual dos polímeros listados na Tabela 14.3 é esse polímero? Por quê?

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	x_i	w_i
8.000–20.000	0,05	0,02
20.000–32.000	0,15	0,08
32.000–44.000	0,21	0,17
44.000–56.000	0,28	0,29
56.000–68.000	0,18	0,23
68.000–80.000	0,10	0,16
80.000–92.000	0,03	0,05

14.7 É possível haver um homopolímero de poli(cloreto de vinila) com a distribuição mencionada, a seguir, de pesos moleculares e um grau de polimerização de 1120? Por que sim ou por que não?

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	w_i	x_i
8.000–20.000	0,02	0,05
20.000–32.000	0,08	0,15
32.000–44.000	0,17	0,21
44.000–56.000	0,29	0,28
56.000–68.000	0,23	0,18
68.000–80.000	0,16	0,10
80.000–92.000	0,05	0,03

14.8 O polietileno de alta densidade pode ser clorado pela indução de uma substituição aleatória de átomos de cloro em lugar dos átomos de hidrogênio.

(a) Determine a concentração de Cl (em %p) que deve ser adicionada, se essa substituição ocorre para 8% de todos os átomos de hidrogênio originais.

(b) Sob quais aspectos esse polietileno clorado difere do poli(cloreto de vinila)?

Forma Molecular

14.9 Para uma molécula de polímero linear com rotação livre, o comprimento total da cadeia estendida L depende do comprimento da ligação entre os átomos da cadeia d , do número total de ligações na molécula N , e do ângulo entre átomos adjacentes na cadeia principal θ , de acordo com

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (14.11)$$

Além disso, a distância média de uma extremidade à outra para uma série de moléculas poliméricas com contorção aleatória, r , conforme a Figura 14.6, é igual a

$$r = d\sqrt{N} \quad (14.12)$$

Um polietileno linear tem peso molecular numérico médio de 300.000 g/mol; calcule os valores médios de L e r para esse material.

- 14.10** Usando as definições para o comprimento total da cadeia molecular L (Equação 14.11) e a distância média de uma extremidade à outra da cadeia r (Equação 14.12), para um politetrafluoroetileno linear, determine o seguinte:
- (a) o peso molecular numérico médio para $L = 2000$ nm
 (b) o peso molecular numérico médio para $r = 15$ nm

Configurações Moleculares

- 14.11** Esboce partes de uma molécula linear de polipropileno que sejam (a) sindiotática, (b) atática e (c) isotática. Use diagramas esquemáticos bidimensionais conforme a nota de rodapé 9 deste capítulo.
- 14.12** Esboce as estruturas *cis* e *trans* para (a) o polibutadieno e (b) o policloropreno. Use diagramas esquemáticos bidimensionais, conforme a nota de rodapé 12 deste capítulo.

Polímeros Termoplásticos e Termorrígidos

- 14.13** Faça comparações entre os polímeros termoplásticos e os polímeros termorrígidos (a) em termos das características mecânicas ao serem aquecidos e (b) de acordo com as possíveis estruturas moleculares.
- 14.14** (a) É possível triturar e depois reutilizar o fenol-formaldeído? Por que sim ou por que não?
 (b) É possível triturar e depois reutilizar o polipropileno? Por que sim ou por que não?

Copolímeros

- 14.15** Esboce a estrutura repetida para cada um dos seguintes copolímeros alternados: (a) poli(etileno-propileno), (b) poli(butadieno-estireno) e (c) poli(isobutileno-isopreno).
- 14.16** O peso molecular numérico médio de um copolímero alternado de poli(acrilonitrila-butadieno) é de 1.000.000 g/mol; determine o número médio de unidades repetidas de estireno e butadieno por molécula.
- 14.17** Calcule o peso molecular numérico médio de um copolímero aleatório poli(isobutileno-isopreno) para o qual a fração de unidades repetidas de isobutileno é de 0,25; suponha que essa concentração corresponda a um grau de polimerização de 1500.
- 14.18** Sabe-se que um copolímero alternado apresenta um peso molecular numérico médio de 100.000 g/mol e um grau de polimerização de 2210. Se uma das unidades repetidas é o etileno, qual, entre o estireno, propileno, tetrafluoroetileno e cloreto de vinila, é a outra unidade repetida? Por quê?

14.19 (a) Determine a razão entre as unidades repetidas de butadieno e acrilonitrila em um copolímero que tem um peso molecular numérico médio de 250.000 g/mol e um grau de polimerização de 4640.

(b) Qual (será ou quais serão) o(s) tipo(s) desse copolímero, considerando as seguintes possibilidades: tipo aleatório, tipo alternado, tipo enxertado e tipo em bloco? Por quê?

14.20 Copolímeros com ligações cruzadas, consistindo em 35 %p etileno e 65 %p propileno, podem ter propriedades elásticas semelhantes às da borracha natural. Para um copolímero com essa composição, determine a fração de ambos os tipos de unidades repetidas.

14.21 Um copolímero aleatório poli(estireno-butadieno) apresenta peso molecular numérico médio de 350.000 g/mol e grau de polimerização de 5000. Calcule a fração de unidades repetidas de estireno e butadieno nesse copolímero.

Cristalinidade dos Polímeros

- 14.22** Explique, sucintamente, por que a tendência que um polímero tem em se cristalizar diminui com o aumento do peso molecular.
- 14.23** Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) Diga se é possível determinar se um polímero tem maior probabilidade de se cristalizar que o outro. (2) Se isso for possível, diga qual apresenta a maior probabilidade, e então cite a razão (ou razões) para sua escolha. (3) Se não for possível fazer essa determinação, diga por quê.
- (a) Poli(cloreto de vinila) linear e atático; polipropileno linear e isotático
 (b) Polipropileno linear e sindiotático; poli(*cis*-isopreno) com ligações cruzadas
 (c) Fenol-formaldeído em rede; poliestireno linear e isotático
 (d) Copolímero em bloco poli(acrilonitrila-isopreno); copolímero enxertado poli(cloropreno-isobutileno)

14.24 A massa específica do náilon 6,6 totalmente cristalino à temperatura ambiente é de 1,213 g/cm³. Além disso, à temperatura ambiente, a célula unitária para esse material é triclinica com os seguintes parâmetros de rede:

$$\begin{aligned} a &= 0,497 \text{ nm} & \alpha &= 48,4^\circ \\ b &= 0,547 \text{ nm} & \beta &= 76,6^\circ \\ c &= 1,729 \text{ nm} & \gamma &= 62,5^\circ \end{aligned}$$

Se o volume de uma célula unitária triclinica, V_{tri} , é uma função desses parâmetros de rede de acordo com

$$V_{\text{tri}} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \frac{2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

determine o número de unidades repetidas por célula unitária.

14.25 As massas específicas e porcentagens de cristalinidade associadas a dois materiais de poli(tereftalato de etileno) são as seguintes:

ρ (g/cm ³)	cristalinidade (%)
1,408	74,3
1,343	31,2

(a) Calcule as massas específicas do poli(tereftalato de etileno) totalmente cristalino e totalmente amorfo.

(b) Determine a porcentagem de cristalinidade de uma amostra que tem massa específica de $1,382 \text{ g/cm}^3$.

- 14.26** As massas específicas e porcentagens de cristalinidade associadas a dois materiais de polipropileno são as seguintes:

$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	cristalinidade (%)
0,904	62,8
0,895	54,4

(a) Calcule as massas específicas de polipropileno totalmente cristalino e totalmente amorfo.

(b) Determine a massa específica de uma amostra com cristalinidade de 74,6%.

Difusão em Materiais Poliméricos

- 14.27** Considere a difusão do oxigênio através de uma lâmina de polietileno de baixa densidade (PEBD) com $15 \mu\text{m}$ de espessura. As pressões de oxigênio nas duas faces são de 2000 kPa e 150 kPa, as quais são mantidas constantes. Supondo condições de regime estacionário, qual é o fluxo difusivo [em $(\text{cm}^3 \text{ CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] a 298 K?

- 14.28** O dióxido de carbono difunde-se através de uma lâmina de polietileno de alta densidade (PEAD) com $50 \mu\text{m}$ de espessura a uma taxa de $2,2 \times 10^{-8} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ a 325 K. As pressões do dióxido de carbono nas duas faces são de 4000 kPa e 2500 kPa, as quais são mantidas constantes. Supondo condições de regime estacionário, qual é o coeficiente de permeabilidade a 325 K?

- 14.29** O coeficiente de permeabilidade de um tipo de molécula gasosa pequena em um polímero depende da temperatura absoluta, de acordo com a seguinte equação:

$$P_M = P_{M_0} \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right)$$

em que P_{M_0} e Q_p são constantes para um dado par gás-polímero. Considere a difusão da água através de uma lâmina de poliestireno com $30 \mu\text{m}$ de espessura. As pressões do vapor d'água nas duas faces são de 20 kPa e 1 kPa, as quais são mantidas constantes. Calcule o fluxo difusivo [em $(\text{cm}^3 \text{ CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] a 350 K. Para esse sistema de difusão

$$P_{M_0} = 9,0 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 \text{ CNTP})(\text{cm})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

$$Q_p = 42.300 \text{ J/mol}$$

Considere, ainda, uma condição de difusão em regime estacionário.

Problema com Planilha Eletrônica

- 14.1PE** Para um polímero específico, considerando pelo menos dois valores de massa específica e suas porcentagens de cristalinidade correspondentes, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário determinar o seguinte:

- A massa específica do polímero totalmente cristalino
- A massa específica do polímero totalmente amorfo
- A porcentagem de cristalinidade para uma dada massa específica
- A massa específica para uma porcentagem de cristalinidade específica

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

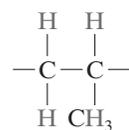
- 14.1FE** Qual (ou quais) tipo(s) de ligação(ões) é(são) encontrado(s) entre os átomos dentro das moléculas de hidrocarbonetos?

- Ligações iônicas
- Ligações covalentes
- Ligações de van der Waals
- Ligações metálicas

- 14.2FE** Como as massas específicas de polímeros cristalinos e amorfos de um mesmo material e com pesos moleculares idênticos se comparam?

- Massa específica do polímero cristalino < massa específica do polímero amorfo
- Massa específica do polímero cristalino = massa específica do polímero amorfo
- Massa específica do polímero cristalino > massa específica do polímero amorfo

- 14.3FE** Qual é o nome do polímero representado pela unidade repetida mencionada a seguir?



- Poli(metacrilato de metila)
- Polietileno
- Polipropileno
- Poliestireno

Capítulo 15 Características, Aplicações e Processamento dos Polímeros

A fotografia (a) mostra bolas de bilhar feitas a partir de fenol-formaldeído (baquelite). O texto *Materiais de Importância* que segue a Seção 15.15 discute a invenção do fenol-formaldeído e seu uso, em substituição ao marfim, em bolas de bilhar. A fotografia (b) mostra uma mulher jogando bilhar.



© RapidEye/iStockphoto

(b)



© William D. Callister, Jr.

(a)

POR QUE ESTUDAR *Características, Aplicações e Processamento dos Polímeros?*

Existem várias razões pelas quais um engenheiro deve saber algo sobre as características, as aplicações e o processamento dos materiais poliméricos. Os polímeros são usados em uma ampla variedade de aplicações, tais como em materiais de construção e no processamento de microeletrônicos. Dessa forma, a maioria dos engenheiros terá que trabalhar com polímeros em algum ponto de sua carreira. A compreensão dos mecanismos pelos quais os

polímeros se deformam elásticamente e plasticamente permite que seus módulos de elasticidade e suas resistências sejam alterados e controlados (Seções 15.7 e 15.8). Além disso, podem ser incorporados aditivos aos materiais poliméricos para modificar uma gama de propriedades, incluindo resistência, resistência a abrasão, tenacidade, estabilidade térmica, rigidez, capacidade de deterioração, cor e resistência ao fogo (Seção 15.21).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Traçar gráficos esquemáticos para os três comportamentos tensão-deformação característicos observados nos materiais poliméricos.
2. Descrever/esboçar os vários estágios das deformações elástica e plástica de um polímero semicristalino (esferulítico).
3. Discutir a influência dos seguintes fatores sobre o módulo de tração e/ou limite de resistência à tração de um polímero: (a) peso molecular, (b) grau de cristalinidade, (c) pré-deformação, e (d) tratamento térmico de materiais não deformados.
4. Descrever o mecanismo molecular pelo qual os polímeros elastoméricos deformam-se elasticamente.
5. Listar quatro características ou componentes estruturais de um polímero que afetam tanto sua temperatura de fusão quanto sua temperatura de transição vítrea.
6. Citar os sete tipos diferentes de aplicações dos polímeros e, para cada um deles, comentar suas características gerais.
7. Descrever sucintamente os mecanismos de polimerização por adição e por condensação.
8. Citar os cinco tipos de aditivos para polímeros e, para cada um deles, indicar como ele modifica as propriedades.
9. Citar e descrever sucintamente cinco técnicas de fabricação usadas para os polímeros plásticos.

15.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo discute algumas das características importantes dos materiais poliméricos e os vários tipos e técnicas de processamento.

Comportamento Mecânico dos Polímeros

15.2 COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas por muitos dos mesmos parâmetros que são usados para os metais — isto é, módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência à tração. Para muitos materiais poliméricos, um simples ensaio tensão-deformação é empregado para caracterizar alguns desses parâmetros mecânicos.¹ As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são altamente sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos etc.). Para os polímeros, são necessárias algumas modificações nas técnicas de ensaio e nas configurações dos corpos de prova em comparação com as que são usadas para os metais (Capítulo 6), especialmente para materiais altamente elásticos, como as borrachas.



Polímeros

Tipicamente, para os materiais poliméricos são encontrados três tipos diferentes de comportamento tensão-deformação, como representado na Figura 15.1. A curva *A* ilustra o comportamento tensão-deformação para um polímero frágil, mostrando que ele fratura enquanto se deforma elasticamente. O comportamento para um material plástico, curva *B*, é semelhante ao de muitos materiais metálicos; a deformação inicial é elástica, seguida por escoamento e uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação exibida pela curva *C* é totalmente elástica; essa elasticidade típica da borracha (grandes deformações recuperáveis e produzidas sob baixos níveis de tensão) é exibida por uma classe de polímeros denominada **elastômeros**.

elastômero

¹Norma ASTM D638, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” (Método Padronizado para Ensaio das Propriedades à Tração dos Plásticos).

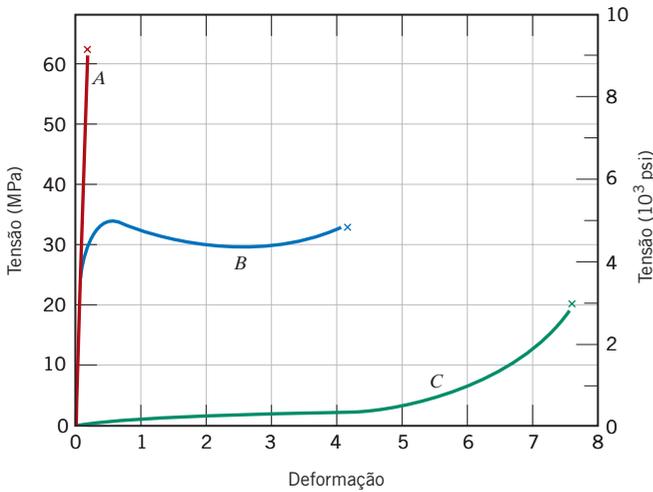


Figura 15.1 Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C).

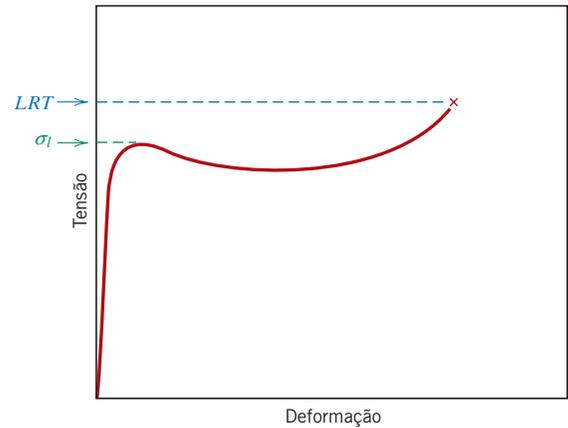


Figura 15.2 Curva tensão-deformação esquemática para um polímero plástico, mostrando como são determinados os limites de escoamento e de resistência à tração.

O módulo de elasticidade (denominado *módulo de tração* ou, algumas vezes, apenas *módulo* para os polímeros) e a ductilidade, em termos da porcentagem do alongamento, são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais (Seções 6.3 e 6.6). Para os polímeros plásticos (curva B, Figura 15.1), o limite de escoamento é tomado como o valor máximo na curva, que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear (Figura 15.2). A tensão nesse ponto de máximo é o limite de escoamento (σ_l). Além disso, o limite de resistência à tração (LRT) corresponde à tensão na qual ocorre a fratura (Figura 15.2); o valor de LRT pode ser maior ou menor que o valor de σ_l . A resistência, para esses polímeros plásticos, é tomada normalmente como o limite de resistência à tração. A Tabela 15.1 apresenta essas propriedades mecânicas para vários materiais poliméricos; listas mais abrangentes são fornecidas nas Tabelas B.2 a B.4, no Apêndice B.

Os polímeros são, em muitos aspectos, mecanicamente diferentes dos metais (Figuras 1.5, 1.6 e 1.7). Por exemplo, o módulo dos materiais poliméricos altamente elásticos pode ser tão baixo quanto 7 MPa (10^3 psi), mas também pode ser tão elevado quanto 4 GPa ($0,6 \times 10^6$ psi) para alguns dos polímeros muito rígidos; os valores dos módulos para os metais são muito maiores e variam entre 48 GPa e 410 GPa (7×10^6 a 60×10^6 psi). Os limites máximos de resistência à tração para os polímeros são da ordem de 100 MPa (15.000 psi), enquanto para algumas ligas metálicas eles atingem 4100 MPa (600.000 psi). Enquanto os metais raramente se alongam plasticamente além de 100%, alguns polímeros muito elásticos podem apresentar alongamentos superiores a 1000%.

Além disso, as características mecânicas dos polímeros são muito mais sensíveis a mudanças de temperatura próximo à temperatura ambiente. Considere o comportamento tensão-deformação para o poli(metacrilato de metila) (Plexiglas) em várias temperaturas entre 4°C e 60°C (40°F e 140°F) (Figura 15.3). Um aumento na temperatura produz (1) redução no módulo de elasticidade, (2) redução no limite de resistência à tração, e (3) melhora na ductilidade — a 4°C (40°F) o material é totalmente frágil, enquanto há uma deformação plástica considerável tanto a 50°C quanto a 60°C (122°F e 140°F).

A influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico também pode ser importante. Em geral, uma diminuição na taxa de deformação tem a mesma influência sobre as características tensão-deformação que um aumento na temperatura; isto é, o material torna-se mais macio e mais dúctil.

15.3 DEFORMAÇÃO MACROSCÓPICA



Polímeros

Alguns aspectos da deformação macroscópica dos polímeros semicristalinos merecem nossa atenção. A curva tensão-deformação em tração para um material semicristalino que inicialmente não estava deformado está mostrada na Figura 15.4; também estão incluídas nessa figura as representações esquemáticas dos perfis do corpo de prova em vários estágios de deformação. São evidentes na curva os limites de escoamento superior e inferior, os quais são seguidos por uma região aproximadamente horizontal. No limite de escoamento superior, um pequeno pescoço se forma na seção útil do corpo

Tabela 15.1 Características Mecânicas à Temperatura Ambiente de Alguns dos Polímeros Mais Comuns

Material	Gravidade Específica	Módulo em Tração [GPa (ksi)]	Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Alongamento na Ruptura (%)
Poliétileno (baixa densidade)	0,917–0,932	0,17–0,28 (25–41)	8,3–31,4 (1,2–4,55)	9,0–14,5 (1,3–2,1)	100–650
Poliétileno (alta densidade)	0,952–0,965	1,06–1,09 (155–158)	22,1–31,0 (3,2–4,5)	26,2–33,1 (3,8–4,8)	10–1200
Poli(cloreto de vinila)	1,30–1,58	2,4–4,1 (350–600)	40,7–51,7 (5,9–7,5)	40,7–44,8 (5,9–6,5)	40–80
Politetrafluoroetileno	2,14–2,20	0,40–0,55 (58–80)	20,7–34,5 (3,0–5,0)	13,8–15,2 (2,0–2,2)	200–400
Polipropileno	0,90–0,91	1,14–1,55 (165–225)	31–41,4 (4,5–6,0)	31,0–37,2 (4,5–5,4)	100–600
Poliestireno	1,04–1,05	2,28–3,28 (330–475)	35,9–51,7 (5,2–7,5)	25,0–69,0 (3,63–10,0)	1,2–2,5
Poli(metacrilato de metila)	1,17–1,20	2,24–3,24 (325–470)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	53,8–73,1 (7,8–10,6)	2,0–5,5
Fenol-formaldeído	1,24–1,32	2,76–4,83 (400–700)	34,5–62,1 (5,0–9,0)	—	1,5–2,0
Náilon 6,6	1,13–1,15	1,58–3,80 (230–550)	75,9–94,5 (11,0–13,7)	44,8–82,8 (6,5–12)	15–300
Poliéster (PET)	1,29–1,40	2,8–4,1 (400–600)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	59,3 (8,6)	30–300
Policarbonato	1,20	2,38 (345)	62,8–72,4 (9,1–10,5)	62,1 (9,0)	110–150

Fonte: *Modern Plastics Encyclopedia '96*. Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies. Reimpressa com permissão.

de prova. Nesse pescoço, as cadeias ficam orientadas (isto é, os eixos da cadeia ficam alinhados paralelamente à direção do alongamento, em uma condição que está representada esquematicamente na Figura 15.13d), o que leva a um aumento localizado da resistência. Conseqüentemente, há nesse ponto uma resistência à continuidade da deformação, e o alongamento do corpo de prova prossegue pela propagação do pescoço ao longo do comprimento útil; o fenômeno de orientação das cadeias (Figura 15.13d) acompanha essa extensão do pescoço. Esse comportamento em tração pode ser contrastado com o encontrado para os metais dúcteis (Seção 6.6), nos quais, uma vez que um pescoço tenha sido formado, toda a deformação subsequente fica confinada nessa região do pescoço.

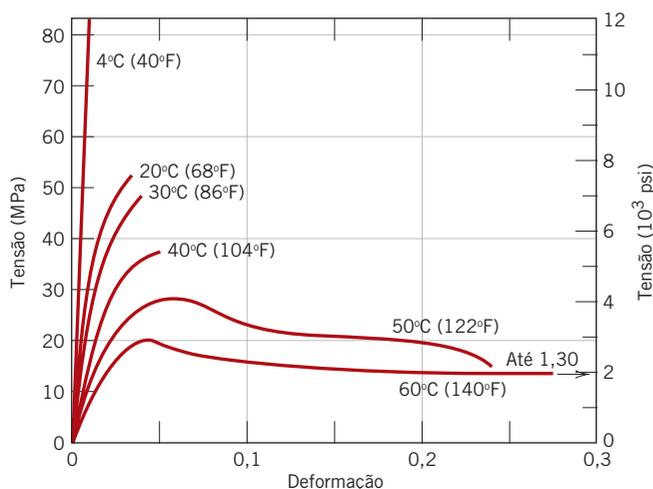
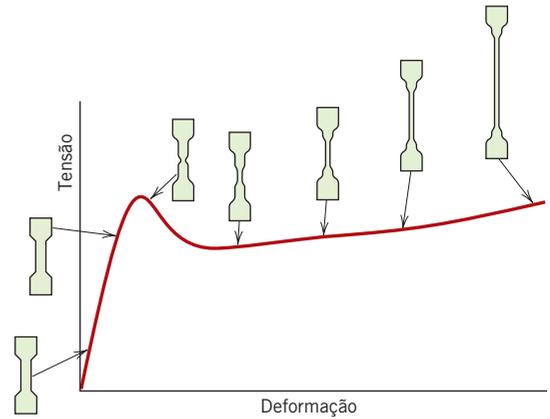


Figura 15.3 Influência da temperatura nas características tensão-deformação de um poli(metacrilato de metila). (Reimpressa com permissão de T. S. Carswell e H. K. Nason, “Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics“, em *Symposium on Plastics*. Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.)

Figura 15.4 Curva tensão-deformação esquemática em tração para um polímero semicristalino. Os perfis do corpo de prova nos vários estágios da deformação estão incluídos. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright © 1974, p. 488. Reimpressa com permissão de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)



Verificação de Conceitos 15.1 Ao citar a ductilidade como uma porcentagem do alongamento para os polímeros semicristalinos, não é necessário especificar o comprimento útil do corpo de prova, como ocorre para os metais. Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

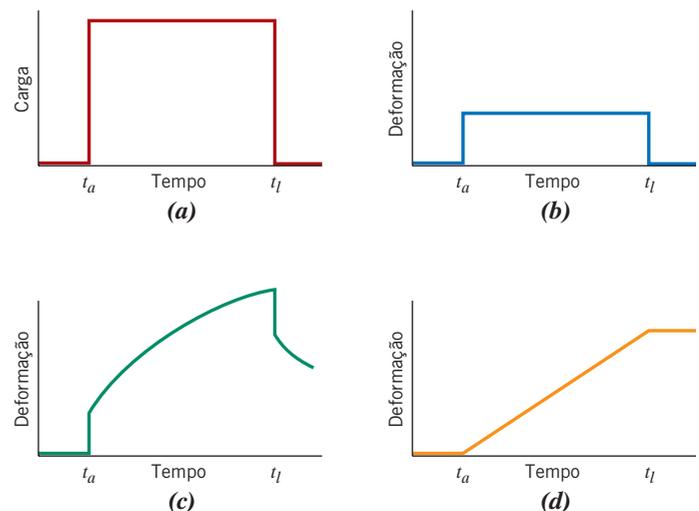
15.4 DEFORMAÇÃO VISCOELÁSTICA

Um polímero amorfo pode se comportar como um vidro em temperaturas baixas, como um sólido com as características de uma borracha em temperaturas intermediárias [acima da temperatura de transição vítrea (Seção 15.12)] e como um líquido viscoso, conforme a temperatura é aumentada ainda mais. Sob deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico em baixas temperaturas pode ser elástico; isto é, de acordo com a Lei de Hooke, $\sigma = E\epsilon$. Em temperaturas mais altas, prevalece um comportamento viscoso ou semelhante ao de um líquido. Em temperaturas intermediárias, o polímero é um sólido com características de borracha, exibindo características mecânicas que são uma combinação desses dois extremos; essa condição é denominada **viscoelasticidade**.

viscoelasticidade

A deformação elástica é instantânea; isso significa que a deformação total ocorre no instante em que a tensão é aplicada ou liberada (isto é, a deformação é independente do tempo). Além disso, com a liberação das tensões externas, a deformação é totalmente recuperada — a amostra assume suas dimensões originais. Esse comportamento está representado na Figura 15.5b na forma de um gráfico da deformação em função do tempo, para a curva de carregamento instantâneo em função do tempo mostrada na Figura 15.5a.

Figura 15.5 (a) Gráfico da carga em função do tempo, onde a carga é aplicada instantaneamente no momento t_a e liberada em t_l . Para o ciclo carga-tempo em (a), as respostas da deformação em função do tempo são para comportamentos totalmente elástico (b), viscoelástico (c), e viscoso (d).



Em contraste, para um comportamento totalmente viscoso, a deformação não é instantânea; isto é, em resposta à aplicação de uma tensão, a deformação é retardada ou dependente do tempo. Além disso, essa deformação não é reversível ou completamente recuperada após a tensão ter sido liberada. Esse fenômeno está demonstrado na Figura 15.5d.

Para o comportamento viscoelástico intermediário, a imposição de uma tensão, como mostrado na Figura 15.5a, resulta em uma deformação elástica instantânea, que é seguida por uma deformação viscosa, dependente do tempo, e constitui uma forma de anelasticidade (Seção 6.4); esse comportamento está mostrado na Figura 15.5c.

Um exemplo familiar desses extremos viscoelásticos é encontrado em um polímero de silicone vendido como uma novidade, conhecido nos Estados Unidos como “*Silly Putty*” (“Gel Bobo”). Quando esse gel é enrolado na forma de uma bola e jogado contra uma superfície horizontal, ele quica de forma elástica — a taxa de deformação durante o rebote é muito rápida. Por outro lado, quando ele é tracionado com a aplicação de uma tensão gradual e crescente, o material se alonga ou escoou como se fosse um líquido altamente viscoso. Para esse e outros materiais viscoelásticos, a taxa de deformação determina se a deformação é elástica ou viscosa.

Módulo de Relaxação Viscoelástico

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos depende tanto do tempo quanto da temperatura; várias técnicas experimentais podem ser empregadas para medir e quantificar esse comportamento. Medidas da *relaxação de tensão* são uma possibilidade. Nesses ensaios, inicialmente, uma amostra é deformada rapidamente em tração até um nível de deformação predeterminado e relativamente baixo. A tensão necessária para manter essa deformação é medida em função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. Observa-se que a tensão diminui com o tempo em razão de processos de relaxação moleculares que ocorrem no polímero. Podemos definir um **módulo de relaxação** $E_r(t)$, um módulo de elasticidade dependente do tempo para polímeros viscoelásticos, como

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (15.1)$$

em que $\sigma(t)$ é a tensão dependente do tempo medida, e ϵ_0 é o nível de deformação, que é mantido constante.

Além disso, a magnitude do módulo de relaxação é uma função da temperatura. Para caracterizar mais completamente o comportamento viscoelástico de um polímero, medidas da relaxação de tensão devem ser conduzidas isotermicamente em diversas temperaturas. A Figura 15.6 é um gráfico esquemático do logaritmo de $E_r(t)$ em função do logaritmo do tempo para um polímero com comportamento viscoelástico. Estão incluídas as curvas geradas em várias temperaturas. As características principais nesse gráfico são que (1) a magnitude de $E_r(t)$ diminui com o tempo (correspondendo a um decaimento na tensão, Equação 15.1) e (2) as curvas deslocam-se para valores menores de $E_r(t)$ com o aumento da temperatura.

Para representar a influência da temperatura, são tomados pontos em um instante de tempo específico no gráfico de $\log E_r(t)$ em função do \log tempo — por exemplo, t_1 na Figura 15.6 — e então esses dados são representados como $\log E_r(t_1)$ em função da temperatura. A Figura 15.7 mostra um desses gráficos para um poliestireno amorfo (atático); nesse caso, t_1 foi tomado arbitrariamente em 10 s após a aplicação da carga. Várias regiões distintas podem ser observadas na curva mostrada nessa figura. Nas temperaturas mais baixas, na região vítrea, o material é rígido e frágil, e o valor de $E_r(10)$ é o do módulo de elasticidade, que inicialmente é virtualmente independente da temperatura. Nessa faixa de temperaturas, as características da deformação em função do tempo são como está representado na Figura 15.5b. Em um nível molecular, nessas temperaturas, as longas cadeias moleculares estão essencialmente congeladas em suas posições.

Conforme a temperatura aumenta, $E_r(10)$ cai abruptamente por um fator de aproximadamente 10^3 , em um intervalo de temperaturas de 20°C (35°F); essa região é algumas vezes chamada de *coriácea* (semelhante ao couro), ou de *região de transição vítrea*, e a temperatura de transição vítrea (T_v , Seção 15.13) encontra-se próxima à extremidade superior de temperatura; para o poliestireno (Figura 15.7), $T_v = 100^\circ\text{C}$ (212°F). Nessa região de temperaturas, uma amostra de polímero será coriácea; isto é, a deformação será dependente do tempo e não será totalmente recuperada quando a carga aplicada for liberada; essas características estão representadas na Figura 15.5c.

Na região de temperaturas do platô borrachoso (Figura 15.7), o material se deforma como uma borracha; nessa região estão presentes tanto componentes elásticos quanto viscosos, e a deformação é facilmente produzida, uma vez que o módulo de relaxação é relativamente baixo.

módulo de relaxação

Módulo de relaxação — razão entre a tensão dependente do tempo e um valor de deformação constante

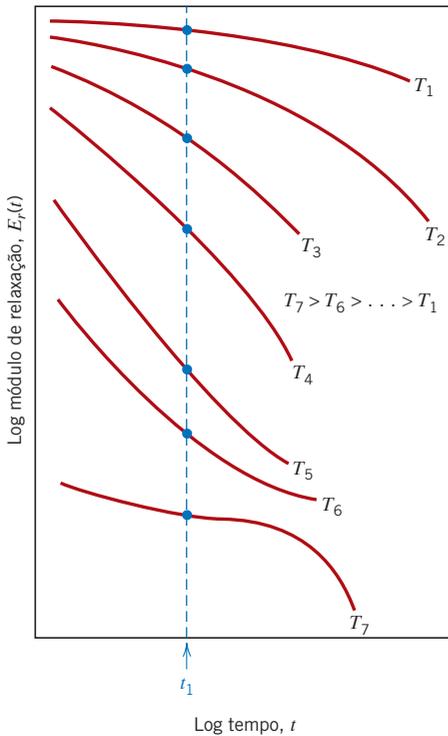


Figura 15.6 Gráfico esquemático do logaritmo do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo para um polímero viscoelástico; as curvas isotérmicas foram geradas nas temperaturas T_1 a T_7 . A dependência do módulo de relaxação em relação à temperatura está representada como o $\log E_r(t_1)$ em função da temperatura.

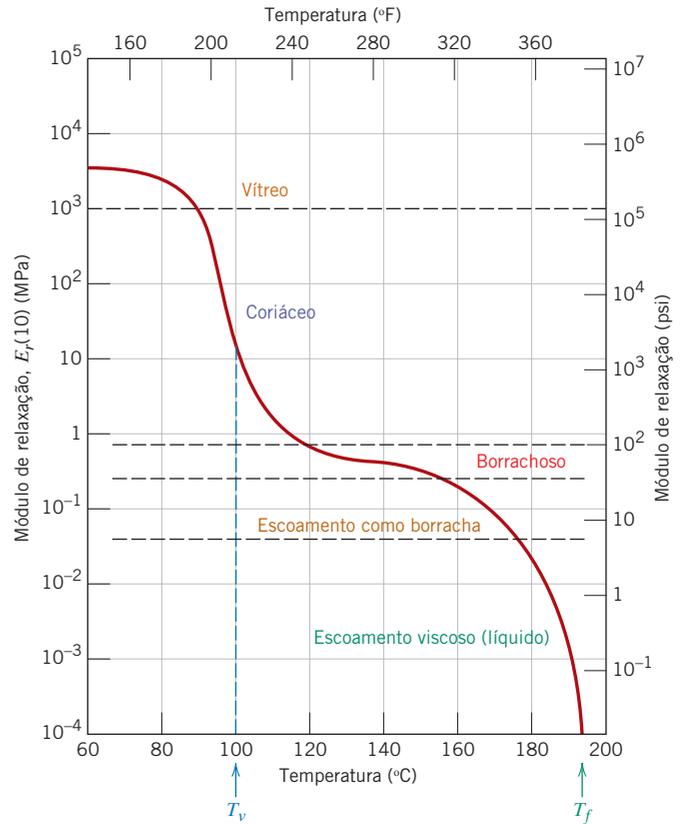


Figura 15.7 Logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para o poliestireno amorfo, mostrando as cinco regiões que apresentam comportamentos viscoelásticos diferentes. (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

As duas regiões finais, que ocorrem em temperaturas mais altas, são as de escoamento borrachoso e de escoamento viscoso. No aquecimento com essas temperaturas, o material apresenta uma transição gradual para um estado semelhante ao de uma borracha mole e, finalmente, para um líquido viscoso. Na região de escoamento borrachoso, o polímero é um líquido muito viscoso, que exibe as componentes de escoamento elástico e viscoso. Na região de escoamento viscoso, o módulo diminui drasticamente com o aumento da temperatura; novamente, o comportamento deformação-tempo é como o representado na Figura 15.5d. Do ponto de vista molecular, o movimento das cadeias se intensifica de uma forma tão grande que no escoamento viscoso os segmentos de cadeia apresentam movimentos vibracionais e rotacionais bastante independentes uns dos outros. Nessas temperaturas, toda deformação é inteiramente viscosa e, essencialmente, não há qualquer comportamento elástico.

Normalmente, o comportamento da deformação de um polímero viscoso é especificado em termos da viscosidade, que é uma medida da resistência de um material ao escoamento em razão de forças de cisalhamento. A viscosidade está discutida para os vidros inorgânicos na Seção 12.10.

A taxa de aplicação da tensão também influencia as características viscoelásticas. O aumento da taxa de aplicação de carga tem a mesma influência que a redução da temperatura.

O comportamento de $\log E_r(10)$ em função da temperatura para poliestirenos com várias configurações moleculares está representado na Figura 15.8. A curva para o material amorfo (curva C) é a mesma apresentada na Figura 15.7. Para um poliestireno atático com poucas ligações cruzadas (curva B), a região borrachosa forma um platô que se estende até a temperatura na qual o polímero se decompõe; esse material não apresentará fusão. Para um maior número de ligações cruzadas, a magnitude do valor do platô $E_r(10)$ também aumentará. As borrachas ou materiais elastoméricos exibem esse tipo de comportamento, e são usados normalmente em temperaturas que se encontram na faixa desse platô.

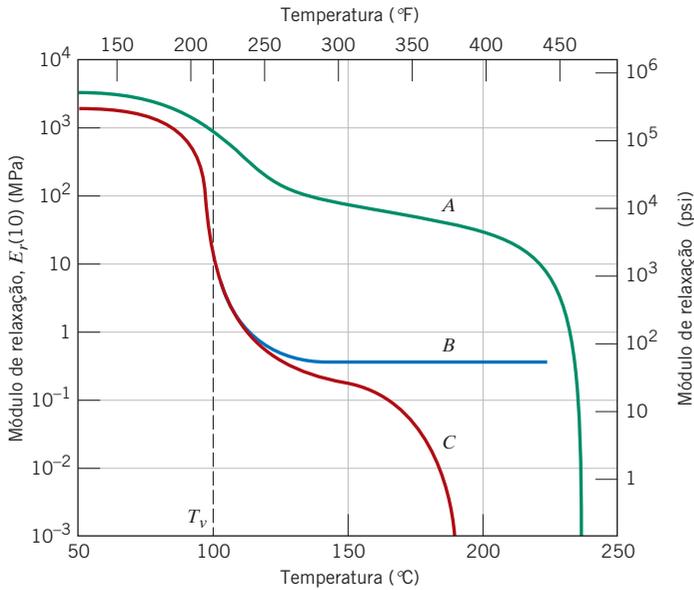


Figura 15.8 Logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para um poliestireno isotático cristalino (curva A), um poliestireno atático com poucas ligações cruzadas (curva B), e um poliestireno amorfo (curva C). (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Na Figura 15.8 também está mostrada a dependência em relação à temperatura para um poliestireno isotático quase totalmente cristalino (curva A). A diminuição de $E_r(10)$ em T_v é muito menos pronunciada do que a dos demais poliestirenos, uma vez que apenas uma pequena fração do volume desse material é amorfa e apresenta transição vítrea. Além disso, o módulo de relaxação é mantido em um valor relativamente elevado com o aumento da temperatura até a aproximação da temperatura de fusão T_f . A partir da Figura 15.8, a temperatura de fusão desse poliestireno isotático é de aproximadamente 240°C (460°F).

Fluência Viscoelástica

Muitos materiais poliméricos são suscetíveis a deformações dependentes do tempo quando o nível de tensão é mantido constante; tal deformação é denominada *fluência viscoelástica*. Esse tipo de deformação pode ser significativo, mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas, que se encontram abaixo do limite de escoamento do material. Por exemplo, os pneus de automóveis podem desenvolver áreas achatadas em suas superfícies de contato quando o automóvel fica estacionado por períodos de tempo prolongados. Os ensaios de fluência em polímeros são conduzidos da mesma maneira que com os metais (Capítulo 8); isto é, uma tensão (normalmente de tração) é aplicada instantaneamente e é mantida em um nível constante enquanto a deformação é medida em função do tempo. Além disso, os testes são realizados sob condições isotérmicas. Os resultados de fluência são representados como um *módulo de fluência* dependente do tempo, $E_f(t)$, que é definido pela expressão²

$$E_f(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \quad (15.2)$$

em que σ_0 é a tensão constante aplicada e $\epsilon(t)$ é a deformação dependente do tempo. O módulo de fluência também é sensível à temperatura e diminui com o aumento da temperatura.

Em relação à influência da estrutura molecular sobre as características de fluência, de modo geral a suscetibilidade à fluência diminui [isto é, $E_f(t)$ aumenta] conforme o grau de cristalinidade aumenta.

²A flexibilidade à fluência, $J_f(t)$, é o inverso do módulo de fluência, e algumas vezes também é usada nesse contexto.



Verificação de Conceitos 15.2 Um poliestireno amorfo que é deformado a 120°C exibirá qual dos comportamentos mostrados na Figura 15.5?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

15.5 FRATURA DE POLÍMEROS

As resistências à fratura dos materiais poliméricos são baixas em relação às dos metais e das cerâmicas. Como regra geral, o modo de fratura nos polímeros termofixos (redes com muitas ligações cruzadas) é frágil. Em termos simples, durante o processo de fratura, trincas se formam em regiões em que há uma concentração de tensões localizada (isto é, riscos, entalhes e defeitos afilados). Como ocorre com os metais (Seção 8.5), a tensão é amplificada nas extremidades dessas trincas, o que leva à propagação da trinca e à fratura. As ligações covalentes na rede ou nas ligações cruzadas são rompidas durante a fratura.

Para os polímeros termoplásticos, é possível tanto o modo de fratura dúctil quanto o de fratura frágil, e muitos desses materiais são capazes de apresentar uma transição de dúctil para frágil. Os fatores que favorecem a fratura frágil são uma redução na temperatura, um aumento na taxa de deformação, a presença de um entalhe afilado, uma maior espessura da amostra, e qualquer modificação na estrutura do polímero que aumente a temperatura de transição vítrea (T_g) (veja a Seção 15.14). Os termoplásticos vítreos são frágeis abaixo de sua temperatura de transição vítrea. No entanto, conforme a temperatura é elevada, eles se tornam dúcteis na vizinhança de suas temperaturas de transição vítrea e apresentam escoamento plástico antes da fratura. Esse comportamento é demonstrado pelas características tensão-deformação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) na Figura 15.3. A 4°C, o PMMA é totalmente frágil, enquanto a 60°C ele se torna extremamente dúctil.

Um fenômeno que precede com frequência a fratura em alguns polímeros termoplásticos é a *fibrilação* ou *fissuramento* (*crazing*). Associadas à fibrilação existem regiões que apresentam deformações plásticas muito localizadas, as quais levam à formação de microvazios pequenos e interligados (Figura 15.9a). Pontes fibrilares (ou fibrilas) formam-se entre esses microvazios, onde as cadeias moleculares ficam orientadas, como mostrado na Figura 15.13d. Se a carga de tração aplicada for suficiente, essas pontes alongarão e romperão, levando ao crescimento e ao coalescimento dos microvazios. Conforme os microvazios coalescem, trincas começam a se formar, como está demonstrado na Figura 15.9b. Uma fibrilação é diferente de uma trinca no sentido de que ela pode suportar uma carga através de sua extensão. Além disso, esse processo de crescimento da fibrilação antes do trincamento absorve energia de fratura e aumenta efetivamente a tenacidade à fratura do polímero. Nos polímeros vítreos, as trincas propagam-se com pequena formação de fibrilação, o que resulta

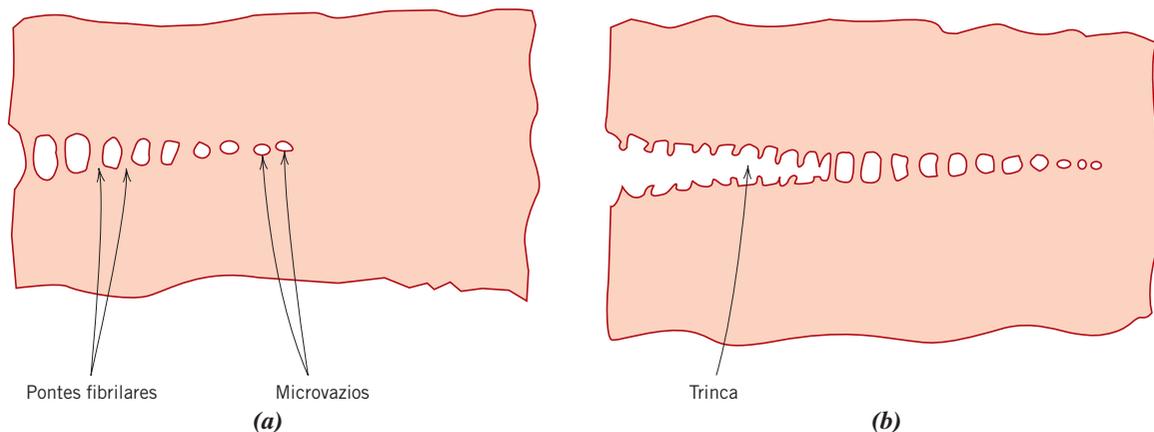


Figura 15.9 Desenhos esquemáticos de (a) uma fibrilação em que são mostrados os microvazios e as pontes fibrilares (fibrilas) e (b) uma fibrilação seguida pela formação de uma trinca.

(De J. W. S. Hearle, *Polymers and Their Properties*, Vol. 1, Fundamentals of Structure and Mechanics, Ellis Horwood, Ltd., Chichester, West Sussex, Inglaterra, 1982.)

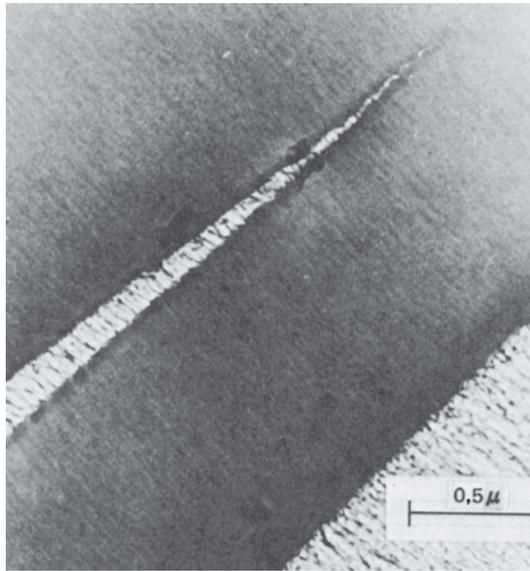


Figura 15.10 Micrografia de uma fibrilação no poli(óxido de fenileno).

(De R. P. Kambour e R. E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", em *Polymer Science, A Materials Science Handbook*, A. D. Jenkins, Editor. Reimpressa com permissão da Elsevier Science Publishers.)

em baixas tenacidades à fratura. A fibrilação se forma em regiões altamente tensionadas, que estão associadas a riscos, defeitos e heterogeneidades moleculares; além disso, ela se propaga perpendicularmente à tensão de tração aplicada e apresenta tipicamente uma espessura de 5 μm ou menos. A Figura 15.10 é uma micrografia mostrando uma fibrilação.

Os princípios da mecânica da fratura que foram desenvolvidos na Seção 8.5 também se aplicam aos polímeros frágeis e quase frágeis; a suscetibilidade desses materiais à fratura quando uma trinca está presente pode ser expressa em termos da tenacidade à fratura em deformação plana. A magnitude de K_{Ic} dependerá das características do polímero (peso molecular, cristalinidade percentual etc.), assim como da temperatura, da taxa de deformação e do ambiente externo. Valores representativos de K_{Ic} para vários polímeros estão incluídos na Tabela 8.1 e na Tabela B.5, no Apêndice B.

15.6 CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DIVERSAS

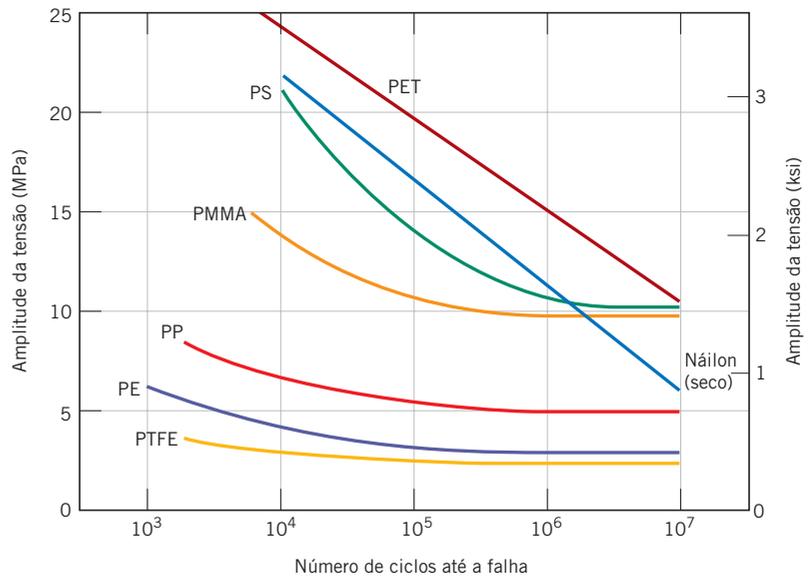
Resistência ao Impacto

O grau de resistência de um material polimérico à aplicação de uma carga de impacto pode ser importante em algumas aplicações. Os ensaios Izod ou Charpy são normalmente empregados para avaliar a resistência ao impacto (Seção 8.6). Da mesma forma que os metais, os polímeros podem exibir fratura dúctil ou frágil sob uma carga de impacto, dependendo da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação e do modo de aplicação da carga, como foi discutido na seção anterior. Tanto os polímeros semicristalinos quanto os amorfos são frágeis a baixas temperaturas, e ambos possuem resistências ao impacto relativamente baixas. No entanto, eles apresentam uma transição dúctil-frágil ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente estreita, semelhante àquela que está mostrada para um aço na Figura 8.13. Obviamente, a resistência ao impacto sofre uma diminuição gradual em temperaturas ainda mais elevadas, conforme o polímero começa a amolecer. Normalmente, as duas características de impacto mais desejadas são uma elevada resistência ao impacto à temperatura ambiente e uma temperatura de transição dúctil-frágil que esteja abaixo da temperatura ambiente.

Fadiga

Os polímeros podem apresentar falha por fadiga sob condições de carregamento cíclico. Como ocorre com os metais, a fadiga ocorre sob níveis de tensão que são baixos em relação ao limite de escoamento. Os ensaios de fadiga em polímeros não têm sido tão extensivos quanto com os metais; no entanto, os dados de fadiga são traçados da mesma maneira para ambos os tipos de materiais, e as curvas resultantes apresentam a mesma forma geral. As curvas de fadiga para vários polímeros comuns estão mostradas na Figura 15.11, na forma da tensão em função do número de ciclos até a falha (em uma escala logarítmica). Alguns polímeros apresentam um *limite de resistência à fadiga* (um nível de tensão no qual a tensão que causa a falha torna-se independente do número de ciclos); outros parecem não ter tal limite. Como seria esperado, a resistência à fadiga e os limites de resistência à fadiga para os materiais poliméricos são muito menores que para os metais.

Figura 15.11 Curvas de fadiga (amplitude da tensão em função do número de ciclos até a falha) para o poli(tereftalato de etileno) (PET), náilon, poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), polipropileno (PP), polietileno (PE) e politetrafluoroetileno (PTFE). A frequência dos ensaios foi de 30 Hz. (De M. N. Riddell, “A Guide to Better Testing of Plastics”, *Plastics Engineering*, Vol. 30, Nº 4, p. 78, 1974. © Society of Plastics Engineers.)



O comportamento em fadiga dos polímeros é muito mais sensível à frequência de aplicação da carga do que o dos metais. O carregamento cíclico dos polímeros em alta frequência e/ou tensões relativamente grandes pode causar um aquecimento localizado; conseqüentemente, a falha pode ser causada por um amolecimento do material, em vez de resultar de processos típicos de fadiga.

Resistência ao Rasgamento e à Dureza

Outras propriedades mecânicas que algumas vezes influenciam a adequação de um polímero para alguma aplicação particular incluem a resistência ao rasgamento e à dureza. A capacidade em resistir ao rasgamento é uma propriedade importante para alguns plásticos, especialmente aqueles empregados em filmes finos para embalagens. A *resistência ao rasgo*, que é o parâmetro mecânico medido, é a energia necessária para rasgar uma amostra cortada que possui uma geometria-padrão. As magnitudes do limite de resistência à tração e da resistência ao rasgo estão relacionadas.

Como ocorre com os metais, a dureza representa a resistência de um material a risco, penetração, e assim por diante. Os polímeros são mais macios que os metais e as cerâmicas, e a maioria dos ensaios de dureza é conduzida por técnicas de penetração semelhantes àquelas descritas para os metais na Seção 6.10. Os ensaios Rockwell são usados, com frequência, para polímeros.³ Outras técnicas de indentação empregadas são o Durômetro e o Barcol.⁴

Mecanismos de Deformação e para o Aumento da Resistência de Polímeros

Uma compreensão dos mecanismos da deformação dos polímeros é importante para controlar as características mecânicas desses materiais. Nesse sentido, os modelos de deformação para dois tipos de polímeros diferentes — semicristalino e elastomérico — merecem nossa atenção. A rigidez e a resistência dos materiais semicristalinos são, com frequência, considerações importantes; os mecanismos das deformações elástica e plástica são tratados na próxima seção, enquanto os métodos usados para enrijecer e aumentar a resistência desses materiais estão discutidos na Seção 15.8. Por outro lado, os elastômeros são empregados com base em suas propriedades elásticas incomuns; o mecanismo da deformação dos elastômeros também será tratado.

³Norma ASTM D785, “Standard Testing Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials” (Método-padrão de Ensaio para a Dureza Rockwell de Plásticos e Materiais Elétricos Isolantes).

⁴Norma ASTM D 2240, “Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness” (Método Padronizado de Ensaio para Propriedades da Borracha — Dureza por Durômetro); e Norma ASTM D 2583, “Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor” (Método Padronizado de Ensaio para a Dureza por Impressão de Plásticos Rígidos por Meio de um Indentador Barcol).

15.7 DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Muitos polímeros semicristalinos têm a estrutura esferulítica que foi descrita na Seção 14.12. Para fins de revisão, cada esferulita consiste em numerosas fitas com cadeias dobradas, ou lamelas, que irradiam para fora a partir do centro. Separando essas lamelas existem áreas de material amorfo (Figura 14.13); as lamelas adjacentes estão conectadas por meio de cadeias de ligação que atravessam essas regiões amorfas.

Mecanismo de Deformação Elástica

Como ocorre com outros tipos de materiais, a deformação elástica nos polímeros ocorre sob níveis de tensão relativamente baixos da curva tensão-deformação (Figura 15.1). O surgimento da deformação elástica nos polímeros semicristalinos resulta do alongamento das moléculas das cadeias nas regiões amorfas, na direção da tensão de tração aplicada. Esse processo está representado esquematicamente para duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e o material amorfo interlamelar como o Estágio 1 na Figura 15.12. A continuação da deformação no segundo estágio ocorre por mudanças tanto na região amorfa quanto na região cristalina lamelar. As cadeias amorfas continuam a alinhar-se e ficam alongadas; além disso, há dobramento e estiramento das ligações covalentes fortes da cadeia no interior dos cristalitos lamelares. Isso leva a um ligeiro e reversível aumento na espessura dos cristalitos lamelares, como indicado por Δt na Figura 15.12c.

Uma vez que os polímeros semicristalinos são compostos tanto por regiões cristalinas quanto amorfas, eles podem, em certo sentido, ser considerados materiais compósitos. Portanto, o módulo de elasticidade pode ser tomado como alguma combinação dos módulos das fases cristalina e amorfa.

Mecanismo de Deformação Plástica

A transição da deformação elástica para a plástica ocorre no Estágio 3 da Figura 15.13. (Observe que a Figura 15.12c é idêntica à Figura 15.13a.) Durante o Estágio 3, as cadeias adjacentes nas lamelas deslizam umas em relação às outras (Figura 15.13b); isso resulta em uma inclinação das lamelas, tal que as dobras das cadeias ficam mais alinhadas com o eixo de tração. Qualquer deslocamento da cadeia sofre resistência das ligações secundárias ou de van der Waals, relativamente fracas.

No Estágio 4 (Figura 15.13c), segmentos de blocos cristalinos separam-se das lamelas, permanecendo presos uns aos outros pelas cadeias de ligação. No estágio final, o Estágio 5, os blocos e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo de tração (Figura 15.13d). Desse modo, uma deformação por tração apreciável dos polímeros semicristalinos produz uma estrutura altamente orientada. Esse processo de orientação é chamado de **estiramento**, e é usado com frequência para melhorar as propriedades mecânicas de fibras e filmes poliméricos (isso está discutido em mais detalhe na Seção 15.24).

estiramento

Durante a deformação, as esferulitas apresentam alterações de forma para níveis de alongamento moderados. Entretanto, para grandes deformações, a estrutura esferulítica é virtualmente destruída. É importante observar ainda que, em certo grau, os processos representados na Figura 15.13 são reversíveis. Isto é, se a deformação for interrompida em algum estágio arbitrário e se a amostra for aquecida até uma temperatura elevada próxima à sua temperatura de fusão (isto é, se a amostra for recozida), o material se recristalizará para formar novamente uma estrutura esferulítica. Além disso, a amostra tenderá a contrair-se, em parte, para as dimensões que tinha antes da deformação. A extensão dessa recuperação na forma e na estrutura dependerá da temperatura de recozimento e também do grau de alongamento.

15.8 FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Inúmeros fatores influenciam as características mecânicas dos materiais poliméricos. Por exemplo, já discutimos os efeitos da temperatura e da taxa de deformação sobre o comportamento tensão-deformação (Seção 15.2, Figura 15.3). Novamente, o aumento da temperatura, ou a redução da taxa de deformação, leva a uma diminuição do módulo de tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria da ductilidade.

Além disso, diversos fatores estruturais e de processamento têm influências marcantes sobre o comportamento mecânico (isto é, sobre a resistência e o módulo) dos materiais poliméricos. Um aumento na resistência ocorre sempre que qualquer restrição é imposta ao processo ilustrado na Figura 15.13; por exemplo, um número grande de entrelaçamentos na cadeia, ou um grau significativo de ligações intermoleculares, inibe os movimentos relativos das cadeias. Embora as ligações intermoleculares secundárias (por exemplo, as ligações de van der Waals) sejam muito mais fracas

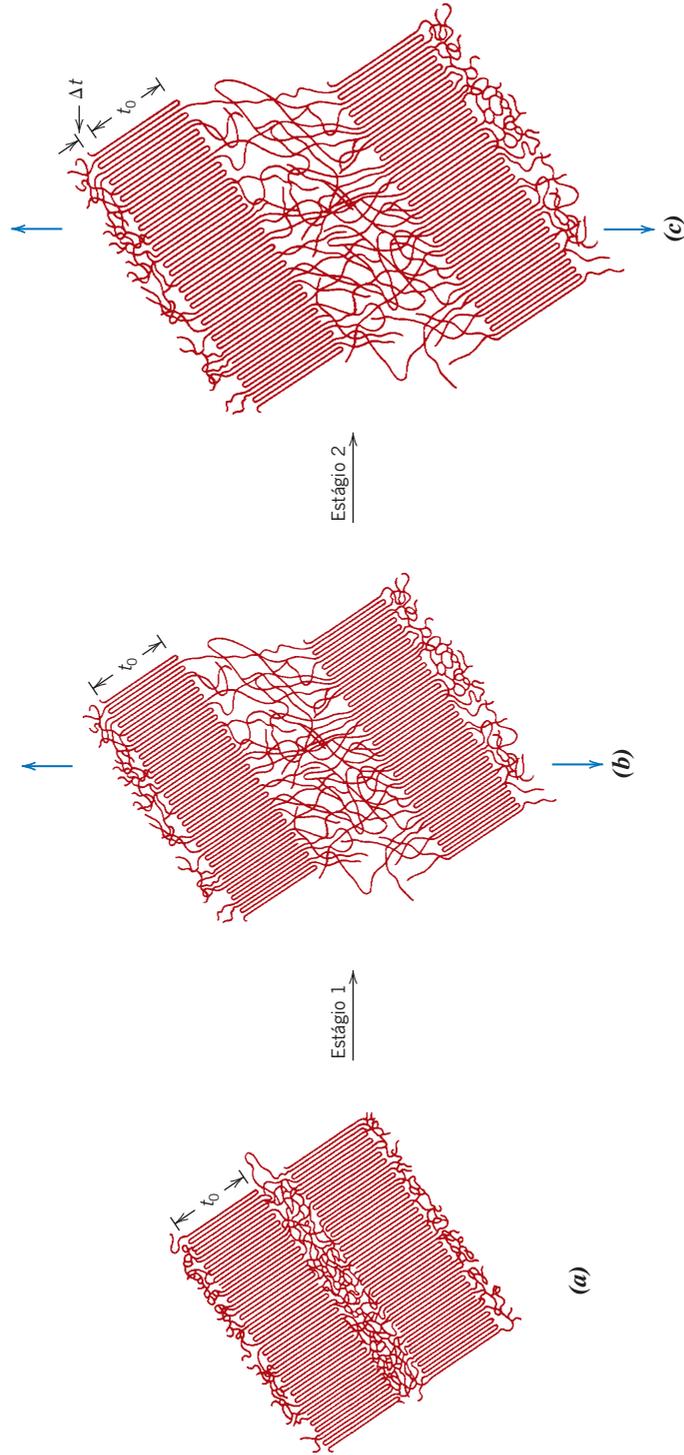
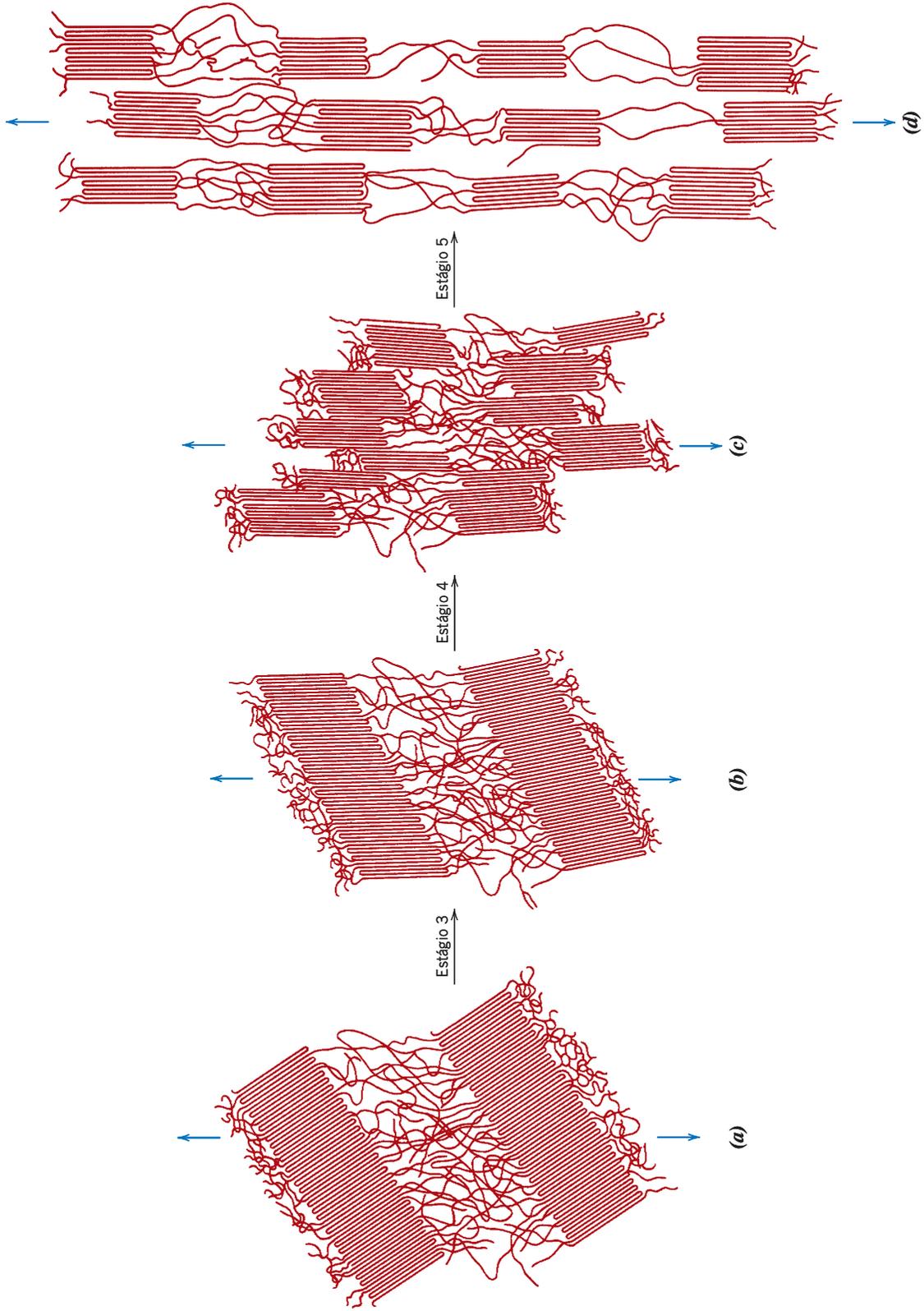


Figura 15.12 Estágios na deformação elástica de um polímero semicristalino. (a) Duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c) Aumento na espessura dos cristallitos lamelares (que é reversível) causado pelo dobramento e pelo estiramento das cadeias nas regiões do cristalito.

(De SCHULTZ, POLYMER MATERIALS SCIENCE, 1ª edição, © 1974. Reimpressa com permissão de Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.)



15.13 Estágios na deformação plástica de um polímero semicristalino. (a) Duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e o material amorfo interlamelar após a deformação elástica (também mostrado na Figura 15.12c). (b) Inclinação das lamelas das cadeias dobradas. (c) Separação de segmentos de blocos cristalinos. (d) Orientação dos segmentos de blocos e das cadeias de ligação com o eixo de tração no estágio final da deformação plástica. (De SCHULTZ, POLYMER MATERIALS SCIENCE, 1ª edição, © 1974. Reimpressa com permissão de Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.)

do que as ligações covalentes primárias, forças intermoleculares significativas resultam da formação de um grande número de ligações de van der Waals entre as cadeias. Além disso, o módulo aumenta conforme aumentam a força das ligações secundárias e o alinhamento das cadeias. Como resultado, os polímeros com grupos polares apresentarão ligações secundárias mais fortes e um módulo de elasticidade maior. Agora discutiremos como vários fatores estruturais e de processamento [peso molecular, grau de cristalinidade, pré-deformação (estiramento) e tratamento térmico] afetam o comportamento mecânico dos polímeros.

Peso Molecular

A magnitude do módulo de tração não parece ser influenciada diretamente pelo peso molecular. Por outro lado, para muitos polímeros, foi observado que o limite de resistência à tração aumenta em função do aumento do peso molecular. Matematicamente, LRT é uma função do peso molecular numérico médio, de acordo com \bar{M}_n .

$$LRT = LRT_{\infty} - \frac{A}{\bar{M}_n} \quad (15.3)$$

em que LRT_{∞} é o limite de resistência à tração para um peso molecular infinito e A é uma constante. O comportamento descrito por essa equação é explicado pelo aumento no número de entrelaçamentos na cadeia com o aumento de \bar{M}_n .

Grau de Cristalinidade

Para um polímero específico, o grau de cristalinidade pode ter influência significativa sobre as propriedades mecânicas, uma vez que ele afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, normalmente há uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes. Essas ligações secundárias são muito menos influentes nas regiões amorfas, em virtude da falta de alinhamento das cadeias. Como consequência, o módulo de tração dos polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade. Por exemplo, para o polietileno, o módulo aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza quando a fração de cristalinidade aumenta de 0,3 para 0,6.

Além disso, o aumento da cristalinidade de um polímero, em geral aumenta sua resistência; o material também tende a tornar-se mais frágil. A influência da composição química e da estrutura da cadeia (ramificações, estereoisomerismo etc.) sobre o grau de cristalinidade foi discutida no Capítulo 14.

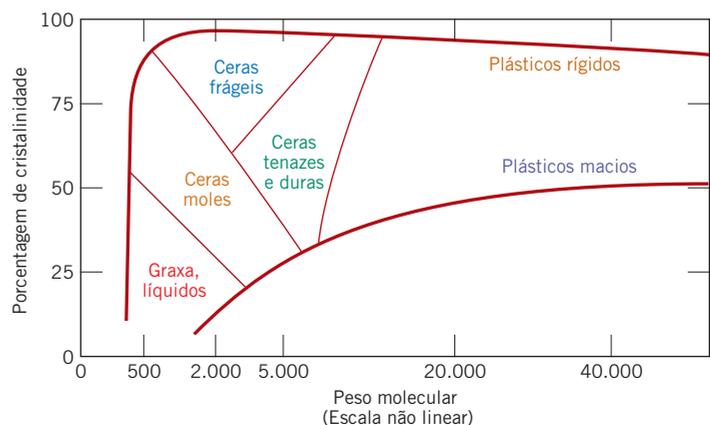
Os efeitos tanto da porcentagem de cristalinidade quanto do peso molecular sobre o estado físico do polietileno estão representados na Figura 15.14.

Pré-deformação por Estiramento

Em termos comerciais, uma das técnicas mais importantes usadas para melhorar a resistência mecânica e o módulo de tração consiste em deformar permanentemente o polímero em tração.

Para alguns polímeros, a dependência do limite de resistência à tração em relação ao peso molecular médio numérico médio

Figura 15.14 Influência do grau de cristalinidade e do peso molecular sobre as características físicas do polietileno. (De R. B. Richards, "Polyethylene — Structure, Crystallinity and Properties", *J. Appl. Chem.*, 1, 370, 1951.)



Esse procedimento é, algumas vezes, denominado *estiramento*, e corresponde ao processo de alongamento da estrição que foi ilustrado esquematicamente na Figura 15.4. Em termos de mudanças nas propriedades, o estiramento é o análogo dos polímeros ao encruamento para os metais. Essa é uma técnica importante de enrijecimento e aumento da resistência, empregada na produção de fibras e filmes. Durante o estiramento, as cadeias moleculares deslizam umas em relação às outras e ficam altamente orientadas; nos materiais semicristalinos, as cadeias assumem conformações semelhantes àquela representada esquematicamente na Figura 15.13d.

Os graus de aumento de resistência e enrijecimento dependerão do nível de deformação (ou do alongamento) do material. Além disso, as propriedades dos polímeros estirados são altamente anisotrópicas. Nos materiais estirados sob tração uniaxial, os valores para o módulo de tração e o limite de resistência à tração são significativamente maiores na direção da deformação do que nas demais direções. O módulo de tração na direção do estiramento pode ser aumentado por um fator de até aproximadamente três em relação ao material não estirado. Em um ângulo de 45° em relação ao eixo de tração, o módulo tem valor mínimo; nessa orientação, o módulo tem um valor da ordem de um quinto daquele exibido pelo polímero não estirado.

O limite de resistência à tração em uma direção paralela à da orientação pode ser aumentado por um fator de pelo menos dois a cinco, em comparação com o material não orientado. Por outro lado, em uma direção perpendicular à do alinhamento, o limite de resistência à tração é reduzido da ordem de um terço à metade.

Para um polímero amorfo que tenha sido estirado em uma temperatura elevada, a estrutura molecular orientada é retida somente quando o material é resfriado rapidamente até a temperatura ambiente; esse procedimento dá origem aos efeitos de aumento de resistência e enrijecimento que foram descritos no parágrafo anterior. Por outro lado, se após o estiramento o polímero for mantido na temperatura do estiramento, as cadeias moleculares relaxam e assumem conformações aleatórias, características do estado anterior à deformação; em consequência, o estiramento não terá nenhum efeito sobre as características mecânicas do material.

Tratamento Térmico

O tratamento térmico (ou recozimento) de polímeros semicristalinos pode levar a um aumento na porcentagem de cristalinidade e no tamanho e perfeição dos cristalitos, assim como a modificações na estrutura esferulítica. Para materiais não estirados submetidos a tratamentos térmicos com tempos constantes, o aumento da temperatura de recozimento leva ao seguinte: (1) aumento no módulo de tração, (2) aumento do limite de escoamento e (3) redução da ductilidade. Deve-se observar que esses efeitos do recozimento são opostos aos tipicamente observados para os materiais metálicos (Seção 7.12) — diminuição da resistência, amolecimento e melhoria da ductilidade.

Para algumas fibras poliméricas que foram estiradas, a influência do recozimento sobre o módulo de tração é contrária à dos materiais não estirados — isto é, o módulo diminui com o aumento na temperatura do recozimento por causa da perda da orientação da cadeia, bem como da cristalinidade induzida pela deformação.



Verificação de Conceitos 15.3 Para o seguinte par de polímeros, faça o seguinte: (1) Estabeleça se é ou não possível decidir se um dos polímeros tem maior módulo de tração do que o outro. (2) Se isso for possível, indique qual polímero apresenta o maior módulo de tração e, então, cite a razão (ou as razões) para essa escolha. (3) Se essa decisão não for possível, então explique por quê.

- Poliestireno sindiotático com peso molecular numérico médio de 400.000 g/mol
- Poliestireno isotático com peso molecular numérico médio de 650.000 g/mol

Verificação de Conceitos 15.4 Para o seguinte par de polímeros, faça o seguinte: (1) Estabeleça se é ou não possível decidir se um dos polímeros apresenta maior limite de resistência à tração do que o outro. (2) Se isso for possível, indique qual polímero possui o maior limite de resistência à tração e, então, cite a razão (ou as razões) para essa escolha. (3) Se essa decisão não for possível, então explique por quê.

- Poliestireno sindiotático com peso molecular numérico médio de 600.000 g/mol
- Poliestireno isotático com peso molecular numérico médio de 500.000 g/mol

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Filmes Poliméricos Termorretráteis (Shrink-Wrap Polymer Films)

Uma aplicação interessante do tratamento térmico em polímeros é o filme com capacidade de encolhimento-envolvimento usado em embalagens. O filme polimérico com capacidade de encolhimento-envolvimento é geralmente feito de poli(cloreto de vinila), polietileno, ou poliolefinas (uma folha com múltiplas camadas contendo camadas alternadas de polietileno e polipropileno). Inicialmente, ele é deformado plasticamente (esticado a frio) em aproximadamente 20% a 300% para gerar um filme pré-esticado (alinhado). O filme é envolvido ao redor de um objeto a ser embalado e vedado nas extremidades. Quando aquecido até aproximadamente 100°C a 150°C, esse material pré-esticado encolhe para recuperar entre 80 e 90% da sua deformação inicial, o que proporciona um filme polimérico transparente firmemente esticado e isento de dobras. Por exemplo, os CDs e muitos outros objetos que compramos são embalados com filmes com capacidade de envolvimento-encolhimento.



Em cima: Uma conexão elétrica posicionada dentro de uma seção de um tubo polimérico de encolhimento-envolvimento no estado original. No centro e embaixo: A aplicação de calor ao tubo fez com que seu diâmetro encolhesse. Nessa forma retraída, o tubo polimérico estabiliza a conexão e fornece isolamento elétrico.
(Essa fotografia é uma cortesia da Insulation Products Corporation.)

15.9 DEFORMAÇÃO DE ELASTÔMEROS

Uma das propriedades fascinantes dos materiais elastoméricos é sua elasticidade, que se assemelha à de uma borracha, isto é, eles possuem a capacidade de serem deformados até níveis de deformação bastante grandes, e então retornarem elasticamente, como uma mola, à sua forma original. Isso resulta de ligações cruzadas no polímero, as quais proporcionam uma força para retornar as cadeias à sua conformação não deformada. Provavelmente, o comportamento elastomérico foi observado pela primeira vez na borracha natural; entretanto, os últimos anos trouxeram a síntese de um grande número de elastômeros com uma ampla variedade de propriedades. As características tensão-deformação típicas dos materiais elastoméricos estão mostradas na Figura 15.1, curva *C*. Seus módulos de elasticidade são muito pequenos e, além disso, variam em função da deformação, uma vez que a curva tensão-deformação não é linear.

Em um estado isento de tensões, um elastômero será amorfo e composto por cadeias moleculares com ligações cruzadas que estão altamente torcidas, dobradas e espiraladas. A deformação elástica, pela aplicação de uma carga de tração, é simplesmente o desenrolamento e o alinhamento parcial das cadeias, tendo como resultado o alongamento das cadeias na direção da tensão, um fenômeno que está representado na Figura 15.15. Com a liberação da tensão, as cadeias novamente se enrolam, voltando às suas conformações existentes antes da aplicação da tensão, e o objeto macroscópico retorna à sua forma original.

Parte da força motriz para a deformação elástica é um parâmetro termodinâmico chamado *entropia*, que é uma medida do grau de desordem em um sistema; a entropia aumenta com o aumento da desordem. Conforme um elastômero é esticado e suas cadeias ficam mais retilíneas e alinhadas, o sistema fica mais ordenado. A partir desse estado, a entropia aumenta se as cadeias retornam a seus estados originais, dobradas e torcidas. Dois fenômenos intrigantes resultam desse efeito da entropia. Em primeiro lugar, quando esticado, um elastômero apresenta um aumento na temperatura; em segundo lugar, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da temperatura, o que é um comportamento contrário ao encontrado em outros materiais (veja a Figura 6.8).

Vários critérios devem ser atendidos para que um polímero seja elastomérico: (1) Ele não deve cristalizar-se com facilidade; os materiais elastoméricos são amorfos, com cadeias moleculares que estão naturalmente espiraladas e dobradas em seu estado isento de tensões. (2) As rotações das ligações da cadeia devem ser relativamente livres para que as cadeias retorcidas possam responder de imediato

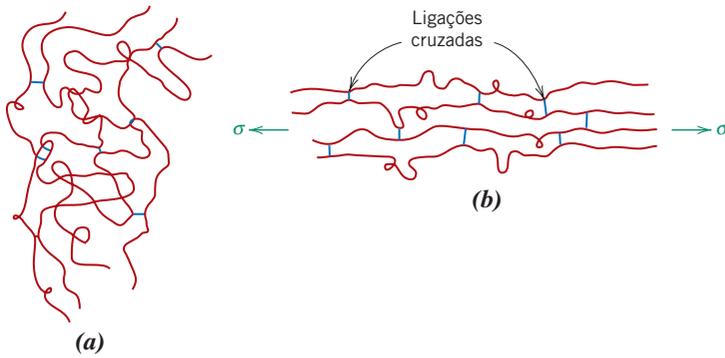


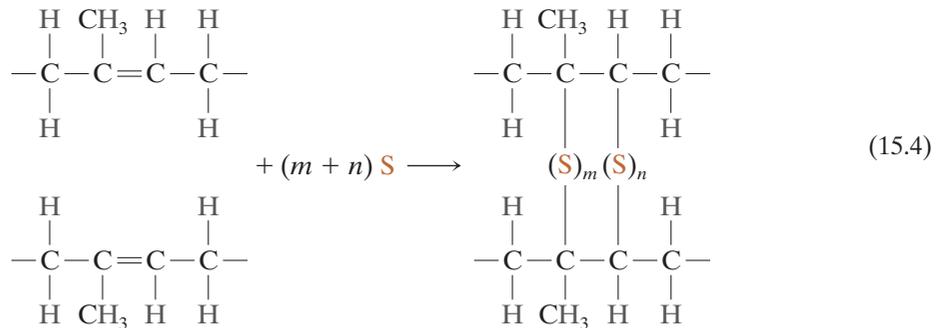
Figura 15.15 Representação esquemática de moléculas de cadeias poliméricas com ligações cruzadas (a) em um estado isento de tensões e (b) durante uma deformação elástica em resposta à aplicação de uma tensão de tração. (Adaptada de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1987, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

à aplicação de uma força. (3) Para que os elastômeros apresentem deformações elásticas relativamente grandes, o surgimento da deformação plástica deve ser retardado. A restrição dos movimentos das cadeias umas em relação às outras por ligações cruzadas atende a esse objetivo. As ligações cruzadas atuam como pontos de ancoragem entre as cadeias e impedem o deslizamento das cadeias; o papel das ligações cruzadas no processo de deformação está ilustrado na Figura 15.15. Em muitos elastômeros, a formação das ligações cruzadas é realizada por um processo chamado vulcanização, que será discutido abaixo. (4) Finalmente, o elastômero deve estar acima de sua temperatura de transição vítrea (Seção 15.13). A temperatura mais baixa, até aquela à qual o comportamento semelhante ao de uma borracha persiste para muitos dos elastômeros comuns, encontra-se entre -50°C e -90°C (-60°F e -130°F). Abaixo de sua temperatura de transição vítrea, um elastômero torna-se frágil, de modo tal que seu comportamento tensão-deformação assemelha-se ao da curva A na Figura 15.1.

Vulcanização

vulcanização

O processo de formação de ligações cruzadas nos elastômeros é chamado de **vulcanização**, e é realizado por meio de uma reação química irreversível, conduzida normalmente em uma temperatura elevada. Na maioria das reações de vulcanização, compostos à base de enxofre são adicionados ao elastômero aquecido; cadeias de átomos de enxofre ligam-se às cadeias adjacentes da estrutura dos polímeros, formando ligações cruzadas entre elas, o que é obtido de acordo com a seguinte reação:



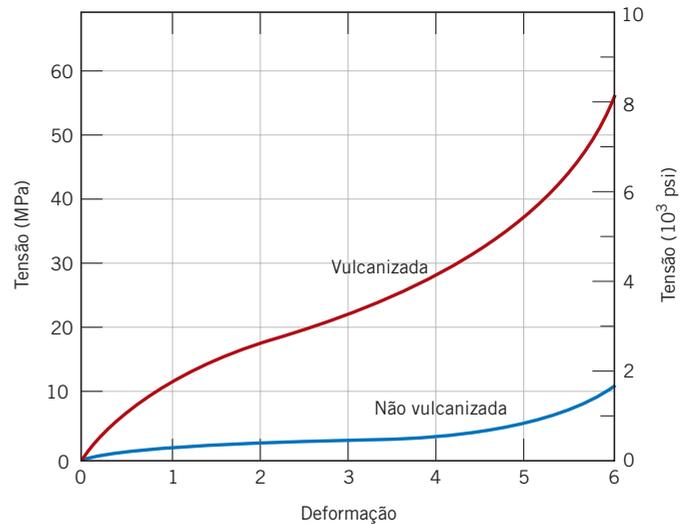
em que as duas ligações cruzadas mostradas consistem em m e n átomos de enxofre. Os sítios que formam as ligações cruzadas nas cadeias principais consistem em átomos de carbono que apresentavam ligações duplas antes da vulcanização, mas que após a vulcanização tornaram-se ligações simples.

A borracha não vulcanizada, que contém muito poucas ligações cruzadas, é macia e pegajosa, e apresenta baixa resistência à abrasão. O módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação são todos aumentados pela vulcanização. A magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade de ligações cruzadas. As curvas tensão-deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização estão apresentadas na Figura 15.16. Para produzir uma borracha capaz de grandes deformações sem ruptura das ligações primárias em suas cadeias, deve haver relativamente poucas ligações cruzadas, e essas devem estar bastante separadas. Borrachas úteis resultam quando aproximadamente uma a cinco partes (em peso) de enxofre são adicionadas a 100 partes de borracha. Isso corresponde a aproximadamente uma ligação cruzada a cada 10 a 20 unidades repetidas. Um aumento adicional no teor de enxofre endurece a borracha e também reduz seu alongamento. Além disso, uma vez que os materiais elastoméricos apresentam ligações cruzadas, eles são, por natureza, polímeros termorrígidos.



Polímeros: Borracha

Figura 15.16 Curvas tensão-deformação até um alongamento de 600% para a borracha natural vulcanizada e não vulcanizada.



Verificação de Conceitos 15.5 Para o seguinte par de polímeros, trace e identifique em um mesmo gráfico as curvas tensão-deformação esquemáticas.

- Copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório com peso molecular numérico médio de 100.000 g/mol e 10% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas, testado a 20°C.
- Copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório, com peso molecular numérico médio de 120.000 g/mol e 15% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas, testado a -85°C. *Sugestão:* Os copolímeros poli(estireno-butadieno) podem exibir comportamento elastomérico.

Verificação de Conceitos 15.6 Em termos da estrutura molecular, explique por que o fenol-formaldeído (Baquelite) não será um elastômero. (A estrutura molecular para o fenol-formaldeído está apresentada na Tabela 14.3.)

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

Fenômenos de Cristalização, Fusão e Transição Vítreia em Polímeros

Três fenômenos importantes em relação ao projeto e ao processamento dos materiais poliméricos são a cristalização, a fusão e a transição vítreia. A cristalização é o processo pelo qual, no resfriamento, uma fase sólida ordenada (isto é, cristalina) é produzida a partir de um polímero fundido com estrutura molecular altamente aleatória. A transformação por fusão é o processo inverso, que ocorre quando um polímero é aquecido. O fenômeno da transição vítreia ocorre com os polímeros amorfos ou que não podem ser cristalizados, os quais, quando resfriados a partir de um estado fundido, tornam-se sólidos rígidos, mas que ainda retêm a estrutura molecular desordenada que é característica do estado líquido. Obviamente, mudanças nas propriedades físicas e mecânicas acompanham a cristalização, a fusão e a transição vítreia. Além disso, para os polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas terão fusão (e cristalização), enquanto as áreas não cristalinas passarão por uma transição vítreia.

15.10 CRISTALIZAÇÃO

Uma compreensão do mecanismo e da cinética da cristalização dos polímeros é importante, uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais. A cristalização de um polímero fundido ocorre por processos de nucleação e crescimento, tópicos

que foram discutidos, no contexto das transformações de fases para os metais, na Seção 10.3. Para os polímeros, no resfriamento pela temperatura de fusão, formam-se núcleos nos pontos em que pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias tornam-se ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas (Figura 14.12). Em temperaturas acima da temperatura de fusão, esses núcleos são instáveis em razão das vibrações térmicas dos átomos, que tendem a romper os arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuação da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as camadas com cadeias dobradas permanecem com a mesma espessura, mas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas (Figura 14.13), existe um aumento no raio da esferulita.

A dependência da cristalização em relação ao tempo é a mesma que existe para muitas transformações no estado sólido (Figura 10.10); isto é, uma curva com forma sigmoideal resulta quando a fração transformada (isto é, a fração cristalizada) é traçada em função do logaritmo do tempo (a uma temperatura constante). Tal gráfico está apresentado na Figura 15.17 para a cristalização do polipropileno em três temperaturas. Matematicamente, a fração cristalizada y é uma função do tempo t , de acordo com a equação de Avrami, Equação 10.17,

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (10.17)$$

em que k e n são constantes independentes do tempo, cujos valores dependem do sistema que está se cristalizando. Normalmente, a extensão da cristalização é medida pelas mudanças no volume da amostra, uma vez que haverá uma diferença no volume para as fases líquida e cristalizada. A taxa de cristalização pode ser especificada da mesma maneira que para as transformações discutidas na Seção 10.3 e de acordo com a Equação 10.18; isto é, a taxa é igual ao inverso do tempo necessário para a cristalização prosseguir até 50% da sua conclusão. Essa taxa é dependente da temperatura de cristalização (Figura 15.17) e também do peso molecular do polímero; a taxa diminui com o aumento do peso molecular.

Para o polipropileno (assim como para qualquer outro polímero), não é possível a obtenção de 100% de cristalinidade. Portanto, na Figura 15.17, o eixo vertical está em uma escala de *fração cristalizada normalizada*. Um valor de 1,0 para esse parâmetro corresponde ao nível de cristalização mais elevado que é obtido durante os ensaios, o qual, na realidade, é menor do que o equivalente a uma cristalização completa.

15.11 FUSÃO

temperatura de fusão

A fusão de um cristal polimérico corresponde à transformação de um material sólido, que contém uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso no qual a estrutura é altamente aleatória. Esse fenômeno ocorre, ao se aquecer, na **temperatura de fusão**, T_f . Existem

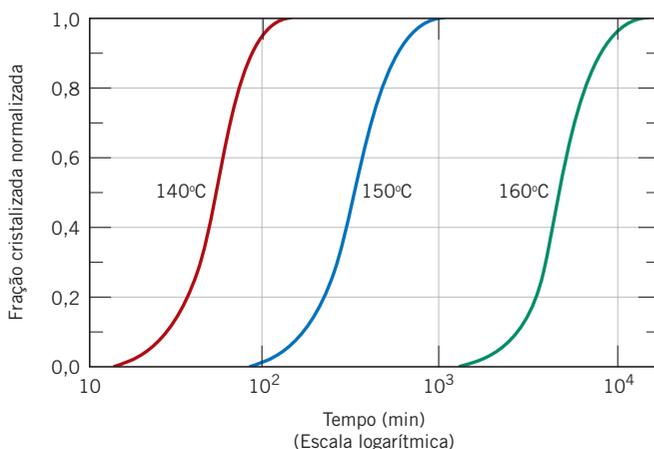


Figura 15.17 Fração cristalizada normalizada em função do logaritmo do tempo para o polipropileno nas temperaturas constantes de 140°C, 150°C e 160°C.

(Adaptada de P. Parrini e G. Corrieri, "The Influence of Molecular Weight Distribution on the Primary Recrystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene", *Die Makromolekulare Chemie*, 1963, Vol. 2, p. 89. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduzida com permissão.)

várias características distintas na fusão dos polímeros que normalmente não são observadas nos metais e nas cerâmicas; essas características são consequência das estruturas moleculares dos polímeros e da sua morfologia cristalina lamelar. Em primeiro lugar, a fusão dos polímeros ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas; esse fenômeno está discutido abaixo, com mais detalhes. Além disso, o comportamento do processo de fusão depende do histórico da amostra, em particular da temperatura na qual ela foi cristalizada. A espessura das lamelas com cadeias dobradas depende da temperatura de cristalização; quanto mais espessas forem as lamelas, maior será a temperatura de fusão. Impurezas no polímero e imperfeições nos cristais também diminuem a temperatura de fusão. Finalmente, o comportamento aparente da fusão é uma função da taxa de aquecimento; o aumento dessa taxa resulta em uma elevação da temperatura de fusão.

Como foi observado na Seção 15.8, os materiais poliméricos respondem a tratamentos térmicos que produzem alterações tanto estruturais como nas propriedades. Um aumento na espessura das lamelas pode ser induzido por um recozimento em uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura de fusão. O recozimento também eleva a temperatura de fusão pela diminuição no número de lacunas e de outras imperfeições nos cristais poliméricos, e pelo aumento da espessura dos cristalitos.

15.12 A TRANSIÇÃO VÍTEA

temperatura de
transição vítrea

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos, e é devida a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares causada pela diminuição da temperatura. No resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e, finalmente, em um sólido rígido. A temperatura na qual o polímero apresenta a transição do estado borrachoso para o estado rígido é denominada **temperatura de transição vítrea**, T_v . Obviamente, essa sequência de eventos ocorre na ordem inversa quando um vidro rígido em uma temperatura abaixo de T_v é aquecido. Além disso, mudanças bruscas em outras propriedades físicas acompanham essa transição vítrea, como, por exemplo, a rigidez (Figura 15.7), a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica.

15.13 TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTEA

As temperaturas de fusão e de transição vítrea são parâmetros importantes relacionados com as aplicações em serviço dos polímeros. Elas definem, respectivamente, os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações, especialmente para os polímeros semicristalinos. A temperatura de transição vítrea também pode definir a temperatura superior para o uso de materiais amorfos vítreos. Além disso, os valores de T_f e de T_v também influenciam os procedimentos de fabricação e de processamento para os polímeros e os compósitos de matriz polimérica. Essas questões estão discutidas em seções subsequentes deste capítulo.

As temperaturas nas quais a fusão e/ou a transição vítrea ocorrem para um polímero são determinadas da mesma maneira que para os materiais cerâmicos — a partir de um gráfico do volume específico (o inverso da massa específica) em função da temperatura. A Figura 15.18

Figura 15.18 Volume específico em função da temperatura no resfriamento a partir de um líquido fundido para um polímero totalmente amorfo (curva A), semicristalino (curva B) e cristalino (curva C).

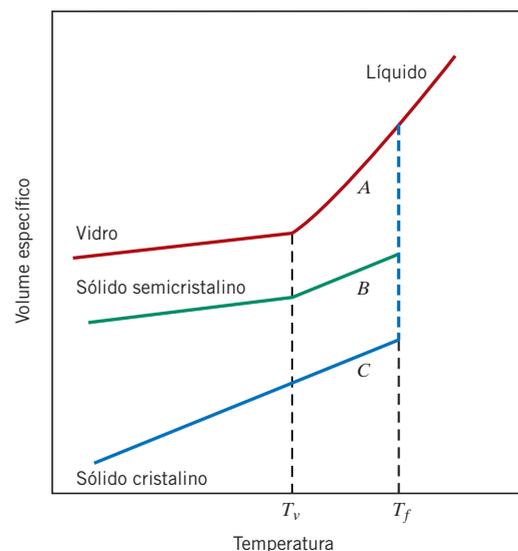


Tabela 15.2

Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas para Alguns dos Materiais Poliméricos Mais Comuns

<i>Material</i>	<i>Temperatura de Transição Vítreas</i> [°C (°F)]	<i>Temperatura de Fusão</i> [°C (°F)]
Polietileno (baixa densidade)	-110 (-165)	115 (240)
Politetrafluoroetileno	-97 (-140)	327 (620)
Polietileno (alta densidade)	-90 (-130)	137 (279)
Polipropileno	-18 (0)	175 (347)
Náilon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poli(cloreto de vinila)	87 (190)	212 (415)
Poliestireno	100 (212)	240 (465)
Policarbonato	150 (300)	265 (510)

mostra um desses gráficos, onde as curvas *A* e *C*, para um polímero amorfo e um polímero cristalino, respectivamente, possuem as mesmas configurações que seus análogos cerâmicos (Figura 13.11).⁵ Para o material cristalino, existe uma mudança descontínua no volume específico na temperatura de fusão, T_f . A curva para o material totalmente amorfo é contínua, mas apresenta uma ligeira diminuição em sua inclinação na temperatura de transição vítreas, T_v . Para um polímero semicristalino (curva *B*), o comportamento é intermediário entre esses dois extremos, sendo observados os fenômenos tanto da fusão quanto da transição vítreas; T_f e T_v são propriedades das respectivas fases cristalina e amorfa nesse material semicristalino. Como discutido anteriormente, os comportamentos representados na Figura 15.18 dependerão da taxa de resfriamento ou aquecimento. A Tabela 15.2 e o Apêndice E apresentam temperaturas de fusão e de transição vítreas representativas para diversos polímeros.

15.14 FATORES QUE INFLUENCIAM AS TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTREAS

Temperatura de Fusão

Durante a fusão de um polímero ocorrerá um rearranjo das moléculas na transformação de um estado molecular ordenado em um estado molecular desordenado. A composição química e a estrutura molecular influenciam a capacidade das moléculas da cadeia do polímero em realizar esses rearranjos e, portanto, também afetam a temperatura de fusão.

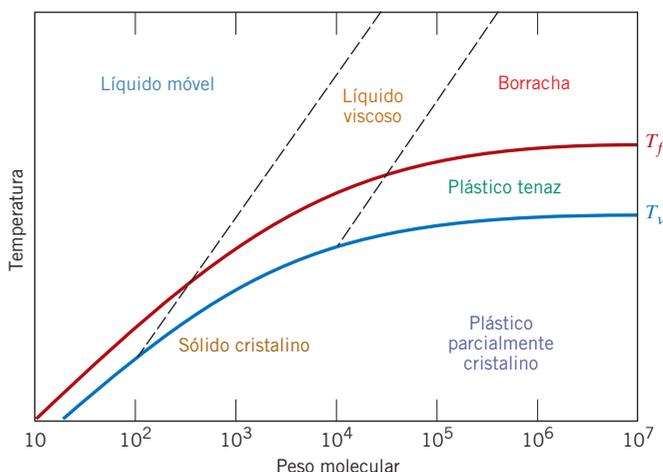
A rigidez da cadeia, que é controlada pela facilidade com que ocorre rotação ao redor das ligações químicas ao longo da cadeia, possui um efeito pronunciado. A presença de ligações duplas e de grupos aromáticos na cadeia principal do polímero reduz a flexibilidade da cadeia e causa um aumento na T_f . Além disso, o tamanho e o tipo dos grupos laterais influenciam a flexibilidade e a liberdade rotacional da cadeia; grupos laterais volumosos ou grandes tendem a restringir a rotação molecular e elevar a T_f . Por exemplo, o polipropileno apresenta uma temperatura de fusão mais elevada do que o polietileno [175°C contra 115°C (Tabela 15.2)]; o grupo lateral metila, CH₃, no polipropileno é maior que o átomo de hidrogênio, H, encontrado no polietileno. A presença de grupos polares (Cl, OH e CN), embora não sejam excessivamente grandes, leva a forças de ligação intermoleculares significativas e a valores de T_f relativamente elevados. Isso pode ser verificado comparando as temperaturas de fusão do polipropileno (175°C) e do poli(cloreto de vinila) (212°C).

A temperatura de fusão de um polímero também dependerá do peso molecular. Para pesos moleculares relativamente baixos, um aumento no valor de \bar{M} (ou do comprimento da cadeia) aumenta T_f (Figura 15.19). Além disso, a fusão de um polímero ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas; dessa forma, haverá uma faixa de valores de T_f , em vez de uma única temperatura de fusão. Isso ocorre porque cada polímero é composto por moléculas com uma variedade de pesos moleculares (Seção 14.5) e porque T_f depende do peso molecular. Para a maioria dos polímeros, essa faixa de temperaturas de fusão será normalmente da ordem de vários graus centígrados.

⁵Nenhum polímero de engenharia é 100% cristalino; a curva *C* foi incluída na Figura 15.18 para ilustrar o comportamento extremo que seria exibido por um material que fosse totalmente cristalino.

Figura 15.19 Dependência das propriedades dos polímeros, assim como das temperaturas de fusão e de transição vítrea, em relação ao peso molecular.

(De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3ª edição. Copyright © 1984, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



As temperaturas de fusão citadas na Tabela 15.2 e no Apêndice E estão próximas às extremidades superiores dessas faixas.

O grau de ramificações também afeta a temperatura de fusão de um polímero. A introdução de ramificações laterais introduz defeitos no material cristalino e reduz a temperatura de fusão. O polietileno de alta densidade, sendo um polímero predominantemente linear, tem uma temperatura de fusão [137°C (Tabela 15.2)] mais elevada do que o polietileno de baixa densidade (115°C), que apresenta ramificações.

Temperatura de Transição Vítrea

No aquecimento pela temperatura de transição vítrea, o polímero sólido amorfo transforma-se de um estado rígido em um estado borrachoso. De maneira correspondente, as moléculas que estão virtualmente congeladas em suas posições abaixo de T_v começam a apresentar movimentos de rotação e de translação acima de T_v . Dessa forma, o valor da temperatura de transição vítrea dependerá das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia; a maioria desses fatores e suas influências são os mesmos apresentados para a temperatura de fusão, conforme discutido anteriormente. Novamente, a flexibilidade da cadeia é diminuída e o valor de T_v é aumentado pela presença do seguinte:

1. Grupos laterais volumosos; a partir da Tabela 15.2, os respectivos valores de T_v para o polipropileno e o poliestireno são de -18°C e 100°C .
2. Grupos polares; por exemplo, os valores de T_v para o poli(cloreto de vinila) e para o polipropileno são de 87°C e -18°C , respectivamente.
3. Ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia principal, os quais tendem a enrijecer a cadeia polimérica.

O aumento do peso molecular também tende a aumentar a temperatura de transição vítrea, como observado na Figura 15.19. Uma pequena quantidade de ramificações tende a reduzir T_v ; por outro lado, uma alta densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e eleva a temperatura de transição vítrea. Alguns polímeros amorfos apresentam ligações cruzadas, resultando em uma elevação de T_v ; as ligações cruzadas restringem o movimento molecular. Com uma alta densidade de ligações cruzadas, o movimento molecular fica virtualmente impossibilitado; o movimento molecular em larga escala fica impedido, em razão de esses polímeros não apresentarem uma transição vítrea ou o seu consequente amolecimento.

A partir da discussão anterior, é evidente que, essencialmente, as mesmas características moleculares aumentam e diminuem tanto a temperatura de fusão quanto a de transição vítrea. Normalmente, o valor de T_v está situado entre $0,5 T_f$ e $0,8 T_f$ (em Kelvin). Consequentemente, para um homopolímero, não é possível variar de maneira independente T_f e T_v . Um maior grau de controle sobre esses dois parâmetros é possível pela síntese e a utilização de copolímeros.



Verificação de Conceitos 15.7 Para cada um dos dois polímeros a seguir, trace e legende uma curva esquemática do volume específico em função da temperatura (inclua ambas as curvas no mesmo gráfico):

- Polipropileno esferulítico com 25% de cristalinidade e peso molecular ponderal médio de 75.000 g/mol.
- Poliestireno esferulítico com 25% de cristalinidade e peso molecular ponderal médio de 100.000 g/mol.

Verificação de Conceitos 15.8 Para os dois polímeros a seguir, (1) diga se é ou não possível determinar se um polímero tem uma temperatura de fusão mais elevada do que o outro; (2) se isso for possível, diga qual possui a maior temperatura de fusão e, então, cite a razão (ou razões) para a sua escolha; e (3) se essa decisão não for possível, diga por quê.

- Poliestireno isotático com massa específica de $1,12 \text{ g/cm}^3$ e peso molecular ponderal médio de 150.000 g/mol.
- Poliestireno sindiotático com massa específica de $1,10 \text{ g/cm}^3$ e peso molecular ponderal médio de 125.000 g/mol.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

Tipos de Polímeros

Existem muitos tipos diferentes de materiais poliméricos que nos são familiares e para os quais existe uma grande variedade de aplicações; de fato, uma maneira de classificar esses materiais é de acordo com sua aplicação final. Dentro desse esquema, os vários tipos de polímeros compreendem os plásticos, os elastômeros (ou borrachas), as fibras, os revestimentos, os adesivos, as espumas e os filmes. Dependendo de suas propriedades, um polímero específico pode ser usado em duas ou mais dessas categorias de aplicação. Por exemplo, um plástico, se dotado de ligações cruzadas e usado acima da sua temperatura de transição vítrea, pode constituir-se em um elastômero satisfatório, ou fibras poliméricas podem ser usadas como um plástico se não estiverem estiradas em filamentos. Essa parte deste capítulo inclui uma discussão sucinta de cada um desses tipos de polímeros.

15.15 PLÁSTICOS

plástico

Possivelmente, o maior número de materiais poliméricos diferentes enquadra-se na classificação dos plásticos. Os **plásticos** são materiais com alguma rigidez estrutural sob carga e são empregados em aplicações de uso geral. Polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila), poliestireno, e os fluorocarbonos, epóxis, fenólicos e poliésteres podem, todos, ser classificados como plásticos. Eles apresentam uma ampla variedade de combinações de propriedades. Alguns plásticos são muito rígidos e frágeis (Figura 15.1, curva A). Outros são flexíveis, exibindo tanto deformações elásticas quanto plásticas quando submetidos a uma tensão, e algumas vezes apresentam uma deformação considerável antes de fraturar (Figura 15.1, curva B).

Os polímeros que se enquadram nessa classificação podem ter qualquer grau de cristalinidade, e todas as estruturas e configurações moleculares (linear, ramificada, isotática etc.) são possíveis. Os materiais plásticos podem ser termoplásticos ou termorrígidos; de fato, essa é a maneira como eles geralmente são subclassificados. Entretanto, para serem considerados plásticos, os polímeros lineares ou ramificados devem ser usados abaixo de sua temperatura de transição vítrea (se forem amorfos), ou abaixo de sua temperatura de fusão (se forem semicristalinos), ou devem ter ligações cruzadas suficientes para que a forma deles seja mantida. Os nomes comerciais, as características e as aplicações típicas de inúmeros plásticos são fornecidos na Tabela 15.3.

Vários plásticos exibem propriedades que são especialmente excepcionais. Para aplicações nas quais a transparência óptica é crítica, o poliestireno e o poli(metacrilato de metila) são especialmente bem adequados; entretanto, é essencial que o material seja altamente amorfo, ou, se for semicristalino, que possua cristalitos muito pequenos. Os fluorocarbonos têm um baixo coeficiente de atrito e são extremamente resistentes ao ataque por uma gama de produtos químicos, mesmo em temperaturas relativamente elevadas. Os fluorocarbonos são usados como revestimentos não aderentes em utensílios de cozinha, em mancais e buchas, e em componentes eletrônicos que operam em temperaturas elevadas.

Tabela 15.3 Nomes Comerciais, Características e Aplicações Típicas para Inúmeros Materiais Plásticos

<i>Tipo de Material</i>	<i>Nomes Comerciais</i>	<i>Principais Características de Aplicação</i>	<i>Aplicações Típicas</i>
<i>Termoplásticos</i>			
Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	Abson Cycolac Kralastic Lustran Lucon Novodur	Excepcionais resistência e tenacidade, resistente à distorção térmica; boas propriedades elétricas; inflamável e solúvel em alguns solventes orgânicos	Aplicações automotivas abaixo do capô, revestimentos de refrigeradores, gabinetes de computadores e televisores, brinquedos, dispositivos de segurança em autoestradas
Acrílicos [poli(metacrilato de metila)]	Acrylite Diakon Lucite Paraloid Plexiglas	Excepcional transmissão da luz e resistência às intempéries; propriedades mecânicas apenas regulares	Lentes, janelas transparentes em aeronaves, equipamentos de desenho, boxes de banheira e chuveiro
Fluorocarbonos (PTFE ou TFE)	Teflon Fluon Halar Hostaflon TF Neoflon	Quimicamente inertes em quase todos os ambientes, excelentes propriedades elétricas; baixo coeficiente de atrito; podem ser usados até 260°C (500°F); relativamente pouco resistentes e propriedades de escoamento a frio ruins	Vedações anticorrosivas, válvulas e tubulações para produtos químicos, mancais, isolamentos de fios e cabos, revestimentos antiadesivos, peças de componentes eletrônicos para altas temperaturas
Poliâmidas (náilons)	Nylon Akulon Durethan Fostamid Nomex Ultramid Zytel	Boa resistência mecânica, resistência à abrasão, e tenacidade; baixo coeficiente de atrito; absorvem água e alguns outros líquidos	Mancais, engrenagens, cames, buchas, puxadores, e revestimentos para fios e cabos, fibras para carpetes, mangueiras, e reforços de correias
Policarbonatos	Calibre Iupilon Lexan Makrolon Novarex	Dimensionalmente estáveis; baixa absorção de água; transparentes; muito boa resistência ao impacto e ductilidade; a resistência química não é excepcional	Capacetes de segurança, lentes, globos de luz, bases para filmes fotográficos, carcaças de baterias de automóveis
Poliétilenos	Alathon Alkathene Fortiflex Hifax Petrothene Rigidex Zemid	Quimicamente resistente e isolante elétrico; tenaz e com coeficiente de atrito relativamente baixo; baixa resistência e resistência ruim às intempéries	Garrafas flexíveis, brinquedos, copos, peças de baterias, bandejas de gelo, filmes para embalagem de materiais, tanques de gasolina automotivos
Polipropilenos	Hicor Meraklon Metocene Polypro Pro-fax Propak Propathene	Resistente à distorção térmica; excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga; quimicamente inerte; relativamente barato; resistência ruim à luz ultravioleta	Garrafas esterilizáveis, filmes para embalagens, painéis internos de automóveis, fibras, bagagens
Poliestirenos	Avantra Dylene Innova Lutex Styron Vestyron	Excelentes propriedades elétricas e clareza óptica; boa estabilidade térmica e dimensional; relativamente barato	Tijolos transparentes para paredes, caixas de baterias, brinquedos, painéis de iluminação interna, carcaças de utensílios, embalagens
Vinís	Dural Formolon Geon Pevikon Saran Tygon Vinidur	Bons materiais de baixo custo para uso em geral; normalmente rígidos, mas podem tornar-se flexíveis por plastificantes; com frequência copolimerizados; suscetíveis a distorção térmica	Revestimentos para pisos, tubulações, isolamento elétrico de fios, mangueiras de jardim, filme com capacidade de encolhimento-envolvimento

(continua)

Tabela 15.3 Continuação

Tipo de Material	Nomes Comerciais	Principais Características de Aplicação	Aplicações Típicas
Poliésteres (PET ou PETE)	Crystar Dacron Eastapak HiPET Melinex Mylar Petra	Um dos filmes plásticos mais tenazes; excelentes resistências à fadiga e ao rasgamento, e resistência a umidade, ácidos, graxas, óleos e solventes	Filmes orientados, vestimentas, cabos de pneus de automóveis, recipientes de bebidas
Polímeros Termorrígidos			
Epóxis	Araldite Epikote Lytex Maxive Sumilite Vipel	Excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão; dimensionalmente estáveis; boa adesão; relativamente baratos; boas propriedades elétricas	Espelhos para tomadas elétricas, ralos, adesivos, revestimentos protetores, usados em laminados de fibra de vidro
Fenólicos	Bakelite Duralite Mílex Novolac Resole	Excelente estabilidade térmica até acima de 150°C (300°F); podem ser combinados com um grande número de resinas, cargas etc.; baratos	Carcaças de motores, adesivos, placas de circuitos, tomadas elétricas
Poliésteres	Aropol Baygal Derakane Luytex Vitel	Excelentes propriedades elétricas e baixo custo; podem ser formulados para uso à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas; geralmente reforçados com fibras	Capacetes, barcos em fibra de vidro, componentes de carrocerias de automóveis, cadeiras, ventiladores

Fonte: Adaptada de C. A. Harper (Editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright © 1975, por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Bolas de Bilhar Fenólicas

Até aproximadamente 1912, virtualmente todas as bolas de bilhar eram feitas de marfim, obtido exclusivamente das presas de elefantes. Para que uma bola rolasse com perfeição, ela precisava ser confeccionada a partir de marfim de alta qualidade, proveniente do centro de presas isentas de defeitos — algo em torno de uma presa em cada 50 apresentava a consistência de massa específica necessária. Naquela época, o marfim estava se tornando escasso e caro, conforme mais e mais elefantes eram mortos (e as bolas de bilhar tornavam-se cada vez mais populares). Havia, então, e ainda há, uma séria preocupação quanto à redução na população dos elefantes e quanto à sua extinção final por causa dos caçadores de marfim; alguns países então impuseram (e ainda impõem) restrições severas à importação de marfim e de produtos à base de marfim.

Conseqüentemente, buscou-se substituir o marfim nas bolas de bilhar. Uma das primeiras alternativas foi uma mistura prensada de polpa de madeira e pó de osso; esse material mostrou-se bastante insatisfatório. A substituição mais adequada, e que ainda está sendo usada para as bolas de bilhar nos dias de hoje, é um dos primeiros polímeros sintéticos — o fenol-formaldeído, algumas vezes também chamado de *fenólico*.

A invenção desse material é um dos eventos importantes e interessantes nos anais dos polímeros sintéticos. Foi Leo Baekeland o descobridor do processo para a síntese do fenol-formaldeído. Como um jovem e muito brilhante Ph.D. em química, Baekeland emigrou da Bélgica para os Estados Unidos no início do século XX. Pouco após sua chegada, iniciou uma pesquisa para a criação de uma goma-laca sintética para substituir o material natural, que era relativamente caro para ser fabricado; a goma-laca era, e ainda é, usada como um laquê, um preservativo para a madeira, e como um isolante elétrico na então emergente indústria elétrica. Os esforços de Baekeland eventualmente levaram à descoberta de que um substituto adequado poderia ser sintetizado pela reação entre o fenol [ou ácido carbólico (C_6H_5OH), um material cristalino branco] e o formaldeído ($HCHO$, um gás incolor e venenoso) sob condições controladas de calor e pressão. O produto dessa reação era um líquido que na sequência endurecia para formar um sólido transparente de cor âmbar. Baekeland chamou seu novo material de “bakelite” (baquelite); atualmente, utilizamos os nomes genéricos *fenol-formaldeído* ou simplesmente *fenólico*. Logo após sua descoberta, a bakelite foi identificada como o material sintético

(continua)

ideal para a fabricação de bolas de bilhar (veja as fotografias na abertura deste capítulo).

O fenol-formaldeído é um polímero termorrígido, com inúmeras propriedades desejáveis; para um polímero, ele é muito resistente ao calor e também muito duro; é menos frágil que muitos materiais cerâmicos; é muito estável e não reage com a maioria das soluções e solventes comuns; e não lasca, nem esmaece, nem descolora com fa-

cilidade. Além disso, é um material relativamente barato, e os fenólicos modernos podem ser produzidos com uma grande variedade de cores. As características elásticas desse polímero são muito semelhantes às do marfim, e quando bolas de bilhar fenólicas colidem, elas emitem o mesmo ruído de choque que as bolas de marfim. Outras aplicações desse importante material polimérico são encontradas na Tabela 15.3.

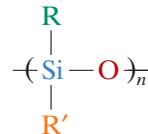
15.16 ELASTÔMEROS

As características e o mecanismo de deformação dos elastômeros foram tratados anteriormente (Seção 15.9). A discussão atual, portanto, enfoca os tipos de materiais elastoméricos.

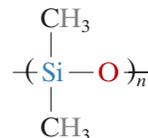
A Tabela 15.4 lista as propriedades e as aplicações de elastômeros comuns; essas propriedades são típicas e dependem do grau de vulcanização e se algum reforço é utilizado. A borracha natural ainda é empregada em larga escala, pois tem uma combinação excepcional de propriedades desejáveis. Entretanto, o elastômero sintético mais importante é o SBR, que é usado predominantemente nos pneus de automóveis, reforçado com negro de fumo. O NBR, que é altamente resistente à degradação e ao inchamento, é outro elastômero sintético comum.

Para muitas aplicações (por exemplo, nos pneus de automóveis), as propriedades mecânicas até mesmo das borrachas vulcanizadas não são satisfatórias em termos do limite de resistência à tração, da resistência à abrasão e ao rasgamento, e da rigidez. Essas características podem ser melhoradas por aditivos, tais como o negro de fumo (Seção 16.2).

Finalmente, devem-se mencionar as borrachas de silicone. Nesses materiais, a cadeia principal é feita de átomos alternados de silício e oxigênio:



em que R e R' representam átomos ligados lateralmente, tais como o hidrogênio ou grupos de átomos, tais como o CH₃. Por exemplo, o polidimetilsiloxano possui a unidade repetida



Obviamente, como elastômeros, esses materiais apresentam ligações cruzadas.

Os elastômeros de silicone apresentam um alto grau de flexibilidade em temperaturas baixas [de até -90°C (-130°F)] e ainda assim são estáveis até temperaturas elevadas como 250°C (480°F). Além disso, eles são resistentes às intempéries e aos óleos lubrificantes, o que os torna particularmente desejáveis para aplicações nos compartimentos de motores de automóveis. A biocompatibilidade é outra de suas vantagens e, portanto, eles são empregados com frequência em aplicações médicas, tais como em tubos para sangue. Uma característica atrativa adicional é que algumas borrachas de silicone se vulcanizam na temperatura ambiente [Borrachas RTV (RTV — *Room Temperature Vulcanization*)].



Verificação de Conceitos 15.9 Durante os meses de inverno, a temperatura, em algumas partes do Alasca, pode ser tão baixa quanto -55°C (-65°F). Entre os elastômeros isopreno natural, estireno-butadieno, acrilonitrila-butadieno, cloropreno e polissiloxano, qual (ou quais) seria(m) adequado(s) para pneus de automóveis sob essas condições? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Tabela 15.4 Características Importantes e Aplicações Típicas para Cinco Elastômeros Comerciais

<i>Natureza Química</i>	<i>Nomes Comerciais (Comuns)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Faixa de Temperaturas Útil [°C (°F)]</i>	<i>Principais Características de Aplicação</i>	<i>Aplicações Típicas</i>
Poli-isopreno natural	Borracha natural (NR – Natural rubber)	500–760	–60 a 120 (–75 a 250)	Excelentes propriedades físicas; boa resistência ao corte, entalhe e abrasão; baixas resistências a calor, ozônio e óleos; boas propriedades elétricas	Pneus e câmaras; saltos e solas; juntas; mangueira extrudada
Copolímero estireno-butadieno	GRS, Buna S (SBR)	450–500	–60 a 120 (–75 a 250)	Boas propriedades físicas; excelente resistência à abrasão; não possui resistência a óleos, ozônio ou intempéries; boas propriedades elétricas, porém não excepcionais	As mesmas que a borracha natural
Copolímero acrilonitrila-butadieno	Buna A, Nitrile (NBR)	400–600	–50 a 150 (–60 a 300)	Excelente resistência a óleos vegetais, animais e de petróleo; propriedades ruins a baixas temperaturas; as propriedades elétricas não são excepcionais	Mangueiras para gasolina, produtos químicos e óleos; vedações e O-rings; saltos e solas; brinquedos
Cloropreno	Neoprene (CR)	100–800	–50 a 105 (–60 a 225)	Excelente resistência a ozônio, calor e intempéries; boa resistência a óleos; excelente resistência a chamas; não é tão bom em aplicações elétricas quanto a borracha natural	Fios e cabos; revestimentos de tanques para produtos químicos; correias, mangueiras, vedações e gaxetas
Polissiloxano	Silicone (VMQ)	100–800	–115 a 315 (–175 a 600)	Excelente resistência a temperaturas altas e baixas; baixa resistência mecânica; excelentes propriedades elétricas	Isolamento para temperaturas altas e baixas; vedações, diafragmas; tubos para aplicações médicas e com alimentos

Fontes: Adaptada de C. A. Harper (Editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright © 1975 por McGraw-Hill Book Company, reproduzida com permissão; e *Materials Engineering's Materials Selector*, copyright Penton/IPC.



Verificação de Conceitos 15.10 Os polímeros à base de silicone podem ser preparados para existir como líquidos à temperatura ambiente. Cite diferenças na estrutura molecular entre eles e os elastômeros de silicone. Sugestão: Você pode consultar as Seções 14.6 e 15.9.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

15.17 FIBRAS

fibra

Os polímeros para **fibras** são capazes de ser estirados na forma de longos filamentos com uma razão entre o comprimento e o diâmetro de pelo menos 100:1. A maioria das fibras poliméricas comerciais é usada na indústria têxtil, sendo tecidas ou costuradas em panos ou tecidos. Além disso, as fibras

aramidas são empregadas em materiais compósitos (Seção 16.8). Para ser útil como um material têxtil, uma fibra polimérica deve atender a uma gama de propriedades físicas e químicas mais ou menos rigorosas. Quando em uso, as fibras podem ser submetidas a diversas deformações mecânicas — estiramento, torções, cisalhamento e abrasão. Conseqüentemente, elas devem ter um elevado limite de resistência à tração (ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente ampla) e um alto módulo de elasticidade, assim como resistência à abrasão. Essas propriedades são controladas pela estrutura química das cadeias poliméricas e também pelo processo de estiramento das fibras.

Os pesos moleculares dos materiais que compõem as fibras devem ser relativamente elevados, ou o material fundido será muito pouco resistente e quebrará durante o processo de estiramento. Além disso, uma vez que o limite de resistência à tração aumenta com o grau de cristalinidade, a estrutura e a configuração das cadeias devem permitir a produção de um polímero altamente cristalino. Isso se traduz em uma exigência por cadeias lineares e sem ramificações, que sejam simétricas e que tenham unidades repetidas regulares. A presença de grupos polares no polímero também melhora as propriedades de conformação das fibras, pelo aumento tanto da cristalinidade quanto das forças intermoleculares entre as cadeias.

A conveniência em lavar e manter tecidos depende principalmente das propriedades térmicas da fibra polimérica, isto é, de suas temperaturas de fusão e de transição vítrea. Além disso, as fibras poliméricas devem exibir estabilidade química em uma variedade considerável de ambientes, incluindo meios ácidos e básicos, alvejantes, solventes de lavagem a seco e à luz do sol. Também devem ser relativamente não inflamáveis e suscetíveis à secagem.

15.18 APLICAÇÕES DIVERSAS

Revestimentos

Com frequência, revestimentos são aplicados às superfícies de materiais para servir a uma ou mais das seguintes funções: (1) proteger o item de um ambiente que possa produzir reações corrosivas ou de deterioração; (2) melhorar a aparência do item; e (3) proporcionar isolamento elétrico. Muitos dos componentes presentes nos materiais usados como revestimentos são polímeros, a maioria dos quais é de origem orgânica. Esses revestimentos orgânicos enquadram-se em várias classificações diferentes: tintas, vernizes, esmaltes, lacas e gomas-lacas.

Muitos revestimentos comuns são *látexes*. Um látex é uma suspensão estável de pequenas partículas poliméricas insolúveis que estão dispersas em água. Esses materiais tornaram-se cada vez mais populares, pois não contêm grande quantidade de solventes orgânicos que são emitidos para o meio ambiente — isto é, apresentam baixas emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC — *volatile organic compound*). Os VOCs reagem na atmosfera para produzir *smog*.* Os grandes usuários de revestimentos, tais como os fabricantes de automóveis, continuam a reduzir as emissões de VOC para atender às regulamentações ambientais.

Adesivos

adesivo

Um **adesivo** é uma substância usada para colar as superfícies de dois materiais sólidos (denominados *aderentes*). Existem dois tipos de mecanismos de adesão: mecânico e químico. Na adesão mecânica existe uma efetiva penetração do adesivo no interior dos poros e cavidades superficiais. A adesão química envolve forças intermoleculares entre o adesivo e o aderente, que podem ser covalentes e/ou de van der Waals; o grau de ligações de van der Waals é aumentado quando o material adesivo contém grupos polares.

Embora adesivos naturais (cola animal, caseína, amido e breu) ainda sejam usados para muitas aplicações, foi desenvolvida uma gama de novos materiais adesivos baseados em polímeros sintéticos; esses materiais incluem poliuretanas, polissiloxanos (silicones), epóxis, poli-imidas, acrílicos e materiais à base de borrachas. Os adesivos podem ser usados para unir uma grande variedade de materiais — metais, cerâmicas, polímeros, compósitos, pele etc. — e a escolha de qual adesivo será usado depende de fatores como (1) os materiais a serem unidos e suas porosidades; (2) as propriedades adesivas que são necessárias (isto é, se a colagem deve ser temporária ou permanente); (3) as temperaturas de exposição máxima e mínima; e (4) as condições de processamento.

Para todos os adesivos, à exceção daqueles sensíveis à pressão (discutidos a seguir), o adesivo é aplicado como um líquido de baixa viscosidade, de forma a cobrir por igual e completamente as superfícies a serem aderidas e permitir máximas interações de colagem. A efetiva junta adesiva se forma conforme o adesivo passa por uma transição de líquido para sólido (ou cura), o que pode ser obtido por

*A palavra *smog* é uma combinação das palavras em inglês *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa). (N.T.)

meio de um processo físico (por exemplo, cristalização, evaporação do solvente) ou de um processo químico [por exemplo, polimerização (Seção 15.20), vulcanização]. As características de uma união benfeita devem incluir elevada resistência ao cisalhamento, ao arrancamento e à fratura.

A união com adesivos oferece algumas vantagens em relação a outras tecnologias de união (por exemplo, rebiteagem, aparafusagem e solda), que incluem peças mais leves, a capacidade de unir materiais diferentes e componentes finos, melhor resistência à fadiga e menor custo de fabricação. Além disso, essa é a tecnologia escolhida quando se deseja obter um posicionamento exato dos componentes e velocidade de processamento. A grande desvantagem da união por adesivo é a limitação da temperatura de serviço, pois os polímeros mantêm sua integridade mecânica apenas em temperaturas relativamente baixas, e a resistência diminui rapidamente com o aumento da temperatura. É de 300°C a temperatura máxima possível para o uso contínuo de alguns polímeros recentemente desenvolvidos. As juntas adesivas são encontradas em um grande número de aplicações, especialmente nas indústrias aeroespacial, automotiva e de construção, nas embalagens e em alguns produtos domésticos.

Uma classe especial desse grupo de materiais é a dos adesivos sensíveis à pressão (ou materiais autoadesivos), tais como aqueles encontrados nas fitas autoadesivas, em rótulos e em selos postais. Esses materiais são projetados para aderir a praticamente qualquer superfície, mediante o contato físico e a aplicação de uma leve pressão. Diferente dos adesivos descritos anteriormente, a ação de colagem não resulta de uma transformação física ou de uma reação química. Em vez disso, esses materiais contêm resinas poliméricas com pega; durante a separação das duas superfícies coladas, pequenas fibrilas se formam, as quais ficam presas às superfícies e tendem a mantê-las unidas. Os polímeros empregados para os adesivos sensíveis à pressão incluem os acrílicos, os copolímeros estirênicos em bloco (Seção 15.19), e a borracha natural.

Filmes

Os materiais poliméricos encontraram uma ampla aplicação na forma de *filmes* delgados. Filmes com espessuras entre 0,025 mm e 0,125 mm (0,001 in e 0,005 in) são fabricados e usados largamente como sacos para embalagem de produtos alimentícios e outros artigos, como produtos têxteis, e para uma gama de outras finalidades. Características importantes dos materiais produzidos e usados como filmes incluem baixa massa específica, alto grau de flexibilidade, elevados limites de resistência à tração e resistência ao rasgo, resistência ao ataque pela umidade e por outros produtos químicos, e baixa permeabilidade a alguns gases, especialmente vapor d'água (Seção 14.14). Alguns dos polímeros que atendem a esses critérios e que são fabricados na forma de filmes são o polietileno, o polipropileno, o celofane e o acetato de celulose.

Espumas

espuma

Espumas são materiais plásticos que contêm uma porcentagem volumétrica relativamente elevada de pequenos poros e bolhas de gás aprisionadas. Tanto os materiais termoplásticos quanto os termorrígidos são empregados como espumas; esses materiais incluem o poliuretano, a borracha, o poliestireno e o poli(cloreto de vinila). As espumas são usadas geralmente como almofadas em automóveis e móveis, assim como em embalagens e como isolamento térmico. O processo de formação de uma espuma é conduzido, com frequência, pela incorporação de um agente de expansão em uma batelada do material, o qual, mediante aquecimento, decompõe-se com a liberação de um gás. Bolhas de gás são geradas em toda a massa fluida, e permanecem no sólido após o resfriamento e originando uma estrutura semelhante à de uma esponja. O mesmo efeito é produzido pela dissolução de um gás inerte em um polímero fundido sob alta pressão. Quando a pressão é reduzida rapidamente, o gás sai da solução e forma bolhas e poros que permanecem no sólido conforme esse é resfriado.

15.19 MATERIAIS POLIMÉRICOS AVANÇADOS

Uma variedade de novos polímeros com combinações únicas e desejáveis de propriedades tem sido desenvolvida ao longo dos últimos anos; muitos desses novos polímeros encontraram nichos em novas tecnologias e/ou substituíram satisfatoriamente outros materiais. Alguns desses novos polímeros são o polietileno de ultra-alto peso molecular, os cristais líquidos poliméricos e os elastômeros termoplásticos. Cada um desses novos polímeros será agora discutido.

Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular

polietileno de
ultra-alto peso
molecular

O **polietileno de ultra-alto peso molecular** (UHMWPE — *ultra-high-molecular-weight polyethylene*) é um polietileno linear com peso molecular extremamente elevado. Seu \bar{M}_p típico é de aproximadamente 4×10^6 g/mol, que é uma ordem de grandeza maior que o \bar{M}_p do polietileno

de alta densidade. Na forma de fibras, o UHMWPE encontra-se altamente alinhado e tem o nome comercial de Spectra. Algumas das características extraordinárias desse material são as seguintes:

1. Resistência extremamente elevada ao impacto
2. Resistência excepcional ao desgaste e à abrasão
3. Coeficiente de atrito muito baixo
4. Superfície autolubrificante e não aderente
5. Resistência química muito boa aos solventes normalmente encontrados
6. Excelentes propriedades a baixas temperaturas
7. Características excepcionais de amortecimento acústico e de absorção de energia
8. Isolante elétrico e excelentes propriedades dielétricas

No entanto, uma vez que esse material possui temperatura de fusão relativamente baixa, suas propriedades mecânicas diminuem rapidamente com o aumento da temperatura.

Essa combinação não usual de propriedades leva a numerosas e diversas aplicações para esse material, que incluem coletes à prova de balas, capacetes militares compósitos, linhas de pesca, superfícies inferiores de esquis, núcleos de bolas de golfe, superfícies de pistas de boliche e de riques de patinação no gelo, próteses biomédicas, filtros para sangue, ponteiros de canetas marcadoras, equipamentos para o manuseio de materiais a granel (para carvão, grãos, cimento, cascalho etc.), buchas, rotores de bombas e gaxetas de válvulas.

Cristais Líquidos Poliméricos

Cristais líquidos poliméricos (LCP — *liquid crystal polymer*) são um grupo de materiais quimicamente complexos e estruturalmente distintos, que possuem propriedades únicas e são utilizados em diversas aplicações. A discussão da estrutura química desses materiais está além do escopo deste livro. É suficiente dizer que os LCPs são compostos por moléculas estendidas, rígidas e com formato de bastões. Em termos do arranjo molecular, esses materiais não se enquadram em qualquer classificação convencional para líquidos, materiais amorfos, cristalinos ou semicristalinos, mas podem ser considerados um novo estado da matéria — o estado cristalino líquido, não sendo nem líquidos nem cristalinos. Na condição fundida (ou líquida), enquanto outras moléculas poliméricas estão orientadas aleatoriamente, as moléculas dos LCPs podem ficar alinhadas em configurações altamente ordenadas. No estado sólido, esse alinhamento molecular permanece, e, além disso, as moléculas dispõem-se em domínios estruturais com espaçamentos intermoleculares característicos. Uma comparação esquemática entre os cristais líquidos, os polímeros amorfos e os polímeros semicristalinos tanto no estado fundido quanto no estado sólido está ilustrada na Figura 15.20.

cristal líquido
polimérico

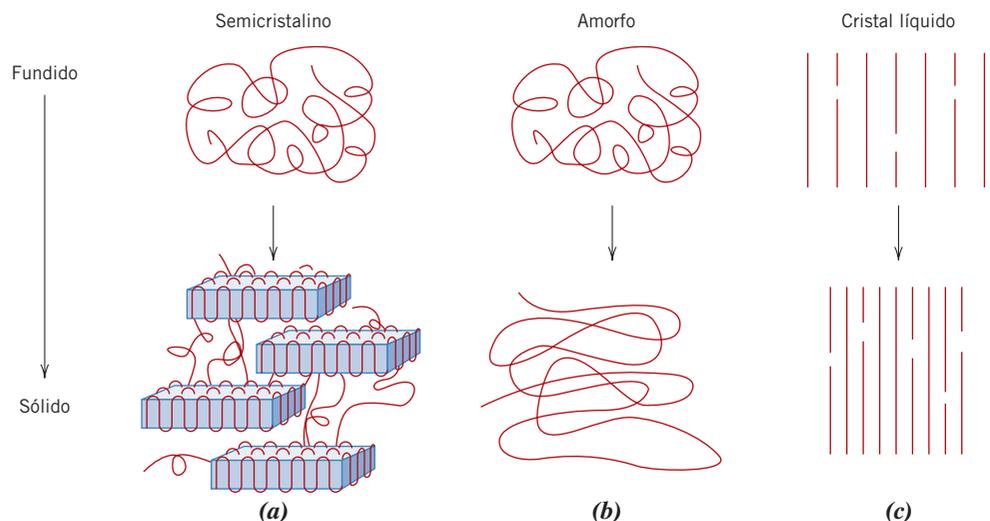


Figura 15.20 Representações esquemáticas das estruturas moleculares tanto no estado fundido quanto no estado sólido para polímeros (a) semicristalinos, (b) amorfos e (c) cristais líquidos. (Adaptada de G. W. Calundann e M. Jaffe, “Anisotropic Polymers, Their Synthesis and Properties”, Capítulo VII em *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Polymer Research*, 26ª Conference, Synthetic Polymers, novembro de 1982.)

Existem três tipos de cristais líquidos com base na orientação e no ordenamento posicional: esméctico, nemático e colestérico; as distinções entre esses tipos também estão além do escopo desta discussão.

O principal uso dos cristais líquidos poliméricos é em *mostradores de cristal líquido* (LCD — *liquid crystal display*) de relógios digitais, monitores de computador e televisões de tela plana, e outros mostradores digitais. Aqui são empregados os LCPs do tipo colestérico, os quais, à temperatura ambiente, são líquidos fluidos, transparentes e opticamente anisotrópicos. Os mostradores são compostos por duas lâminas de vidro entre as quais está o material líquido cristalino. A face exterior de cada lâmina de vidro é revestida com um filme transparente e eletricamente condutor; além disso, no interior desse filme, no lado que deve ser visto, são gravados os elementos que formam os caracteres alfanuméricos. A aplicação de uma voltagem pelos filmes condutores (e dessa forma entre essas duas lâminas de vidro) sobre uma dessas regiões com caracteres leva a um rompimento da orientação das moléculas dos LCPs nessa região, ao escurecimento desse material LCP e, por sua vez, à formação de um caractere visível.

Alguns dos cristais líquidos poliméricos do tipo nemático são sólidos rígidos à temperatura ambiente e, com base em uma combinação excepcional de propriedades e características de processamento, encontraram amplo uso em diversas aplicações comerciais. Por exemplo, esses materiais exibem os seguintes comportamentos:

1. Excelente estabilidade térmica; eles podem ser usados em temperaturas tão elevadas quanto 230°C (450°F).
2. Rigidez e resistência; seus módulos em tração variam entre 10 e 24 GPa ($1,4 \times 10^6$ psi e $3,5 \times 10^6$ psi), e seus limites de resistência à tração estão entre 125 MPa e 255 MPa (18.000 psi e 37.000 psi).
3. Elevada resistência a impactos, que é mantida quando o material é resfriado até temperaturas relativamente baixas.
4. Inércia química frente a uma ampla variedade de ácidos, solventes, alvejantes etc.
5. Resistência inerente a chamas e geração de produtos de combustão que são relativamente atóxicos.

A estabilidade térmica e a inércia química desses materiais são explicadas por forças intermoleculares extremamente altas.

O seguinte pode ser dito a respeito de suas características de processamento e fabricação:

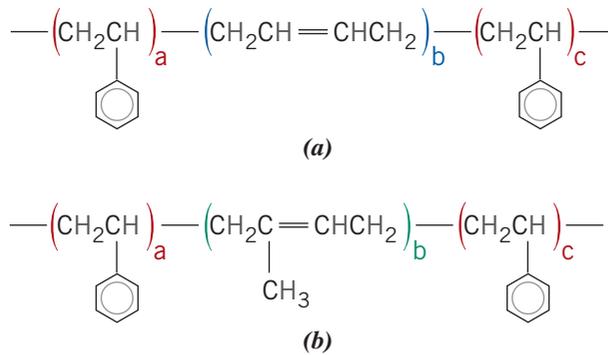
1. Todas as técnicas de processamento convencionais que estão disponíveis para os materiais termoplásticos podem ser empregadas.
2. Contração em volume e empenamento, que ocorrem durante a moldagem, são extremamente pequenos.
3. Excepcional repetitividade dimensional de uma peça para outra.
4. Baixa viscosidade do fundido, o que permite a moldagem de seções finas e/ou formas complexas.
5. Baixos calores de fusão; isso resulta em uma fusão rápida e rápido resfriamento subsequente, o que reduz o tempo dos ciclos de moldagem.
6. As propriedades da peça acabada são anisotrópicas; os efeitos da orientação molecular são produzidos a partir do escoamento do material fundido durante a moldagem.

Esses materiais são empregados extensivamente pela indústria de componentes eletrônicos (dispositivos de interconexão, carcaças de relés e de capacitores, suportes etc.), pela indústria de equipamentos médicos (em componentes que devem ser esterilizados repetidamente) e em fotocopadoras e componentes de fibras ópticas.

Elastômeros Termoplásticos

Elastômeros termoplásticos (TPE ou TE — *thermoplastic elastomer*) são um tipo de material polimérico que, nas condições ambientes, exibe comportamento *elastomérico* (ou de borracha), mas que, no entanto, tem natureza termoplástica (Seção 14.9). Para comparação, a maioria dos elastômeros discutidos até o momento é termorrígida, uma vez que adquirem ligações cruzadas durante a vulcanização. Entre os diversos tipos de TPEs, um dos mais conhecidos e amplamente utilizados é um copolímero em bloco formado por segmentos de blocos de um termoplástico duro e rígido (em geral, o estireno [S]), que se alterna com segmentos de blocos de um material elástico macio e flexível (com frequência, o butadieno [B] ou o isopreno [I]). Para um TPE comum, os segmentos polimerizados duros estão localizados nas extremidades das cadeias, enquanto cada região central macia consiste em unidades polimerizadas de butadieno ou isopreno. Esses TPEs são frequentemente denominados

elastômero
termoplástico

**Figura 15.21**

Representações das estruturas químicas da cadeia para os elastômeros termoplásticos (a) estireno-butadieno-estireno (S-B-S) e (b) estireno-isopreno-estireno (S-I-S).

copolímeros estirênicos em bloco; as estruturas químicas da cadeia para os dois tipos (S-B-S e S-I-S) estão mostradas na Figura 15.21.

Na temperatura ambiente, os segmentos centrais (butadieno ou isopreno), que são macios e amorfos, conferem ao material o comportamento elastomérico, semelhante ao de uma borracha. Além disso, em temperaturas abaixo de T_f do componente rígido (estireno), os segmentos duros nas extremidades da cadeia de diversas cadeias adjacentes agregam-se para formar regiões rígidas de domínio cristalino. Esses domínios são *ligações cruzadas físicas* que atuam como pontos de fixação ou ancoragem restringindo os movimentos dos segmentos macios das cadeias; eles funcionam de maneira semelhante às *ligações cruzadas químicas* para os elastômeros termorrígidos. Uma ilustração esquemática para a estrutura desse tipo de TPE é apresentada na Figura 15.22.

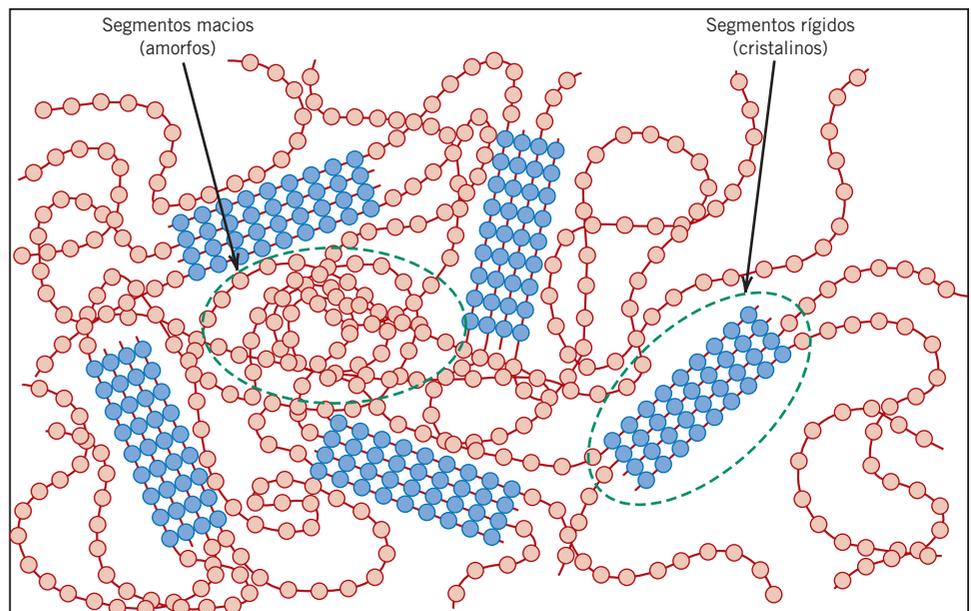
O módulo em tração desse material TPE está sujeito a variações; o aumento no número de blocos do componente macio por cadeia levará a uma diminuição no módulo e, portanto, a uma diminuição da rigidez. Além disso, a faixa de temperaturas útil encontra-se entre a T_v do componente macio e flexível e a T_f do componente duro e rígido. Para os copolímeros estirênicos em bloco, essa faixa está entre aproximadamente -70°C (-95°F) e 100°C (212°F).

Além dos copolímeros estirênicos em bloco, existem outros tipos de TPEs, incluindo olefinas termoplásticas, copoliésteres, poliuretanas termoplásticas, e poliamidas elastoméricas.

A principal vantagem dos TPEs em relação aos elastômeros termorrígidos é que, no aquecimento acima de T_f da fase rígida, eles se fundem (isto é, as ligações cruzadas físicas desaparecem); portanto, eles podem ser processados utilizando-se as técnicas convencionais para a conformação de termoplásticos [por exemplo, moldagem por sopro, moldagem por injeção etc. (Seção 15.22)]; os polímeros

Figura 15.22

Representação esquemática da estrutura molecular para um elastômero termoplástico. Essa estrutura consiste em segmentos centrais na cadeia, compostos por unidades repetidas “macias” (isto é, butadieno ou isopreno) e domínios (extremidades de cadeias) “rígidos” (isto é, estireno), que atuam como ligações cruzadas físicas à temperatura ambiente.



termorrígidos não apresentam fusão e, conseqüentemente, sua conformação é normalmente mais difícil. Além disso, uma vez que para os elastômeros termoplásticos o processo de fusão-solidificação é reversível e pode ser repetido, as peças em TPE podem ser reconformadas em outras formas. Em outras palavras, eles são recicláveis; os elastômeros termorrígidos são, em grande parte, não recicláveis. Os refugos gerados durante os procedimentos de conformação também podem ser reciclados, o que resulta em menores custos de produção em comparação com os associados aos elastômeros termorrígidos. Além disso, no caso dos TPEs, podem ser mantidos controles mais rigorosos sobre as dimensões das peças, e os TPEs apresentam menores massas específicas.

Em uma grande variedade de aplicações, os elastômeros termoplásticos substituíram os elastômeros termorrígidos convencionais. Empregos típicos para os TPEs incluem os acabamentos externos de automóveis (para-choques, abas etc.), os componentes que ficam sob o capô dos automóveis (isolamento e conexões elétricas, juntas e gaxetas), solas e saltos de sapatos, itens esportivos (por exemplo, câmaras de bolas de futebol e de futebol americano), revestimentos protetores e filmes usados como barreiras em medicina, e como componentes em materiais de vedação, calafetagem e adesivos.

Síntese e Processamento de Polímeros

As grandes macromoléculas dos polímeros comercialmente úteis devem ser sintetizadas a partir de substâncias com moléculas menores, em um processo denominado polimerização. Além disso, as propriedades de um polímero podem ser modificadas e aprimoradas pela inclusão de aditivos. Finalmente, uma peça acabada, na forma desejada, deve ser moldada durante uma operação de conformação. Esta seção trata dos processos de polimerização e dos vários tipos de aditivos, assim como de procedimentos de conformação específicos.

15.20 POLIMERIZAÇÃO

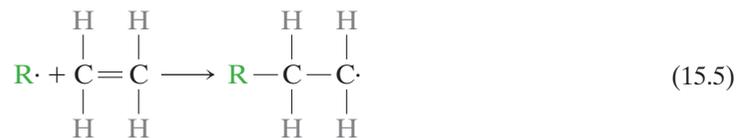
A síntese dessas grandes moléculas (polímeros) é denominada *polimerização* e é simplesmente o processo pelo qual os monômeros são ligados uns aos outros para gerar longas cadeias compostas por unidades repetidas. Na maioria das vezes, as matérias-primas para os polímeros sintéticos são derivadas de produtos originados do carvão, gás natural e petróleo. As reações pelas quais ocorre a polimerização são agrupadas em duas classes gerais: adição e condensação, de acordo com o mecanismo da reação, como será discutido a seguir.

Polimerização por Adição

polimerização por adição

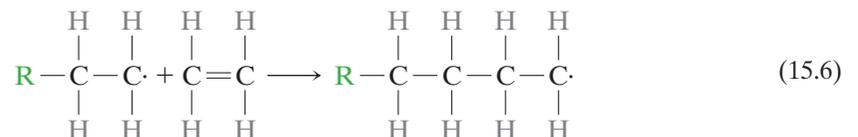
Polimerização por adição (algumas vezes chamada de *polimerização por reação em cadeia*) é um processo pelo qual as unidades monoméricas são ligadas, uma de cada vez, na forma de uma cadeia, para compor uma macromolécula linear. A composição do produto molecular resultante é um múltiplo exato do monômero reagente original.

Três estágios distintos — iniciação, propagação e terminação — estão envolvidos na polimerização por adição. Durante a etapa de iniciação, um centro ativo capaz de propagar é formado por uma reação entre um iniciador (ou catalisador) e uma unidade monomérica. Esse processo já foi demonstrado para o polietileno (Equação 14.1), e é repetido como a seguir:



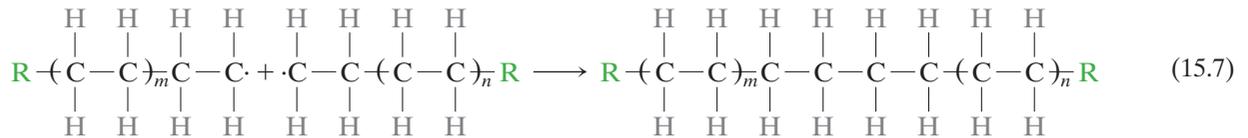
R· representa o iniciador ativo, e · é um elétron não emparelhado.

A propagação envolve o crescimento linear da cadeia polimérica pela adição sequencial de unidades do monômero a essa cadeia molecular com crescimento ativo. Isso pode ser representado, novamente para o polietileno, da seguinte maneira:

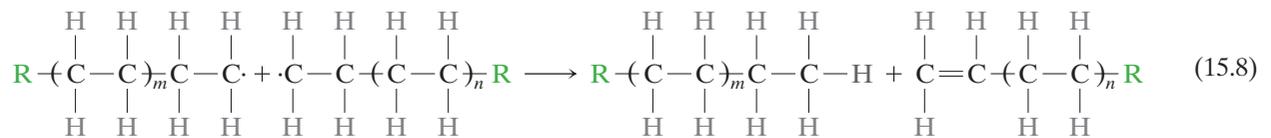


O crescimento da cadeia é relativamente rápido; o período necessário para o crescimento de uma molécula consistindo em, por exemplo, mil unidades repetidas, é da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} s.

A propagação pode terminar ou acabar de diferentes maneiras. Em primeiro lugar, as extremidades ativas de duas cadeias que se propagam podem ligar-se para formar uma molécula, de acordo com a seguinte reação:⁶



A outra possibilidade de terminação envolve duas moléculas que estão em crescimento e que reagem para formar duas “cadeias mortas”, da seguinte forma:⁷



encerrando, assim, o crescimento de cada uma das cadeias.

O peso molecular é governado pelas taxas relativas da iniciação, propagação e terminação. Normalmente, elas são controladas para garantir a produção de um polímero com o grau de polimerização desejado.

A polimerização por adição é empregada na síntese do polietileno, do polipropileno, do poli(cloreto de vinila) e do poliestireno, assim como de muitos copolímeros.



Verificação de Conceitos 15.11 Diga se o peso molecular de um polímero sintetizado por polimerização por adição será relativamente alto, médio ou relativamente baixo, para as seguintes situações:

- (a) Iniciação rápida, propagação lenta e terminação rápida.
- (b) Iniciação lenta, propagação rápida e terminação lenta.
- (c) Iniciação rápida, propagação rápida e terminação lenta.
- (d) Iniciação lenta, propagação lenta e terminação rápida.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

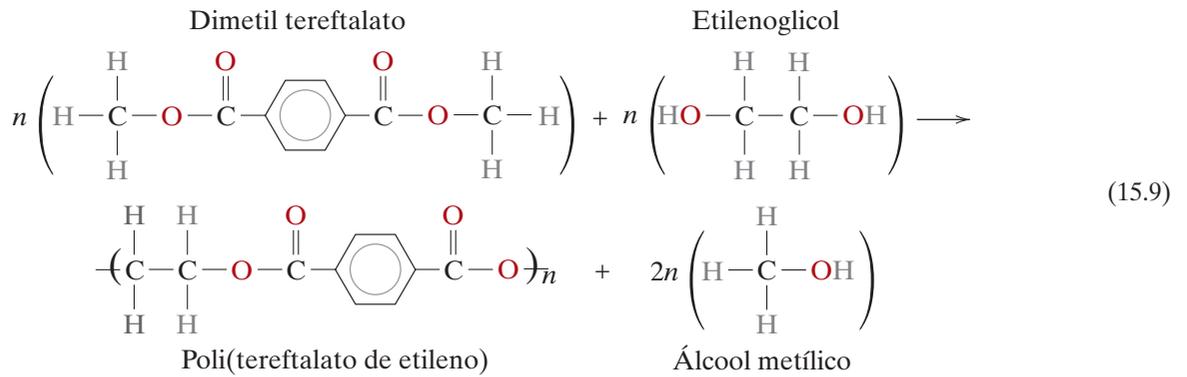
polimerização por condensação

Polimerização por Condensação

A **polimerização por condensação** (ou *reação em etapas*) consiste na formação de polímeros por reações químicas intermoleculares que ocorrem em etapas, as quais podem envolver mais de uma espécie de monômero. Existe geralmente um subproduto com baixo peso molecular, tal como a água, que é eliminado (ou condensado). Nenhum componente reagente apresenta a fórmula química da unidade repetida, e a reação intermolecular ocorre toda vez que uma unidade repetida é formada. Por exemplo, considere a formação do poliéster poli(tereftalato de etileno) (PET) a partir da reação entre o dimetil tereftalato e o etilenoglicol para formar uma molécula linear de PET com álcool metílico como subproduto; a reação intermolecular é a seguinte:

⁶Esse tipo de reação de terminação é conhecido como *combinação*.

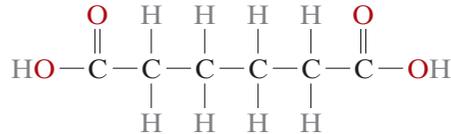
⁷Esse tipo de reação de terminação é denominado *desproporcionamento*.



Esse processo em etapas repete-se sucessivamente, produzindo uma molécula linear. O tempo de reação para a polimerização por condensação é geralmente mais longo do que para a polimerização por adição.

Na reação de condensação anterior, tanto o etilenoglicol quanto o dimetil tereftalato são bifuncionais. No entanto, as reações de condensação podem incluir monômeros trifuncionais ou de maior funcionalidade, que são capazes de formar polímeros com ligações cruzadas e em rede. Os poliésteres e os fenóis-formaldeídos termorrígidos, os náilons e os policarbonatos são produzidos por meio de polimerização por condensação. Alguns polímeros, como o náilon, podem ser polimerizados por ambas as técnicas.

Verificação de Conceitos 15.12 O náilon 6,6 pode ser formado por meio de uma reação de polimerização de condensação em que o hexametileno diamina $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ e o ácido adípico reagem um com o outro, com a formação de água como um subproduto. Escreva essa reação da mesma maneira que a Equação 15.9. *Nota:* A estrutura do ácido adípico é a seguinte:



[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

15.21 ADITIVOS PARA POLÍMEROS

A maioria das propriedades dos polímeros discutidas anteriormente neste capítulo é intrínseca — isto é, elas são características ou fundamentais para o polímero específico. Algumas dessas propriedades estão relacionadas com a estrutura molecular e são controladas por essa estrutura molecular. Muitas vezes, no entanto, é necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas a um nível muito maior do que é possível, pela simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Outras substâncias, chamadas de *aditivos*, são introduzidas intencionalmente para melhorar ou modificar muitas dessas propriedades e, portanto, tornar um polímero mais útil. Os aditivos típicos incluem cargas, plastificantes, estabilizadores, corantes e retardantes de chama.

Cargas

carga

Na maioria das vezes, **cargas** são adicionadas aos polímeros para melhorar os limites de resistência à tração e à compressão, a resistência à abrasão, a tenacidade, as estabilidades dimensional e térmica, e outras propriedades. Os materiais empregados como cargas particuladas incluem pó de madeira (serragem finamente moída), pó de sílica e areia, vidro, argila, talco, calcário, e mesmo alguns polímeros sintéticos. O tamanho das partículas varia desde 10 nm até dimensões macroscópicas. Os polímeros que contêm cargas também pode ser classificado como materiais compósitos, os quais estão discutidos no Capítulo 16. Com frequência, as cargas são materiais baratos que substituem parte do volume do polímero, que é mais caro, reduzindo o custo do produto final.

plastificante

Plastificantes

A flexibilidade, a ductilidade e a tenacidade dos polímeros podem ser melhoradas com o auxílio de aditivos chamados **plastificantes**. Sua presença também produz reduções na dureza e na rigidez. Os plastificantes são, em geral, líquidos com baixas pressões de vapor e baixo peso molecular. As pequenas moléculas dos plastificantes ocupam posições entre as grandes cadeias poliméricas, aumentando efetivamente a distância entre as cadeias, com uma conseqüente redução nas ligações intermoleculares secundárias. Os plastificantes são usados comumente em polímeros que são intrinsecamente frágeis à temperatura ambiente, tais como o poli(cloreto de vinila) e alguns copolímeros à base de acetato. O plastificante reduz a temperatura de transição vítrea, de modo que em condições ambientes os polímeros podem ser usados em aplicações que requerem certo grau de flexibilidade e ductilidade. Essas aplicações incluem lâminas finas ou filmes, tubos, capas de chuva, e cortinas.

**Verificação de Conceitos 15.13**

- (a) Por que a pressão de vapor de um plastificante deve ser relativamente baixa?
- (b) Como a cristalinidade de um polímero será afetada pela adição de um plastificante? Por quê?
- (c) Como a adição de um plastificante influencia o limite de resistência à tração de um polímero? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

estabilizante

Estabilizantes

Alguns materiais poliméricos, sob condições ambientais normais, estão sujeitos a uma rápida deterioração, geralmente em termos de sua integridade mecânica. Os aditivos que atuam contra esses processos de deterioração são chamados **estabilizantes**.

Uma forma comum de deterioração resulta da exposição à luz [em particular à radiação ultravioleta (UV)]. A radiação ultravioleta interage com algumas das ligações covalentes ao longo das cadeias moleculares, causando seu rompimento, o que pode resultar também na formação de algumas ligações cruzadas. Existem dois enfoques principais em relação à estabilização da radiação UV. O primeiro consiste em adicionar um material que absorve UV, com frequência como uma fina camada sobre a superfície. Essa camada atua essencialmente como uma barreira de proteção solar e bloqueia a radiação UV antes que ela possa penetrar no polímero e danificá-lo. O segundo enfoque consiste em adicionar materiais que reagem com as ligações que são quebradas pela radiação UV, antes que elas possam participar em outras reações que levem o polímero a danos adicionais.

Outro tipo importante de deterioração é a oxidação (Seção 17.12), que é uma conseqüência da interação química entre o oxigênio [tanto como oxigênio diatômico (O_2) quanto de ozônio (O_3)] e as moléculas do polímero. Os estabilizantes que protegem contra a oxidação consomem o oxigênio, antes de ele atingir o polímero, e/ou evitam a ocorrência de reações de oxidação que causariam mais danos ao material.

corante

Corantes

Os **corantes** conferem uma cor específica a um polímero; eles podem ser adicionados na forma de corantes ou pigmentos. As moléculas de corantes, na realidade, dissolvem-se no polímero. Os pigmentos são cargas que não se dissolvem, mas que permanecem como uma fase distinta; normalmente, eles têm um pequeno tamanho de partícula e um índice de refração próximo ao do polímero ao qual são adicionados. Outros pigmentos podem conferir opacidade, assim como cor, ao polímero.

Retardantes de Chama

A flamabilidade dos materiais poliméricos é uma preocupação importante, principalmente na fabricação de produtos têxteis e de brinquedos infantis. A maioria dos polímeros é inflamável na sua forma pura; as exceções incluem aqueles com teores elevados de cloro e/ou flúor, tais como o poli(cloreto de vinila) e o politetrafluoroetileno. A resistência dos demais polímeros combustíveis

retardante de chama

ao fogo pode ser melhorada por aditivos chamados **retardantes de chama**. Esses retardantes podem funcionar interferindo no processo de combustão pela fase gasosa, ou pela iniciação de uma reação de combustão diferente que gera menos calor, reduzindo, dessa forma, a temperatura; isso causa uma desaceleração ou a interrupção da queima.

15.22 TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO PARA PLÁSTICOS

Uma grande variedade de diferentes técnicas é empregada na conformação dos materiais poliméricos. O método usado para um polímero específico depende de diversos fatores: (1) se o material é termoplástico ou termorrígido; (2) se for termoplástico, ele depende da temperatura na qual ele amolece; (3) da estabilidade atmosférica do material que está sendo conformado; e (4) da geometria e do tamanho do produto acabado. Existem inúmeras semelhanças entre algumas dessas técnicas e aquelas utilizadas para a fabricação de metais e cerâmicas.

A fabricação de peças poliméricas ocorre normalmente em temperaturas elevadas e, muitas vezes, com a aplicação de pressão. Os termoplásticos são conformados acima de sua temperatura de transição vítrea, se forem amorfos; ou acima de sua temperatura de fusão, se forem semicristalinos. Uma pressão aplicada deve ser mantida enquanto a peça é resfriada, para que o item conformado retenha sua forma. Um benefício econômico significativo de usar termoplásticos é que eles podem ser reciclados; as peças descartadas de termoplásticos podem ser fundidas novamente e reconformadas em novas formas.

A fabricação de peças com polímeros termorrígidos é realizada normalmente em dois estágios. Em primeiro lugar, ocorre a preparação de um polímero linear (algumas vezes chamado de *pré-polímero*) na forma de um líquido com baixo peso molecular. Esse material é convertido no produto final, duro e rígido, durante o segundo estágio, o que normalmente é feito em um molde com a forma desejada. Esse segundo estágio, denominado *cura*, pode ocorrer durante um aquecimento e/ou pela adição de catalisadores e, frequentemente, sob pressão. Durante a cura, ocorrem alterações químicas e estruturais ao nível molecular: forma-se uma estrutura com ligações cruzadas ou em rede. Após a cura, os polímeros termorrígidos podem ser removidos de um molde enquanto ainda estão quentes, uma vez que agora possuem estabilidade dimensional. Os termorrígidos são difíceis de reciclar, não se fundem, podem ser usados em temperaturas mais elevadas do que os termoplásticos e, com frequência, são quimicamente mais inertes.

moldagem

Moldagem é o método mais comum para a conformação de polímeros plásticos. As várias técnicas de moldagem usadas incluem as moldagens por compressão, transferência, sopro, injeção e extrusão. Em cada uma dessas técnicas, um plástico granulado ou finamente peletizado é forçado, em uma temperatura elevada e sob pressão, a escoar para o interior, preencher e assumir a forma da cavidade de um molde.

Moldagem por Compressão e por Transferência

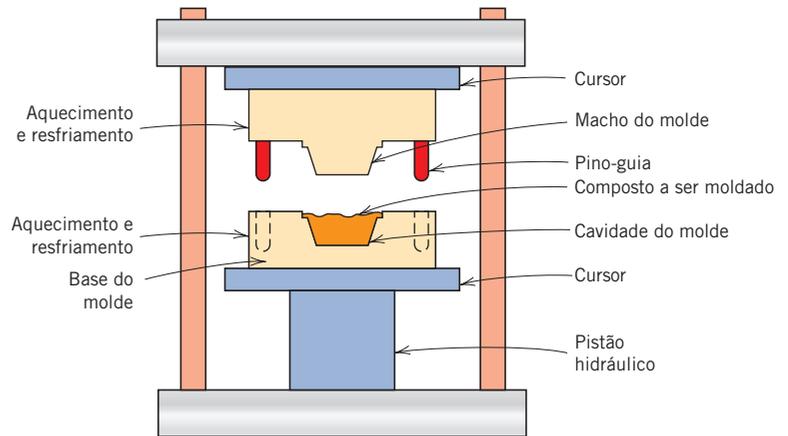
Em uma moldagem por compressão, a quantidade apropriada de polímero e aditivos necessários, completamente misturada, é colocada entre os elementos macho e fêmea do molde, como ilustrado na Figura 15.23. Ambas as peças do molde são aquecidas; no entanto, apenas uma delas é móvel. O molde é fechado, e calor e pressão são aplicados, fazendo com que o plástico se torne viscoso e escoe para se conformar à forma do molde. Antes da moldagem, as matérias-primas podem ser misturadas e prensadas a frio, formando um disco, que é chamado de *pré-forma*. O preaquecimento da *pré-forma* reduz o tempo e a pressão da moldagem, estende o tempo de vida da matriz e produz uma peça acabada mais uniforme. Essa técnica de moldagem aplica-se à fabricação tanto de polímeros termoplásticos quanto de polímeros termorrígidos. Entretanto, o uso dessa técnica com termoplásticos demanda maior tempo e é mais cara que as técnicas mais comumente utilizadas de moldagem por extrusão ou injeção, discutidas a seguir.

Na moldagem por transferência, que é uma variação da moldagem por compressão, as matérias-primas sólidas são, em primeiro lugar, fundidas em uma câmara de transferência aquecida. Conforme o material fundido é injetado no interior da câmara do molde, a pressão é distribuída mais uniformemente sobre todas as superfícies. Esse processo é usado com polímeros termorrígidos e para peças com geometrias complexas.

Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção — o análogo para os polímeros à fundição em matriz para os metais — é a técnica mais amplamente usada para a fabricação de materiais termoplásticos. Uma seção transversal esquemática do equipamento utilizado está ilustrada na Figura 15.24. A quantidade correta de material peletizado é alimentada a partir de um funil de alimentação para o interior de um cilindro,

Figura 15.23 Diagrama esquemático de um equipamento de moldagem por compressão.
(De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3ª edição. Copyright © 1984, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



pelo movimento de um êmbolo ou pistão. Essa carga é empurrada para a frente, para o interior de uma câmara de aquecimento, onde é forçada ao redor de um espalhador, de modo a ter melhor contato com a parede aquecida. Como resultado, o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. Em seguida, o plástico fundido é impelido, novamente pelo movimento do êmbolo, através de um bico injetor, para o interior da cavidade do molde; a pressão é mantida até que o material moldado tenha se solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado, e todo o ciclo é repetido. Provavelmente, a característica mais excepcional dessa técnica seja a velocidade na qual as peças podem ser produzidas. Para os termoplásticos, a solidificação da carga injetada é quase imediata; conseqüentemente, o tempo de ciclo para esse processo é curto (comumente da ordem de 10 a 30 s). Os polímeros termorrígidos também podem ser moldados por injeção; a cura ocorre enquanto o material está sob pressão em um molde aquecido, o que resulta em ciclos com tempo mais longo do que para os termoplásticos. Esse processo é algumas vezes denominado *moldagem por injeção com reação* (RIM — *reaction injection molding*), e é empregado comumente para materiais como o poliuretano.

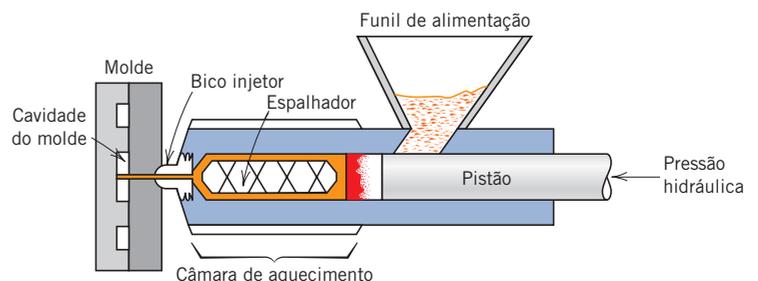
Extrusão

O processo de extrusão consiste na moldagem de um termoplástico viscoso sob pressão por meio de uma matriz com extremidade aberta, de maneira semelhante à extrusão de metais (Figura 11.9c). Uma rosca ou parafuso sem fim transporta o material peletizado através de uma câmara, onde ele é sucessivamente compactado, fundido e conformado como uma carga contínua de um fluido viscoso (Figura 15.25). A extrusão ocorre conforme essa massa fundida é forçada através de um orifício na matriz. A solidificação do segmento extrudado é acelerada por sopradores de ar, por um boriffo de água, ou por um banho. A técnica é especialmente adaptada para produzir peças contínuas com seção transversal de geometria constante — por exemplo, barras, tubos, mangueiras, placas e filamentos.

Moldagem por Sopro

O processo de moldagem por sopro para a fabricação de recipientes de plástico é semelhante ao usado para o sopro de garrafas de vidro, como foi representado na Figura 13.13. Em primeiro lugar, um *parison* ou um segmento de tubo polimérico é extrudado. Enquanto ainda está em um estado

Figura 15.24 Diagrama esquemático de um equipamento de moldagem por injeção.
(Adaptada de F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 2ª edição. Copyright © 1971, por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



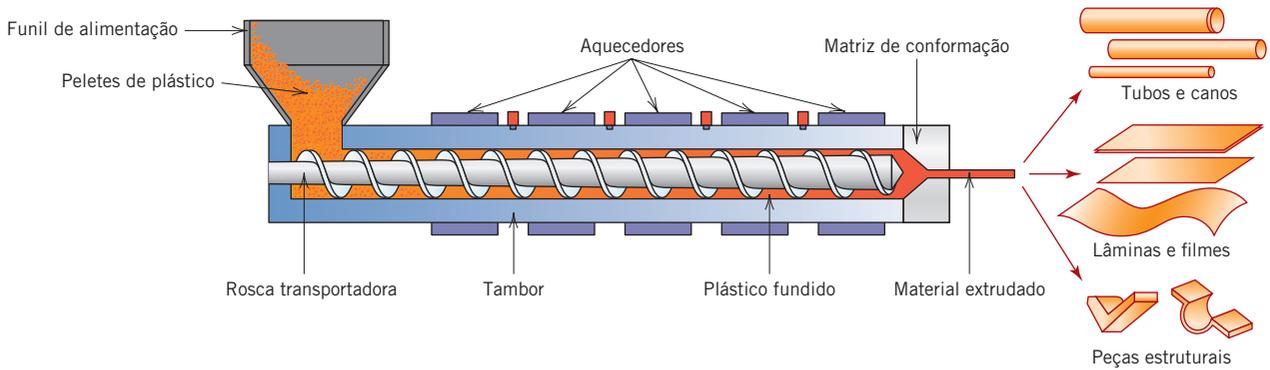


Figura 15.25 Diagrama esquemático de uma extrusora.
(Reimpressa com permissão da *Encyclopaedia Britannica*, © 1997, por Encyclopaedia Britannica, Inc.)

semifundido, o *parison* é colocado em um molde bipartido que apresenta a configuração desejada para o recipiente. A peça oca é conformada pelo sopro de ar ou de vapor sob pressão no interior do *parison*, forçando as paredes do tubo a se conformarem aos contornos da cavidade do molde. Tanto a temperatura quanto a viscosidade do *parison* devem ser cuidadosamente reguladas.

Fundição

Da mesma forma que os metais, os materiais poliméricos também podem ser fundidos, como quando um material plástico fundido é vertido no interior de um molde e deixado solidificar. Tanto plásticos termoplásticos quanto termorrígidos podem ser fundidos. Para os termoplásticos, a solidificação ocorre mediante o resfriamento a partir do estado fundido; entretanto, para os polímeros termorrígidos, o endurecimento é consequência do verdadeiro processo de polimerização ou cura, realizado geralmente em uma temperatura elevada.

15.23 FABRICAÇÃO DE ELASTÔMEROS

As técnicas empregadas na efetiva fabricação de peças de borracha são essencialmente as mesmas discutidas anteriormente para os plásticos — isto é, moldagem por compressão, extrusão, e assim por diante. Além disso, a maioria dos materiais à base de borracha é vulcanizada (Seção 15.9), e alguns são reforçados com negro de fumo (Seção 16.2).



Verificação de Conceitos 15.14 Para um componente de borracha que, na sua forma final, deve estar vulcanizado, a vulcanização deve ser realizada antes ou depois da operação de conformação? Por quê? *Sugestão:* Você pode consultar a Seção 15.9.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

15.24 FABRICAÇÃO DE FIBRAS E FILMES

Fibras

fiação

O processo pelo qual as fibras são conformadas a partir de um material polimérico é denominado **fiação**. Na maioria das vezes, as fibras são fiadas a partir do estado fundido, em um processo chamado de *fiação a partir do fundido*. O material a ser fiado é primeiro aquecido até formar um líquido relativamente viscoso. Em seguida, esse líquido é bombeado através de uma placa denominada *fieira* (*spinneret*), que contém numerosos orifícios pequenos e tipicamente redondos.

Conforme o material fundido passa por cada um desses orifícios, uma única fibra é formada, a qual se solidifica rapidamente ao ser resfriada com sopradores de ar ou em um banho de água.

A cristalinidade da fibra fiada depende da sua taxa de resfriamento durante a fiação. A resistência das fibras é melhorada por um processo de pós-conformação chamado *estiramento*, tal como discutido na Seção 15.8. Novamente, o estiramento consiste simplesmente no alongamento mecânico permanente de uma fibra na direção do seu eixo. Durante esse processo, as cadeias moleculares tornam-se orientadas na direção do estiramento (Figura 15.13d), de modo que o limite de resistência à tração, o módulo de elasticidade e a tenacidade são melhorados. A seção transversal das fibras fiadas a partir do fundido e estiradas é aproximadamente circular, e as propriedades são uniformes ao longo de toda a seção transversal.

Dois outras técnicas que envolvem a produção de fibras a partir de soluções de polímeros dissolvidos são a *fiação a seco* e a *fiação a úmido*. Na fiação a seco, o polímero é dissolvido em um solvente volátil. A solução polímero-solvente é então bombeada através de uma fiação para o interior de uma zona aquecida; ali as fibras solidificam-se conforme o solvente evapora. Na fiação a úmido, as fibras são formadas pela passagem de uma solução polímero-solvente através de uma fiação diretamente no interior de um segundo solvente, que faz com que a fibra polimérica saia da solução (isto é, precipite). Em ambas as técnicas, primeiro há a formação de uma película sobre a superfície da fibra. Na sequência, ocorre alguma contração, tal que a fibra murcha (como uma passa); isso leva a um perfil de seção transversal muito irregular, que faz com que a fibra se torne mais rígida (isto é, aumenta o módulo de elasticidade).

Filmes

Muitos filmes são simplesmente extrudados por um fino rasgo em uma matriz; isso pode ser seguido por uma operação de laminação (calandragem) ou de estiramento, que serve para reduzir a espessura e melhorar a resistência. Alternativamente, o filme pode ser soprado: um tubo contínuo é extrudado por uma matriz anular; em seguida, pela manutenção de uma pressão de gás positiva cuidadosamente controlada no interior do tubo e pelo estiramento do filme na direção axial conforme ele emerge da matriz, o material se expande ao redor dessa bolha de ar aprisionada, como se fosse um balão (Figura 15.26). Como resultado, a espessura da parede é continuamente reduzida para produzir um fino filme cilíndrico, que pode ser selado na sua extremidade para fazer sacos de lixo, ou que pode ser cortado e tornado plano para compor um filme. Esse procedimento é denominado *processo de estiramento biaxial* e produz filmes resistentes em ambas as direções do estiramento. Alguns dos filmes mais modernos são produzidos por *coextrusão*; isto é, múltiplas camadas de mais de um tipo de polímero são extrudadas simultaneamente.

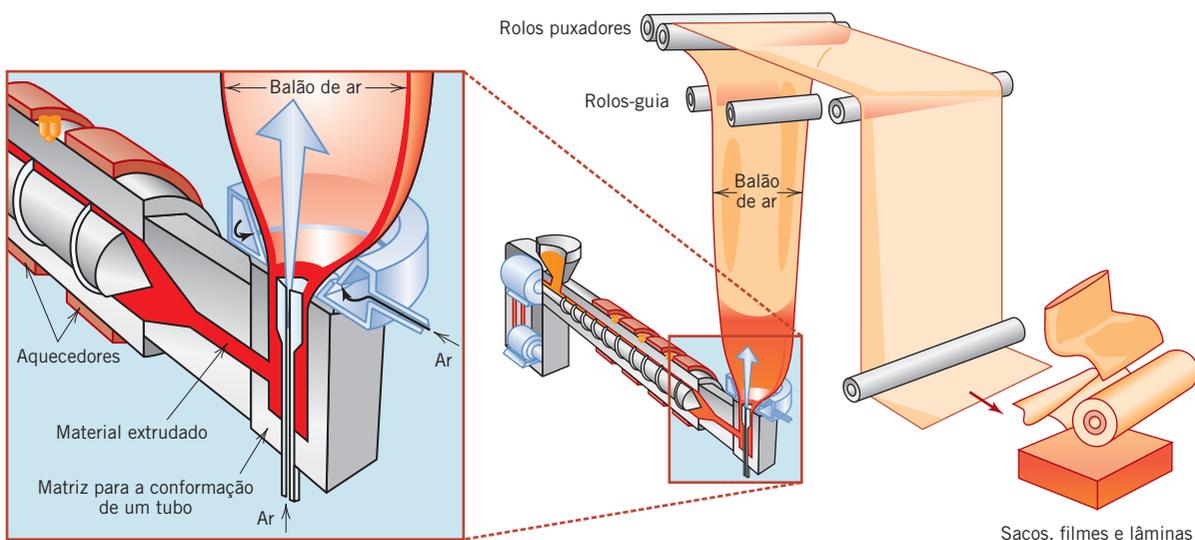


Figura 15.26 Diagrama esquemático de um equipamento usado para conformar filmes poliméricos finos. (Reimpressa com permissão da *Encyclopaedia Britannica*, © 1997, por *Encyclopaedia Britannica, Inc.*)

RESUMO

- Comportamento Tensão-Deformação**
- Com base no comportamento tensão-deformação, os polímeros enquadram-se em três classificações gerais (Figura 15.1): frágil (curva *A*), plástico (curva *B*) e altamente elástico (curva *C*).
 - Os polímeros não são nem tão resistentes nem tão rígidos quanto os metais. No entanto, sua alta flexibilidade, baixa massa específica e resistência à corrosão os tornam os materiais preferidos para muitas aplicações.
 - As propriedades mecânicas dos polímeros são sensíveis a mudanças na temperatura e na taxa de deformação. Com o aumento da temperatura ou a diminuição da taxa de deformação, o módulo de elasticidade diminui, o limite de resistência à tração diminui e a ductilidade aumenta.
- Deformação Viscoelástica**
- O comportamento mecânico viscoelástico, intermediário entre um comportamento totalmente elástico e um totalmente viscoso, é exibido por inúmeros materiais poliméricos.
 - Esse comportamento é caracterizado pelo módulo de relaxação, que é um módulo de elasticidade dependente do tempo.
 - A magnitude do módulo de relaxação é muito sensível à temperatura. As regiões vítrea, coriácea, borrachosa e de escoamento viscoso podem ser identificadas em um gráfico do logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura (Figura 15.7).
 - O comportamento do logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura depende da configuração molecular — grau de cristalinidade, presença de ligações cruzadas, e assim por diante (Figura 15.8).
- Fratura de Polímeros**
- A resistência à fratura dos materiais poliméricos é baixa, em comparação com as dos metais e das cerâmicas.
 - É possível haver tanto o modo de fratura frágil quanto o modo de fratura dúctil.
 - Alguns materiais termoplásticos apresentam transição dúctil-frágil com a redução da temperatura, aumento na taxa de deformação, e/ou alteração na espessura ou na geometria da amostra.
 - Em alguns termoplásticos, o processo de formação de trincas pode ser precedido por fibrilação; as *fibrilas* são regiões com deformação localizada e presença de microvazios (Figura 15.9).
 - A fibrilação pode levar a um aumento na ductilidade e na tenacidade do material.
- Deformação de Polímeros Semicristalinos**
- Durante a deformação elástica de um polímero semicristalino com uma estrutura esferulítica tensionada em tração, as moléculas nas regiões amorfas alongam-se na direção da tensão (Figura 15.12).
 - A deformação plástica sob tração de polímeros esferulíticos ocorre em vários estágios, conforme tanto as cadeias de ligação amorfas quanto os segmentos em bloco com cadeias dobradas (que se separam das lamelas em forma de fita) tornam-se orientados com o eixo de tração (Figura 15.13).
 - Além disso, durante a deformação, as formas das esferulitas são alteradas (no caso de deformações moderadas); níveis de deformação relativamente grandes levam a uma completa destruição das esferulitas para formar estruturas altamente alinhadas.
- Fatores que Influenciam as Propriedades Mecânicas dos Polímeros Semicristalinos**
- O comportamento mecânico de um polímero é influenciado por fatores tanto do serviço quanto estruturais/de processamento.
 - O aumento da temperatura e/ou a diminuição da taxa de deformação levam a reduções no módulo em tração e no limite de resistência à tração, assim como a uma melhoria na ductilidade.
 - Outros fatores que afetam as propriedades mecânicas:
 - Peso molecular — O módulo em tração é relativamente insensível ao peso molecular. Entretanto, o limite de resistência à tração aumenta com o aumento de \bar{M}_n (Equação 15.3).
 - Grau de cristalinidade — Tanto o módulo em tração quanto a resistência aumentam com o aumento da porcentagem de cristalinidade.
 - Pré-deformação por estiramento — A rigidez e a resistência são melhoradas pela deformação permanente do polímero em tração.
 - Tratamento térmico — O tratamento térmico de polímeros não estirados e semicristalinos leva a um aumento na rigidez e na resistência, além de uma diminuição na ductilidade.

Deformação de Elastômeros

- É possível obter grandes alongamentos elásticos para os materiais elastoméricos que são amorfos e levemente dotados de ligações cruzadas.
- A deformação corresponde ao desdobramento e ao desenovelamento das cadeias em resposta à aplicação de uma tensão de tração.
- A formação de ligações cruzadas é obtida, com frequência, durante um processo de vulcanização; um aumento nas ligações cruzadas melhora o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração do elastômero.
- Muitos dos elastômeros são copolímeros, enquanto os elastômeros à base de silicone são, na realidade, materiais inorgânicos.

Cristalização

- Durante a cristalização de um polímero, as moléculas com orientação aleatória na fase líquida transformam-se em cristalitos com cadeias dobradas apresentando estruturas moleculares ordenadas e alinhadas.

Fusão

- A fusão das regiões cristalinas de um polímero corresponde à transformação de um material sólido, com estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso no qual a estrutura é altamente aleatória.

A Transição Vítea

- A transição vítea ocorre nas regiões amorfas dos polímeros.
- No resfriamento, esse fenômeno corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e, finalmente, em um sólido rígido. Com a diminuição da temperatura, existe uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares.

Temperaturas de Fusão e de Transição Vítea

- As temperaturas de fusão e de transição vítea podem ser determinadas a partir de gráficos do volume específico em função da temperatura (Figura 15.18).
- Esses parâmetros são importantes em relação à faixa de temperaturas ao longo da qual um polímero específico pode ser usado e processado.

Fatores que Influenciam as Temperaturas de Fusão e de Transição Vítea

- As magnitudes de T_f e T_v aumentam com o aumento da rigidez da cadeia; a rigidez é aumentada pela presença, na cadeia, de ligações duplas e de grupos laterais que sejam volumosos ou polares.
- Para pesos moleculares baixos, T_f e T_v aumentam com o aumento de \bar{M} .

Tipos de Polímeros

- Uma maneira de classificar os materiais poliméricos é conforme sua aplicação final. De acordo com esse esquema, os vários tipos de polímeros incluem os plásticos, as fibras, os revestimentos, os adesivos, os filmes, as espumas e os materiais avançados.
- Os materiais plásticos são, talvez, o grupo de polímeros mais largamente utilizado, que inclui os seguintes materiais: polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila), poliestireno e fluorocarbonos, epóxis, fenólicos e poliésteres.
- Muitos materiais poliméricos podem ser fiados na forma de fibras, usadas principalmente em produtos têxteis. As características mecânicas, térmicas e químicas desses materiais são especialmente críticas.
- Três materiais poliméricos avançados foram discutidos: o polietileno de ultra-alto peso molecular, os cristais líquidos poliméricos e os elastômeros termoplásticos. Esses materiais têm propriedades não usuais e são empregados em uma gama de aplicações de alta tecnologia.

Polimerização

- A síntese de polímeros com alto peso molecular é obtida por polimerização; há dois tipos: adição e condensação.
 - Na polimerização por adição, as unidades monoméricas são presas uma de cada vez, como em uma corrente, para formar uma molécula linear.
 - A polimerização por condensação envolve reações químicas intermoleculares em etapas, que podem envolver mais de uma única espécie molecular.

Aditivos para Polímeros

- As propriedades dos polímeros podem ser modificadas ainda pelo uso de aditivos, que incluem as cargas, os plastificantes, os estabilizantes, os corantes e os retardantes de chama.

As cargas são adicionadas para melhorar a resistência, resistência à abrasão, tenacidade e/ou estabilidade térmica/dimensional dos polímeros.

Flexibilidade, ductilidade e tenacidade são melhoradas pela adição de plastificantes.

Os estabilizantes reduzem o processo de deterioração causado pela exposição à luz e a componentes gasosos na atmosfera.

Os corantes são usados para conferir cores específicas aos polímeros.

A resistência à flamabilidade dos polímeros pode ser melhorada pela incorporação de retardantes de chamas.

Técnicas de Conformação para Plásticos

- A fabricação dos polímeros plásticos é realizada geralmente pela conformação do material na forma fundida em uma temperatura elevada, usando pelo menos uma das várias técnicas de moldagem diferentes — compressão (Figura 15.23), transferência, injeção (Figura 15.24) e sopro. A extrusão (Figura 15.25) e a fundição também são técnicas possíveis.

Fabricação de Fibras e Filmes

- Algumas fibras são fiadas a partir de um material fundido viscoso ou de uma solução, e depois são alongadas plasticamente durante uma operação de estiramento, o que melhora a resistência mecânica.
- Os filmes são conformados por extrusão e sopro (Figura 15.26), ou por calandragem.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
15.1	$E_f(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$	Módulo de relaxação	535
15.3	$LRT = LRT_\infty - \frac{A}{M_n}$	Limite de resistência à tração do polímero	544

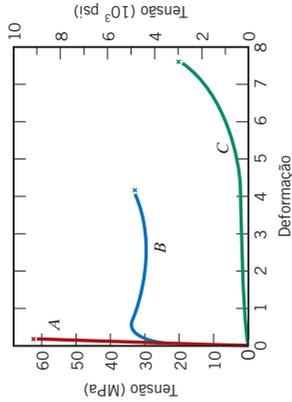
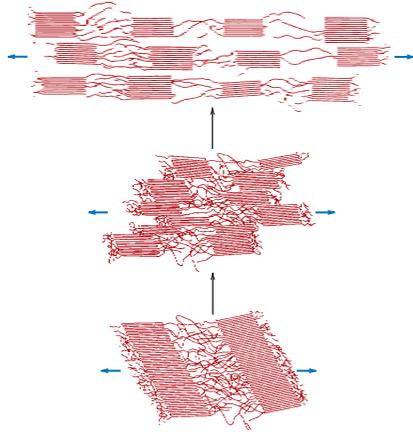
Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
$\sigma(t)$	Tensão dependente do tempo — medida durante ensaios para o módulo de relaxação viscoelástico
ϵ_0	Nível de deformação — que é mantido constante durante os ensaios para o módulo de relaxação viscoelástico
\bar{M}_n	Peso molecular numérico médio
LRT_∞, A	Constantes do material

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

O seguinte mapa de conceitos resume as propriedades mecânicas das fibras poliméricas, os mecanismos pelos quais elas deformam, e os fatores que influenciam suas propriedades mecânicas — tópicos de discussão deste capítulo.

Fibras Poliméricas (Propriedades)



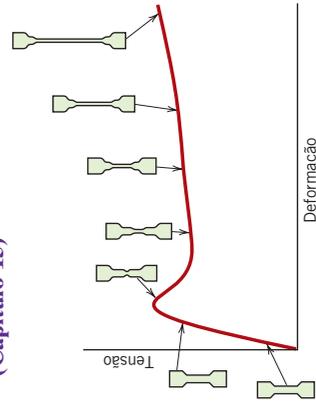
Comportamento mecânico (definições) (Capítulo 6)

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\epsilon = \frac{l_t - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

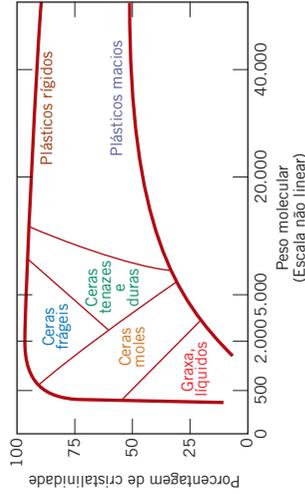
Comportamento tensão-deformação (Capítulo 15)

Deformação macroscópica (fenômeno do estrangulamento [estricção]) (Capítulo 15)



Mecanismo de deformação (polímeros semicristalinos) (Capítulo 15)

Fatores que influenciam as propriedades mecânicas (Capítulo 15)



Peso molecular

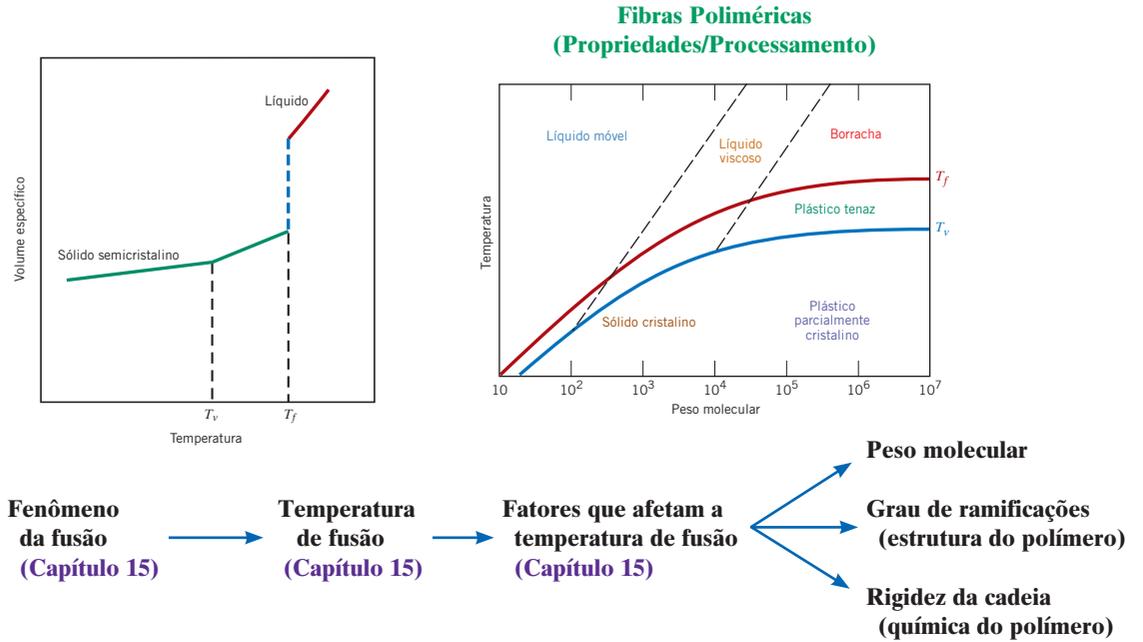
Grau de cristalinidade

Pré-deformação

por estiramento

Tratamento térmico

O processamento e a temperatura máxima de uso das fibras poliméricas dependem de sua temperatura de fusão. As relações entre fusão, temperatura de fusão e fatores estruturais que afetam a magnitude de T_f estão ilustradas no mapa de conceitos:



Isso conclui os nossos comentários sobre processamento/estrutura/propriedades/desempenho das fibras poliméricas. Em sua maior parte, os componentes individuais encontrados nas inter-relações anteriores, assim como naquelas que aparecem no resumo do Capítulo 14, são de natureza conceitual — isto é, representam os aspectos científicos dos materiais (ao contrário dos aspectos de engenharia). Também criamos um mapa de conceitos das relações de processamento/estrutura/propriedades/desempenho (para as fibras poliméricas) visto por uma perspectiva da engenharia de materiais, que está apresentado na Figura 15.27.

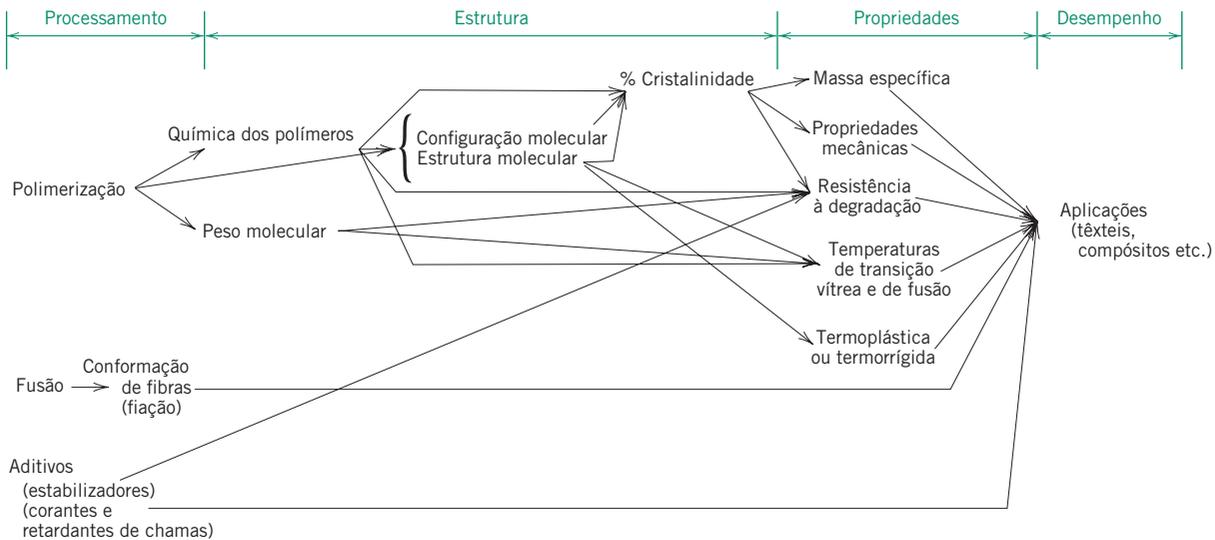


Figura 15.27 Diagrama esquemático que resume os elementos de processamento, estrutura, propriedades e desempenho para fibras poliméricas, incluindo componentes da engenharia de materiais.

Termos e Conceitos Importantes

adesivo	estiramento	polimerização por adição
carga	fiação	polimerização por condensação
corante	fibra	retardante de chama
crystal líquido polimérico	módulo de relaxação	temperatura de fusão
elastômero	moldagem	temperatura de transição vítrea
elastômero termoplástico	plástico	vulcanização
espuma	plastificante	viscoelasticidade
estabilizante	polietileno de ultra-alto peso molecular	

REFERÊNCIAS

- Billmeyer, F. W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- Brazel, C. S., and S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.
- Carraher, C. E., Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 8th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
- Harper, C. A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 2002.
- Lakes, R., *Viscoelastic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2009.
- Landel, R. F. (Editor), *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1994.
- McCrum, N. G., C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Chapters 7–8.
- Muccio, E. A., *Plastic Part Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- Muccio, E. A., *Plastics Processing Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1994.
- Strong, A. B., *Plastics: Materials and Processing*, 3rd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2006.
- Ward, I. M., and J. Sweeney, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3rd edition, Wiley, Chichester, UK, 2013.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Comportamento Tensão-Deformação

15.1 A partir dos dados tensão-deformação para o poli(metacrilato de metila) mostrados na Figura 15.3, determine o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração à temperatura ambiente [20°C (68°F)] e compare esses valores com aqueles fornecidos na Tabela 15.1.

15.2 Calcule os módulos de elasticidade para os seguintes polímeros, cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *VMSE – Virtual Materials Science and Engineering* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual):

- (a) polietileno de alta densidade
- (b) náilon
- (c) fenol-formaldeído (baquelite)

Como esses valores se comparam com os apresentados na Tabela 15.1 para os mesmos polímeros?

15.3 Para o náilon, cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *VMSE – Virtual Materials Science and Engineering* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), determine o seguinte:

- (a) O limite de escoamento
- (b) A ductilidade aproximada, em alongamento percentual

Como esses valores se comparam com aqueles para o náilon apresentados na Tabela 15.1?

15.4 Para o fenol-formaldeído (baquelite), cujo comportamento tensão-deformação pode ser observado no módulo *Tensile Tests* (Ensaio de Tração) do *VMSE – Virtual Materials Science and Engineering* (Ciência e Engenharia de Materiais Virtual), determine o seguinte:

- (a) O limite de resistência à tração
- (b) A ductilidade aproximada, em alongamento percentual

Como esses valores se comparam com aqueles para o fenol-formaldeído apresentados na Tabela 15.1?

Deformação Viscoelástica

15.5 Descreva sucintamente, com suas próprias palavras, o fenômeno da *viscoelasticidade*.

15.6 Para alguns polímeros viscoelásticos submetidos a ensaios de relaxação de tensão, a tensão decai com o tempo, de acordo com

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (15.10)$$

em que $\sigma(t)$ e $\sigma(0)$ representam, respectivamente, as tensões dependente do tempo e inicial (isto é, em $t = 0$) e t e τ representam o tempo decorrido e o tempo de relaxação; τ é uma constante independente do tempo, característica do material. Uma amostra de determinado polímero viscoelástico cuja relaxação de tensão obedece à Equação 15.10 foi repentinamente tracionada até uma deformação de 0,5; a tensão necessária para manter essa deformação constante foi medida em

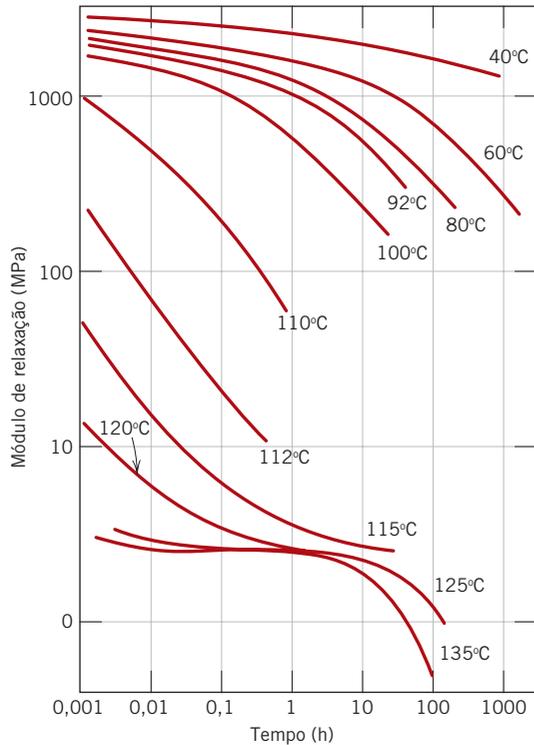


Figura 15.28 Logaritmo do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo para o poli(metacrilato de metila) entre 40°C e 135°C.

(De J. R. McLoughlin e A. V. Tobolsky, *J. Colloid Sci.*, 7, 555, 1952. Reimpressa com permissão.)

função do tempo. Determine o valor de $E_r(10)$ para esse material se o nível de tensão inicial era de 3,5 MPa (500 psi) e caiu para 0,5 MPa (70 psi) após 30 s.

- 15.7** Na Figura 15.28 está representado o logaritmo de $E_r(t)$ em função do logaritmo do tempo para o PMMA em várias temperaturas. Trace um gráfico de $E_r(10)$ em função da temperatura e então estime seu valor de T_v .
- 15.8** Com base nas curvas da Figura 15.5, esboce gráficos deformação-tempo esquemáticos para os seguintes poliestirenos nas temperaturas especificadas:
- (a) Cristalino a 70°C
 - (b) Amorfo a 180°C
 - (c) Com ligações cruzadas a 180°C
 - (d) Amorfo a 100°C
- 15.9** (a) Compare as maneiras pelas quais os ensaios de relaxação de tensão e de fluência viscoelástica são conduzidos.
- (b) Para cada um desses ensaios, cite o parâmetro experimental de interesse e como ele é determinado.
- 15.10** Trace dois gráficos esquemáticos do logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para um polímero amorfo (curva C na Figura 15.8).
- (a) Em um desses gráficos, demonstre como o comportamento muda com o aumento do peso molecular.
 - (b) No outro gráfico, indique a mudança no comportamento com o aumento das ligações cruzadas.

Fratura de Polímeros

Características Mecânicas Diversas

- 15.11** Para os polímeros termoplásticos, cite cinco fatores que favorecem a fratura frágil.
- 15.12** (a) Compare os limites de resistência à fadiga para o PMMA (Figura 15.11) e o aço 1045 para o qual foram fornecidos dados de fadiga na Figura 8.20.
- (b) Compare as resistências à fadiga em 10^6 ciclos para o náilon 6 (Figura 15.11) e o alumínio 2014-T6 (Figura 8.20).

Deformação de Polímeros Semicristalinos

- 15.13** Com suas próprias palavras, descreva os mecanismos pelos quais
- (a) os polímeros semicristalinos se deformam elasticamente
 - (b) os polímeros semicristalinos se deformam plasticamente
 - (c) os elastômeros se deformam elasticamente

Fatores que Influenciam as Propriedades Mecânicas dos Polímeros Semicristalinos

Deformação de Elastômeros

- 15.14** Explique sucintamente como e por que cada um dos seguintes fatores influencia o módulo em tração de um polímero semicristalino:
- (a) peso molecular
 - (b) grau de cristalinidade
 - (c) deformação por estiramento
 - (d) recozimento de um material não deformado
 - (e) recozimento de um material estirado
- 15.15** Explique sucintamente como e por que cada um dos seguintes fatores influencia os limites de resistência à tração ou de escoamento de um polímero semicristalino:
- (a) peso molecular
 - (b) grau de cristalinidade
 - (c) deformação por estiramento
 - (d) recozimento de um material não deformado
- 15.16** O butano normal e o isobutano apresentam temperaturas de ebulição de $-0,5^\circ\text{C}$ e $-12,3^\circ\text{C}$ ($31,1^\circ\text{F}$ e $9,9^\circ\text{F}$), respectivamente. Explique sucintamente esse comportamento com base em suas estruturas moleculares, que foram apresentadas na Seção 14.2.
- 15.17** O limite de resistência à tração e o peso molecular numérico médio para dois poli(metacrilato de metila) são os seguintes:

Limite de Resistência à Tração (MPa)	Peso Molecular Numérico Médio (g/mol)
50	30.000
150	50.000

Estime o limite de resistência à tração para um peso molecular numérico médio de 40.000 g/mol.

15.18 O limite de resistência à tração e o peso molecular numérico médio para dois polietilenos são os seguintes:

Limite de Resistência à Tração (MPa)	Peso Molecular Numérico Médio (g/mol)
90	20.000
180	40.000

Estime o peso molecular numérico médio necessário para produzir um limite de resistência à tração de 140 MPa.

15.19 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) Diga se é possível decidir se um dos polímeros tem maior módulo em tração que o outro. (2) Se isso for possível, indique qual apresenta o maior módulo em tração e então cite a razão (ou razões) para sua escolha. (3) Se não for possível decidir, então explique por quê.

(a) poli(cloreto de vinila) ramificado e atático com um peso molecular ponderal médio de 100.000 g/mol; poli(cloreto de vinila) linear e isotático com um peso molecular ponderal médio de 75.000 g/mol

(b) Copolímero estireno-butadieno aleatório com 5% dos sítios possíveis com ligações cruzadas; copolímero estireno-butadieno em bloco com 10% dos sítios possíveis com ligações cruzadas

(c) Polietileno ramificado com um peso molecular numérico médio de 100.000 g/mol; polipropileno atático com um peso molecular numérico médio de 150.000 g/mol

15.20 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) Diga se é possível decidir se um dos polímeros tem maior limite de resistência à tração do que o outro. (2) Se isso for possível, indique qual apresenta o maior limite de resistência à tração e então cite a razão (ou razões) para sua escolha. (3) Se não for possível decidir, então explique por quê.

(a) Poli(cloreto de vinila) linear e isotático com um peso molecular ponderal médio de 100.000 g/mol; poli(cloreto de vinila) ramificado e atático com um peso molecular ponderal médio de 75.000 g/mol

(b) Copolímero acrilonitrila-butadieno enxertado com 10% dos sítios possíveis com ligações cruzadas; copolímero alternado acrilonitrila-butadieno com 5% dos sítios possíveis com ligações cruzadas

(c) Poliéster em rede; politetrafluoroetileno levemente ramificado

15.21 Você esperaria que o limite de resistência à tração do policlorotrifluoroetileno fosse maior, igual ou menor que aquele de uma amostra de politetrafluoroetileno com o mesmo peso molecular e o mesmo grau de cristalinidade? Por quê?

15.22 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, trace e identifique em um mesmo gráfico as curvas esquemáticas tensão-deformação [isto é, trace gráficos separados para os itens (a), (b) e (c)].

(a) Poli-isopreno com um peso molecular numérico médio de 100.000 g/mol e 10% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas; poli-isopreno com um peso

molecular numérico médio de 100.000 g/mol e 20% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas

(b) Polipropileno sindiotático com um peso molecular ponderal médio de 100.000 g/mol; polipropileno atático com um peso molecular ponderal médio de 75.000 g/mol

(c) Polietileno ramificado com um peso molecular numérico médio de 90.000 g/mol; polietileno altamente dotado de ligações cruzadas com um peso molecular numérico médio de 90.000 g/mol

15.23 Liste as duas características moleculares que são essenciais para os elastômeros.

15.24 Entre os seguintes materiais, quais você espera que sejam elastômeros e quais você espera que sejam polímeros termorrígidos à temperatura ambiente? Justifique cada escolha.

(a) Polietileno linear e altamente cristalino

(b) Fenol-formaldeído

(c) Poli-isopreno altamente dotado de ligações cruzadas com uma temperatura de transição vítrea de 50°C (122°F)

(d) Poli-isopreno levemente dotado de ligações cruzadas com uma temperatura de transição vítrea de -60°C (-76°F)

(e) Poli(cloreto de vinila) linear e parcialmente amorfo

15.25 Quinze quilogramas de policloropreno são vulcanizados com 5,2 kg de enxofre. Qual fração dos possíveis sítios para ligações cruzadas será ligada por pontes de enxofre, supondo que, na média, 5,5 átomos de enxofre participam de cada ligação cruzada?

15.26 Calcule a porcentagem em peso de enxofre que deve ser adicionada para formar todas as ligações cruzadas possíveis em um copolímero acrilonitrila-butadieno alternado, considerando que quatro átomos de enxofre participam de cada ligação cruzada.

15.27 A vulcanização do poli-isopreno é realizada com átomos de enxofre, de acordo com a Equação 15.4. No caso de 45,3 %p de enxofre serem combinados com o poli-isopreno, quantas ligações cruzadas estarão associadas a cada unidade repetida de isopreno se for considerado que, na média, cinco átomos de enxofre participam de cada ligação cruzada?

15.28 Para a vulcanização do poli-isopreno, calcule a porcentagem em peso de enxofre que deve ser adicionada para assegurar que 10% dos sítios possíveis formarão ligações cruzadas; considere que, na média, 3,5 átomos de enxofre estão associados a cada ligação cruzada.

15.29 Demonstre, de maneira semelhante à da Equação 15.4, como a vulcanização pode ocorrer em uma borraça de cloropreno.

Cristalização

15.30 Determine os valores para as constantes n e k (Equação 10.17) na cristalização do polipropileno (Figura 15.17) a 150°C.

Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas

- 15.31** Diga qual (ou quais) dos seguintes polímeros seria(m) adequado(s) para a fabricação de copos para café quente: polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila), poliéster PET, e policarbonato. Por quê?
- 15.32** Dos polímeros listados na Tabela 15.2, qual (ou quais) seria(m) mais adequado(s) para uso como bandeja para cubos de gelo. Por quê?

Fatores que Influenciam as Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas

- 15.33** Para cada um dos seguintes pares de polímeros, trace e legende em um mesmo gráfico as curvas esquemáticas do volume específico em função da temperatura [isto é, trace gráficos separados para os itens (a), (b) e (c)].
- (a) Polietileno linear com um peso molecular ponderal médio de 75.000 g/mol; polietileno ramificado com um peso molecular ponderal médio de 50.000 g/mol
- (b) Poli(cloreto de vinila) esferulítico com 50% de cristalinidade e um grau de polimerização de 5000; polipropileno esferulítico com 50% de cristalinidade e grau de polimerização de 10.000
- (c) Poliestireno totalmente amorfo com um grau de polimerização de 7000; polipropileno totalmente amorfo com um grau de polimerização de 7000
- 15.34** Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) Diga se é ou não possível determinar se um polímero tem maior temperatura de fusão que o outro. (2) Se isso for possível, diga qual possui a maior temperatura de fusão e então cite a razão (ou as razões) para sua escolha. (3) Se não for possível decidir, então explique por quê.
- (a) Polietileno ramificado com um peso molecular numérico médio de 850.000 g/mol; polietileno linear com um peso molecular numérico médio de 850.000 g/mol
- (b) Politetrafluoroetileno com uma massa específica de $2,14 \text{ g/cm}^3$ e um peso molecular ponderal médio de 600.000 g/mol; PTFE com uma massa específica de $2,20 \text{ g/cm}^3$ e um peso molecular ponderal médio de 600.000 g/mol
- (c) Poli(cloreto de vinila) linear e sindiotático com um peso molecular numérico médio de 500.000 g/mol; polietileno linear com um peso molecular numérico médio de 225.000 g/mol
- (d) Polipropileno linear e sindiotático com um peso molecular ponderal médio de 500.000 g/mol; polipropileno linear e atático com um peso molecular ponderal médio de 750.000 g/mol
- 15.35** Faça um gráfico esquemático mostrando como o módulo de elasticidade de um polímero amorfo depende da temperatura de transição vítreas. Suponha que o peso molecular seja mantido constante.

Elastômeros**Fibras****Aplicações Diversas**

- 15.36** Explique sucintamente a diferença que existe na química molecular entre os polímeros à base de silicone e outros materiais poliméricos.

- 15.37** Liste duas características importantes para os polímeros que são usados em aplicações como fibras.
- 15.38** Cite cinco características importantes para os polímeros que são empregados em aplicações como filmes finos.

Polimerização

- 15.39** Cite as principais diferenças entre as técnicas de polimerização por adição e por condensação.
- 15.40 (a)** Quanto etilenoglicol deve ser adicionado a 20,0 kg de dimetil tereftalato para produzir uma estrutura com cadeia linear de poli(tereftalato de etileno) de acordo com a Equação 15.9?
- (b) Qual é a massa do polímero resultante?
- 15.41** O náilon 6,6 pode ser formado por meio de uma reação de polimerização por condensação na qual o hexametileno diamina $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ e o ácido adípico reagem um com o outro com a formação de água como subproduto. Quais são as massas de hexametileno diamina e ácido adípico necessárias para produzir 20 kg de náilon 6,6 completamente linear? (*Observação:* A equação química para essa reação é a resposta da Verificação de Conceitos 15.12.)

Aditivos para Polímeros

- 15.42** Qual é a diferença entre um corante e um pigmento?

Técnicas de Conformação para Plásticos

- 15.43** Cite quatro fatores que determinam a técnica de fabricação a ser usada para conformar materiais poliméricos.
- 15.44** Compare as técnicas de moldagem por compressão, injeção e transferência, que são usadas para conformar materiais plásticos.

Fabricação de Fibras e Filmes

- 15.45** Por que os materiais usados para fabricar fibras que são fiados no estado fundido e depois são estirados devem ser termoplásticos? Cite duas razões.
- 15.46** Qual dos seguintes filmes finos de polietileno deverá apresentar as melhores características mecânicas: (1) aqueles conformados por sopro ou (2) aqueles conformados por extrusão e então laminados? Por quê?

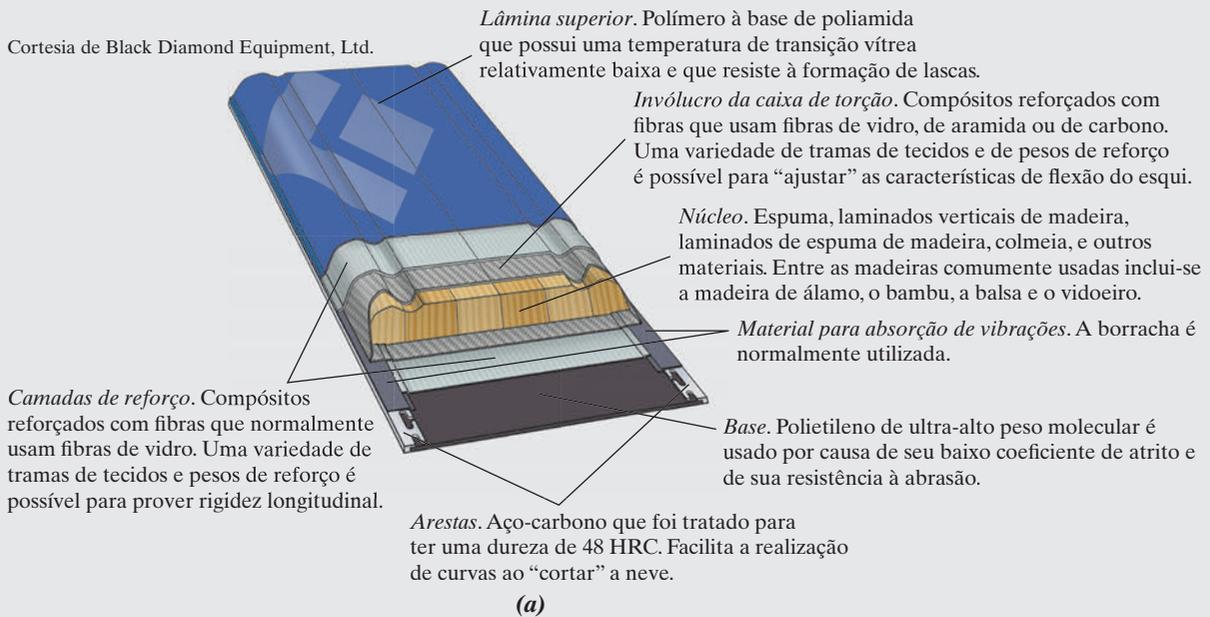
PERGUNTAS DE PROJETO

- 15.P1 (a)** Liste várias vantagens e desvantagens de usar materiais poliméricos transparentes como lentes para óculos.
- (b) Cite quatro propriedades (além do fato de serem transparentes) que são importantes para essa aplicação.
- (c) Cite três polímeros que podem ser candidatos para fabricar lentes de óculos, e então construa uma tabela com os valores das propriedades citadas no item (b) para esses três materiais.
- 15.P2** Escreva uma redação sobre materiais poliméricos que são usados nas embalagens de produtos alimentícios e bebidas. Inclua uma lista das características gerais necessárias para os materiais que são usados nessas aplicações. Então, cite um material específico que seja usado para cada um de três tipos de recipientes diferentes e o raciocínio por trás de cada escolha.

15.P3 Escreva uma redação sobre a substituição de componentes metálicos de automóveis por polímeros e materiais compósitos. Aborde as seguintes questões: (1) Quais componentes automotivos (por exemplo, virabrequim) utilizam atualmente polímeros e/ou compósitos? (2) Especificamente, quais materiais (por exemplo, polietileno de alta densidade) estão sendo empregados na atualidade? (3) Quais são as razões para essas substituições?

PERGUNTA SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 15.1FE** Os termoplásticos amorfos são conformados acima de suas(seus):
- (A) temperaturas de transição vítrea
 - (B) pontos de amolecimento
 - (C) temperaturas de fusão
 - (D) nenhum dos itens acima



(a) O esqui moderno é uma estrutura em compósito relativamente complexa. Nessa ilustração da seção transversal de um esqui de alto desempenho estão mostrados os vários componentes. A função de cada componente está assinalada, assim como o material usado em sua construção.

(b) Fotografia de um esquiador em uma neve fresca.



(b)

POR QUE ESTUDAR *Compósitos*?

Com o conhecimento dos vários tipos de compósitos, assim como a compreensão da dependência de seus comportamentos por causa das características, da quantidade relativa, da geometria/distribuição e das propriedades das fases constituintes, é possível projetar materiais com combinações

de propriedades melhores que as encontradas em qualquer liga metálica, cerâmica ou material polimérico monolítico. Por exemplo, no Exemplo de Projeto 16.1, discutimos como um eixo tubular é projetado para atender às exigências específicas de rigidez.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Listar as quatro divisões principais dos materiais compósitos e citar a característica que distingue cada uma delas.
2. Citar as diferenças nos mecanismos de aumento da resistência para os compósitos reforçados com partículas grandes e os reforçados por dispersão.
3. Distinguir os três tipos diferentes de compósitos reforçados com fibras com base no comprimento e na orientação das fibras; comentar a respeito das características mecânicas que distinguem cada tipo.
4. Calcular o módulo longitudinal e a resistência longitudinal para um compósito reforçado com fibras alinhadas e contínuas.
5. Calcular a resistência longitudinal para materiais compósitos com fibras descontínuas e alinhadas.
6. Conhecer os três tipos de reforços fibrosos comumente utilizados em compósitos com matriz polimérica e, para cada um deles, citar tanto as características desejáveis quanto as limitações.
7. Citar as características desejáveis dos compósitos com matriz metálica.
8. Observar a principal razão para o desenvolvimento de compósitos com matriz cerâmica.
9. Citar e descrever sucintamente as duas subclassificações dos compósitos estruturais.

16.1 INTRODUÇÃO

O advento dos compósitos como uma classe de materiais distinta deu-se na metade do século XX, com a fabricação de compósitos multifásicos deliberadamente projetados e engenheirados, tais como os polímeros reforçados com fibras de vidro. Embora materiais multifásicos, como madeira, tijolos de argila reforçada com palha, conchas marinhas e mesmo ligas, como o aço, fossem conhecidos há milênios, o reconhecimento desse novo conceito de combinar materiais diferentes durante a fabricação levou à identificação dos compósitos como uma nova classe distinta de metais, cerâmicas e polímeros tradicionais. Tal conceito de compósitos multifásicos fornece oportunidades interessantes para o projeto de uma variedade extremamente grande de materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas por qualquer liga metálica, cerâmica ou material polimérico monolítico convencional.¹

Materiais com propriedades específicas e não usuais são necessários para uma gama de aplicações de alta tecnologia, tais como as encontradas nas indústrias aeroespacial, submarina, de bioengenharia e de transporte. Por exemplo, os engenheiros aeronáuticos estão buscando cada vez mais materiais estruturais que apresentem baixa massa específica, sejam resistentes, rígidos e tenham resistência à abrasão e ao impacto, e que não sejam corroídos com facilidade. Essa é uma combinação formidável de características. Entre os monolíticos, os materiais resistentes são relativamente densos; o aumento da resistência ou da rigidez resulta geralmente em uma redução da tenacidade.

As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. De maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que é obtida a melhor combinação de propriedades. De acordo com esse **princípio da ação combinada**, melhores combinações de propriedades são obtidas por uma combinação adequada de dois ou mais materiais distintos. Um equilíbrio entre propriedades também é feito para muitos materiais compósitos.

Alguns tipos de compósitos já foram discutidos; estes incluem as ligas metálicas, as cerâmicas e os polímeros multifásicos. Por exemplo, os aços perlíticos (Seção 9.19) apresentam uma microestrutura que consiste em camadas alternadas de ferrita α e cementita (Figura 9.27). A fase ferrita é

princípio da ação combinada

¹Por *monolítico* queremos dizer que possui uma microestrutura uniforme e contínua, formada a partir de um único material; além disso, mais de um microconstituente pode estar presente. Por outro lado, a microestrutura de um compósito é não uniforme, descontínua e multifásica, no sentido de que ele é uma mistura de dois ou mais materiais distintos.

macia e dúctil, enquanto a cementita é dura e muito frágil. As características mecânicas combinadas da perlita (ductilidade e resistência razoavelmente elevadas) são superiores às de qualquer uma das fases constituintes. Muitos compósitos também ocorrem na natureza. Por exemplo, a madeira consiste em fibras de celulose resistentes e flexíveis, que estão envolvidas e aglutinadas por um material mais rígido, chamado lignina. Os ossos são também um compósito constituído pela resistente, porém macia, proteína denominada colágeno, e o duro e frágil mineral apatita.

Um compósito, no presente contexto, é um material multifásico *feito artificialmente*, em contraste com um material que ocorre ou que se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta.

No projeto de materiais compósitos, os cientistas e engenheiros combinam de modo engenhoso vários metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais extraordinários. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistências às condições do ambiente, e a elevadas temperaturas.

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma é denominada **matriz**, a qual é contínua e envolve a outra fase, frequentemente chamada de **fase dispersa**. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de sua quantidade relativa e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, subentendem-se por *geometria da fase dispersa* a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas; essas características estão representadas na Figura 16.1.

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos está mostrado na Figura 16.2, que apresenta quatro divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais, e nanocompósitos. A fase dispersa nos compósitos reforçados com partículas é *equiaxial* (ou seja, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); nos compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa apresenta a geometria de uma fibra (ou seja, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais possuem camadas múltiplas e são projetados para apresentar baixa massa específica e alto grau de integridade estrutural. Nos nanocompósitos, as dimensões das partículas da fase dispersa são da ordem de nanômetros. A discussão ao longo deste capítulo será organizada de acordo com esse esquema de classificação.

fase matriz
fase dispersa

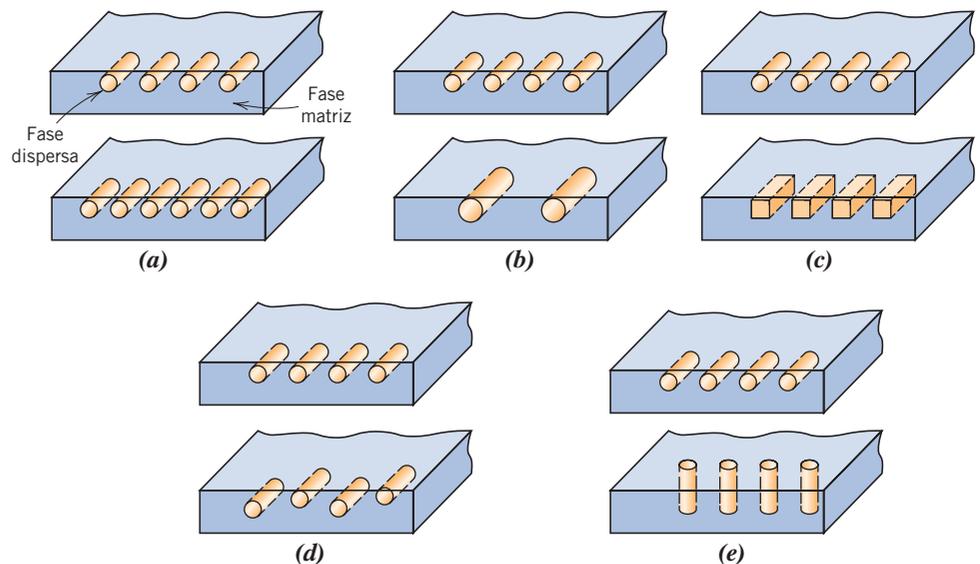
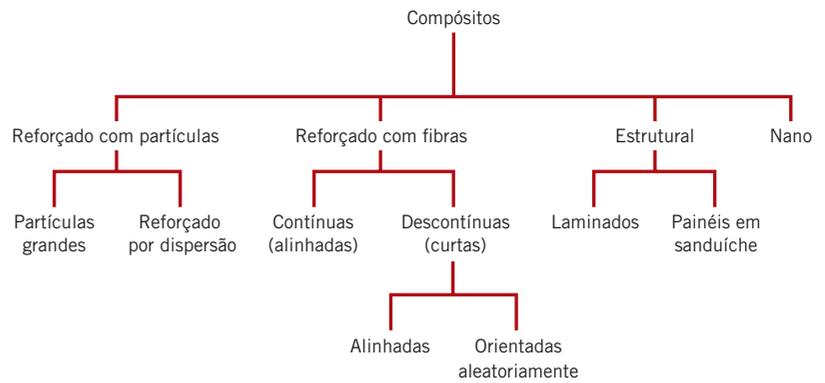


Figura 16.1 Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação. (De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition. Copyright © 1990, por John Wiley & Sons, Inc. Adaptado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Figura 16.2 Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos discutidos neste capítulo.



Compósitos Reforçados com Partículas

compósito com partículas grandes

compósito reforçado por dispersão

Como foi observado na Figura 16.2, os **compósitos com partículas grandes** e os **compósitos reforçados por dispersão** são as duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas. A distinção entre eles está baseada no mecanismo de reforço ou de aumento da resistência. O termo *grande* é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas a nível atômico ou molecular, devendo empregar a mecânica do contínuo. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula.

Para os compósitos reforçados por dispersão, as partículas são geralmente muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 e 100 nm). As interações partícula-matriz que levam ao aumento da resistência ocorrem a nível atômico ou molecular. O mecanismo do aumento da resistência é similar ao do endurecimento por precipitação que foi discutido na Seção 11.9. A matriz suporta a maior parte da carga aplicada, e as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o movimento das discordâncias. Desse modo, a deformação plástica é restrita de maneira que os limites de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza, são melhorados.

16.2 COMPÓSITOS COM PARTÍCULAS GRANDES

Alguns materiais poliméricos aos quais foram adicionadas cargas (Seção 15.21) são, na realidade, compósitos com partículas grandes. Novamente, as cargas modificam ou melhoram as propriedades do material e/ou substituem uma parte do volume do polímero com um material mais barato — a carga.

Outro compósito com partículas grandes comum é o concreto, composto por cimento (a matriz), areia e brita (os particulados). O concreto é discutido em uma seção posterior.

As partículas podem apresentar grande variedade de geometrias, mas devem ter aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções (equiaxiais). Para que o reforço seja efetivo, as partículas devem ser pequenas e estar distribuídas de forma homogênea em toda a matriz. Além disso, a fração volumétrica das duas fases influencia o comportamento; as propriedades mecânicas são melhoradas com o aumento do teor de partículas. Para um compósito bifásico, duas expressões matemáticas foram formuladas a fim de representar a dependência do módulo de elasticidade em relação à fração volumétrica das fases constituintes. Essas equações da **regra das misturas** estimam que o módulo de elasticidade deve ficar entre um limite superior representado por

$$E_c(s) = E_m V_m + E_p V_p \quad (16.1)$$

e um limite inferior

$$E_c(i) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \quad (16.2)$$

Nessas expressões, E e V representam o módulo de elasticidade e a fração volumétrica, respectivamente, enquanto os subscritos c , m e p representam, respectivamente, o compósito, e as fases matriz

regra das misturas

Para um compósito bifásico, a expressão para o limite superior do módulo de elasticidade

Para um compósito bifásico, a expressão para o limite inferior do módulo de elasticidade

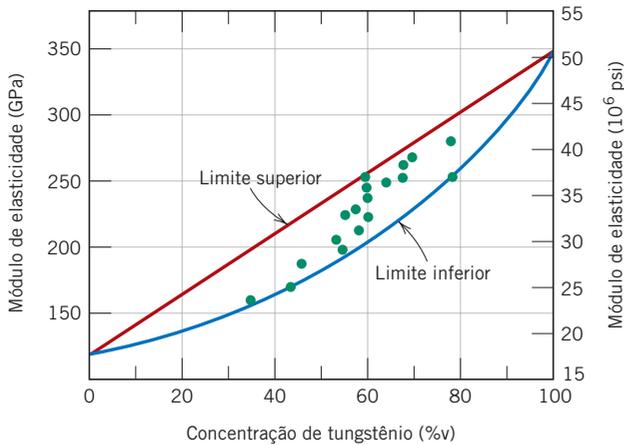


Figura 16.3 Módulo de elasticidade em função da porcentagem volumétrica de tungstênio para um compósito que contém partículas de tungstênio dispersas em uma matriz de cobre. Os limites superior e inferior obedecem às Equações 16.1 e 16.2, respectivamente; pontos experimentais também estão incluídos. (Reimpresso com permissão de R. H. Krock, *ASTM Proceedings*, Vol. 63, 1963. Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.)

e particulada. A Figura 16.3 mostra as curvas para os limites superior e inferior de E_c em função de V_p para um compósito cobre-tungstênio, no qual o tungstênio é a fase particulada; os pontos experimentais localizam-se entre as duas curvas. Equações análogas às Equações 16.1 e 16.2 para compósitos reforçados com fibras estão desenvolvidas na Seção 16.5.

cermeto

Compósitos com partículas grandes são utilizados com todos os três tipos de materiais (metais, polímeros e cerâmicas). Os **cermetos** são exemplos de compósitos cerâmica-metal. O cermeto mais comum é o carbetto cimentado, composto por partículas extremamente duras de um carbetto cerâmico refratário, tal como o carbetto de tungstênio (WC) ou o carbetto de titânio (TiC), dispersas em uma matriz de um metal, como o cobalto ou o níquel. Esses compósitos são empregados extensivamente como ferramentas de corte para aços endurecidos. As duras partículas de carbetto proporcionam a superfície de corte; no entanto, como são extremamente frágeis, elas não são capazes de suportar as tensões de corte. A tenacidade é aumentada por sua inclusão em uma matriz metálica dúctil, que isola as partículas de carbetto umas das outras e previne a propagação de trincas de partícula para partícula. Tanto a fase matriz quanto a particulada são bastante refratárias, para suportar as altas temperaturas geradas pela ação de corte sobre materiais extremamente duros. Nenhum material individual poderia proporcionar a combinação de propriedades que um cermeto possui. Podem ser empregadas frações volumétricas relativamente altas da fase particulada, frequentemente superiores a 90 %v; dessa forma, a ação abrasiva do compósito é maximizada. Uma micrografia de um carbetto cimentado WC-Co está mostrada na Figura 16.4.

Tanto os elastômeros quanto os plásticos são frequentemente reforçados com vários materiais particulados. O emprego de muitas das borrachas modernas seria drasticamente restrito sem o reforço de materiais particulados, tal como o *negro de fumo*. O negro de fumo consiste em partículas muito pequenas e essencialmente esféricas de carbono, produzidas pela combustão de gás natural ou óleo em uma atmosfera com limitado suprimento de ar. Quando adicionado à borracha vulcanizada, esse material extremamente barato melhora o limite de resistência à tração, a tenacidade e as resistências ao rasgo e à abrasão. Os pneus de automóveis contêm cerca de 15 a 30 %v de negro de fumo. Para que o negro de fumo proporcione um reforço significativo, o tamanho das partículas deve ser extremamente pequeno, com diâmetros entre 20 e 50 nm; além disso, as partículas devem estar distribuídas de forma homogênea por toda a borracha e devem formar uma forte ligação adesiva com a matriz de borracha. O reforço com partículas utilizando outros materiais (por exemplo, a sílica) é bem menos eficaz, pois não existe essa interação especial entre as moléculas de borracha e a superfície das partículas. A Figura 16.5 é uma micrografia eletrônica de uma borracha reforçada com negro de fumo.

Concreto

concreto

Concreto é um compósito com partículas grandes comum, em que as fases matriz e dispersa são materiais cerâmicos. Já que os termos *concreto* e *cimento* são algumas vezes confundidos, torna-se apropriado fazer uma distinção entre eles. Em um sentido amplo, o termo “concreto” subentende um material compósito que consiste em um agregado de partículas ligadas umas às outras em um corpo sólido por algum tipo de meio de ligação, isto é, um cimento. Os dois tipos de concreto mais conhecidos são aqueles feitos com os cimentos portland e asfáltico, nos quais o material agregado

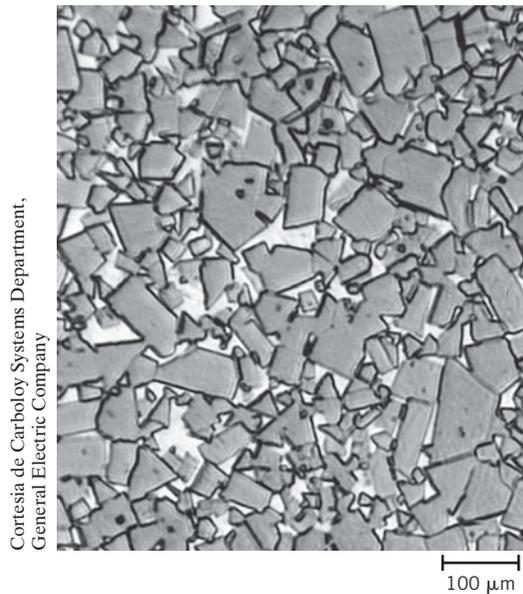


Figura 16.4 Micrografia de um carreto cimentado WC-Co. As áreas claras são a matriz de cobalto; as regiões escuras são as partículas de carbeto de tungstênio. Ampliação de 100 \times .

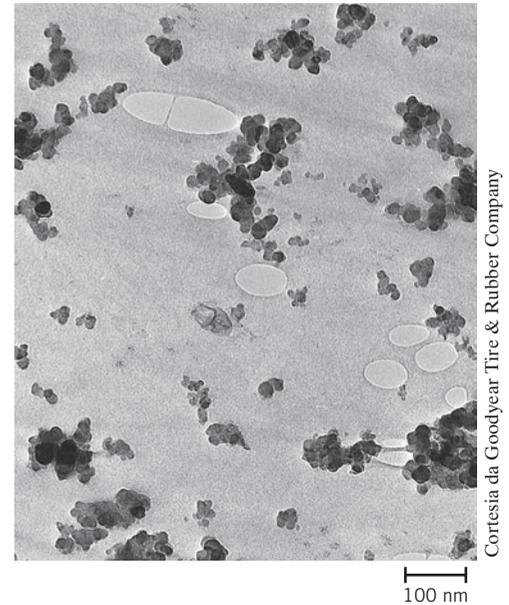


Figura 16.5 Micrografia eletrônica mostrando as partículas de reforço esféricas de negro de fumo em um composto que compõe a face de rolamento de um pneu de borracha sintética. As áreas que lembram marcas d'água são minúsculos bolsões de ar na borracha. Ampliação de 80.000 \times .

é a brita e a areia. O concreto asfáltico é amplamente utilizado, principalmente como material para pavimentação, enquanto o concreto de cimento portland é largamente empregado como material de construção estrutural. Apenas o cimento portland é tratado nesta discussão.

Concreto de Cimento Portland

Os componentes para esse tipo de concreto são o cimento portland, um agregado fino (areia), um agregado grosso (brita) e água. O processo pelo qual o cimento portland é produzido e o mecanismo da pega e do endurecimento foram discutidos muito sucintamente na Seção 13.7. As partículas dos agregados atuam como uma carga para reduzir o custo global do concreto produzido, uma vez que elas são baratas, enquanto o cimento é relativamente caro. Para atingir a resistência e a trabalhabilidade ótimas de uma mistura de concreto, os componentes devem ser adicionados nas proporções corretas. Um empacotamento denso do agregado e um bom contato interfacial são obtidos com o emprego de partículas com dois tamanhos diferentes; as partículas finas de areia devem preencher os espaços vazios entre as partículas de brita. Normalmente, esses agregados compreendem entre 60% e 80% do volume total. A quantidade da pasta cimento-água deve ser suficiente para recobrir todas as partículas de areia e brita; caso contrário, a ligação de cimentação será incompleta. Além disso, todos os componentes devem ser completamente misturados. Uma ligação completa entre o cimento e as partículas do agregado depende da adição da quantidade correta de água. Pouca água leva a uma ligação incompleta, enquanto água demais resulta em uma porosidade excessiva; em ambos os casos, a resistência final é inferior à ótima.

A natureza das partículas de agregado é uma consideração importante. Em particular, a distribuição de tamanhos dos agregados influencia a quantidade necessária da pasta cimento-água. Além disso, as superfícies devem estar limpas e isentas de argila e sedimentos, os quais impedem a formação de uma ligação eficiente na superfície das partículas.

O concreto de cimento portland é um importante material de construção, principalmente porque pode ser vertido no local e porque endurece na temperatura ambiente, até mesmo quando submerso em água. No entanto, por ser um material estrutural, ele apresenta algumas limitações e desvantagens. Como a maioria dos materiais cerâmicos, o concreto de cimento portland é relativamente fraco e extremamente frágil; seu limite de resistência à tração é aproximadamente 10 a 15 vezes inferior à sua resistência à compressão. Também, as grandes estruturas em concreto podem apresentar consideráveis expansões e contrações térmicas por causa de variações na temperatura.

Além disso, água pode penetrar nos poros externos, o que pode causar trincas severas em climas frios, como consequência de ciclos de congelamento e descongelamento. A maioria dessas desvantagens pode ser eliminada, ou pelo menos minimizada, por meio de reforços e/ou pela incorporação de aditivos.

Concreto Armado

A resistência do concreto de cimento portland pode ser aumentada por meio de um reforço adicional. Isso é obtido geralmente pelo emprego de vergalhões, arames, barras ou malhas de aço que são inseridos no concreto fresco e não curado. Dessa forma, o reforço torna a estrutura endurecida capaz de suportar maiores tensões de tração, compressão e cisalhamento. Mesmo se houver o desenvolvimento de trincas no concreto, um reforço considerável ainda é mantido.

O aço serve como um material de reforço adequado, pois seu coeficiente de expansão térmica é praticamente o mesmo do concreto. Além disso, o aço não é corroído rapidamente no ambiente do cimento, e uma ligação adesiva relativamente forte se forma entre ele e o concreto curado. Essa adesão pode ser melhorada pela incorporação de contornos na superfície do elemento de aço, o que permite maior grau de intertravamento mecânico.

O concreto de cimento portland também pode ser reforçado pela mistura, ao concreto fresco, de fibras de um material com alto módulo, como o vidro, o aço, o náilon e o polietileno. Deve-se tomar cuidado na utilização desse tipo de reforço, uma vez que alguns materiais fibrosos sofrem rápida deterioração quando expostos ao ambiente do cimento.

concreto protendido

Outra técnica de reforço para o aumento da resistência do concreto envolve ainda a introdução de tensões residuais compressivas no elemento estrutural; o material resultante é chamado **concreto protendido**. Esse método usa uma característica das cerâmicas frágeis — o fato de elas serem mais resistentes em compressão que em tração. Dessa forma, para fraturar um elemento de concreto protendido, a magnitude da tensão compressiva pré-introduzida deve ser excedida pela tensão de tração que estiver sendo aplicada.

Em uma dessas técnicas de protensão, cabos de aço de alta resistência são posicionados dentro dos moldes vazios e são esticados com uma grande força de tração, que é mantida constante. Após o concreto ter sido colocado no molde e endurecido, a tração é liberada. Conforme os cabos se contraem, eles levam a estrutura a um estado de compressão, pois a tensão é transmitida ao concreto por meio da ligação formada entre o concreto e o cabo.

Outra técnica, na qual as tensões são aplicadas após o concreto ter endurecido, é chamada apropriadamente de *pós-tracionamento*. Chapas metálicas ou tubos de borracha são posicionados dentro e passam através das formas de concreto, ao redor dos quais o concreto é moldado. Após o cimento ter endurecido, cabos de aço são inseridos através dos orifícios resultantes, e aplica-se tração aos cabos por meio de macacos presos e apoiados sobre as faces da estrutura. Aqui novamente, uma tensão compressiva é imposta sobre a peça de concreto, mas dessa vez pelos macacos. Por fim, os espaços vazios dentro dos tubos são preenchidos com uma argamassa para proteger os cabos contra corrosão.

O concreto que é protendido deve ser de alta qualidade, com pequena contração e baixa taxa de fluência. Os concretos protendidos, por serem geralmente pré-fabricados, são comumente empregados em pontes rodoviárias e ferroviárias.

16.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS POR DISPERSÃO

Os metais e as ligas metálicas podem ter sua resistência aumentada e ser endurecidos pela dispersão uniforme de diversas porcentagens volumétricas de partículas finas de um material inerte e muito duro. A fase dispersa pode ser metálica ou não metálica; óxidos são usados com frequência. Novamente, o mecanismo de aumento da resistência envolve interações entre as partículas e as discordâncias na matriz, como ocorre no endurecimento por precipitação. O efeito do aumento da resistência por dispersão não é tão pronunciado quanto o do endurecimento por precipitação; entretanto, o aumento da resistência é mantido em temperaturas elevadas e por períodos de tempo prolongados, pois são escolhidas as partículas dispersas não reativas com a fase matriz. Para as ligas endurecidas por precipitação, o aumento na resistência pode desaparecer com um tratamento térmico, como consequência do crescimento do precipitado ou da dissolução da fase precipitada.

A resistência a altas temperaturas das ligas de níquel pode ser melhorada significativamente pela adição de aproximadamente 3 %v de tória (ThO_2) na forma de partículas finamente dispersas; esse material é conhecido como *níquel com tória dispersa* [ou níquel TD (*thoria-dispersed*)]. O mesmo efeito é produzido no sistema alumínio-óxido de alumínio. Um revestimento muito fino e aderente de alumina é formado sobre a superfície de flocos de alumínio extremamente pequenos (0,1 a 0,2 μm de espessura), os quais são dispersos em uma matriz de alumínio metálico; esse material é denominado *pó de alumínio sinterizado* (SAP — *sintered aluminum powder*).



Verificação de Conceitos 16.1 Cite a diferença geral no mecanismo de aumento da resistência entre os compósitos reforçados com partículas grandes e os reforçados por dispersão.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Compósitos Reforçados com Fibras

compósito reforçado com fibras

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de uma fibra. Os objetivos de projeto dos **compósitos reforçados com fibras** incluem, com frequência, alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Essas características são expressas em termos dos parâmetros **resistência específica** e **módulo específico**, que correspondem, respectivamente, às razões entre o limite de resistência à tração e a massa específica e entre o módulo de elasticidade e a massa específica. Compósitos reforçados com fibras com resistências e módulos específicos excepcionalmente elevados são produzidos empregando fibras e matrizes de baixa massa específica.

resistência específica

Como observado na Figura 16.2, os compósitos reforçados com fibras são subclassificados, considerando o comprimento das fibras. Para os compósitos com fibras curtas, as fibras são muito curtas para produzir um aumento significativo na resistência.

módulo específico

16.4 INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DA FIBRA

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. O grau de transferência de carga é dependente da magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz. Essa ligação fibra-matriz não ocorre nas extremidades da fibra e, sob a aplicação de uma tensão, produz um padrão de deformação da matriz, conforme está mostrado esquematicamente na Figura 16.6; em outras palavras, não existe qualquer transmissão de carga pela matriz nas extremidades de cada fibra.

Certo comprimento crítico de fibra é necessário para que haja aumento efetivo na resistência e na rigidez de um material compósito. Esse comprimento crítico l_c depende do diâmetro da fibra d e da sua resistência máxima (ou limite de resistência à tração) σ_f^* , assim como da resistência da ligação fibra-matriz (ou da tensão de escoamento em cisalhamento da matriz, o que for menor) τ_c , de acordo com

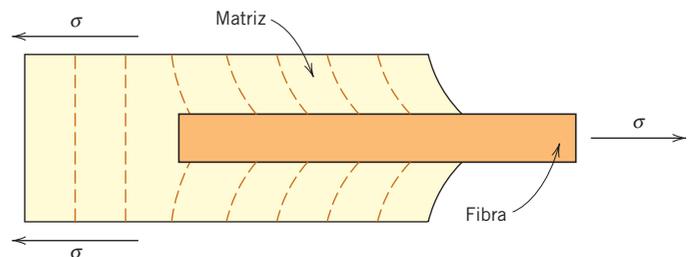
$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (16.3)$$

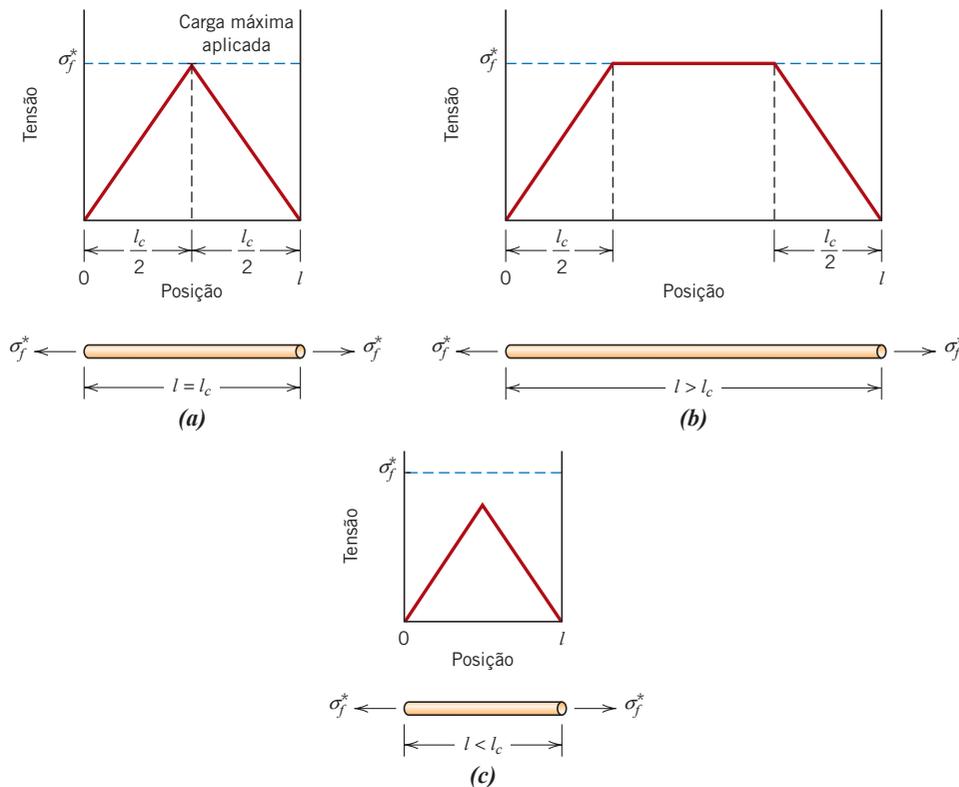
Para muitas combinações matriz-fibra de vidro e matriz-fibra de carbono, esse comprimento crítico é da ordem de 1 mm, ou seja, entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra.

Quando uma tensão igual a σ_f^* é aplicada a uma fibra que possui exatamente esse comprimento crítico, obtém-se como resultado o perfil tensão-posição mostrado na Figura 16.7a; ou seja, a carga máxima na fibra é atingida somente no ponto central do eixo da fibra. Conforme o comprimento da

Comprimento crítico da fibra — dependência em relação à resistência e ao diâmetro da fibra, e à força da ligação fibra-matriz (ou limite de escoamento em cisalhamento da matriz)

Figura 16.6 Padrão de deformação na matriz ao redor de uma fibra que está submetida à aplicação de uma carga de tração.



**Figura 16.7**

Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico l_c , (b) maior que o comprimento crítico e (c) menor que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que está submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra σ_f^* .

fibra l aumenta, o reforço proporcionado pela fibra torna-se mais efetivo; isso está demonstrado na Figura 16.7b, que representa um perfil da tensão em função da posição axial para $l > l_c$ quando a tensão aplicada é igual à resistência da fibra. A Figura 16.7c mostra o perfil tensão-posição quando $l < l_c$.

As fibras para as quais $l \gg l_c$ (normalmente $l > 15l_c$) são denominadas *contínuas*; as *fibras descontínuas* ou *curtas* têm comprimentos menores que este. Para as fibras descontínuas com comprimentos significativamente menores que l_c , a matriz deforma-se ao redor da fibra de modo tal que praticamente não existe qualquer transferência de tensão; também há pouco reforço por causa da fibra. Esses são, essencialmente, os compósitos particulados, como descritos anteriormente. Para haver um aumento significativo na resistência do compósito, as fibras devem ser contínuas.

16.5 INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DAS FIBRAS

O arranjo ou a orientação das fibras, a concentração das fibras e sua distribuição apresentam uma influência significativa sobre a resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Em relação à orientação, há, possivelmente, duas situações extremas: (1) um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras em uma única direção e (2) um alinhamento totalmente aleatório. As fibras contínuas estão normalmente alinhadas (Figura 16.8a), enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas (Figura 16.8b), orientadas aleatoriamente (Figura 16.8c), ou parcialmente orientadas. Um melhor conjunto geral de propriedades dos compósitos é obtido quando a distribuição das fibras é uniforme.

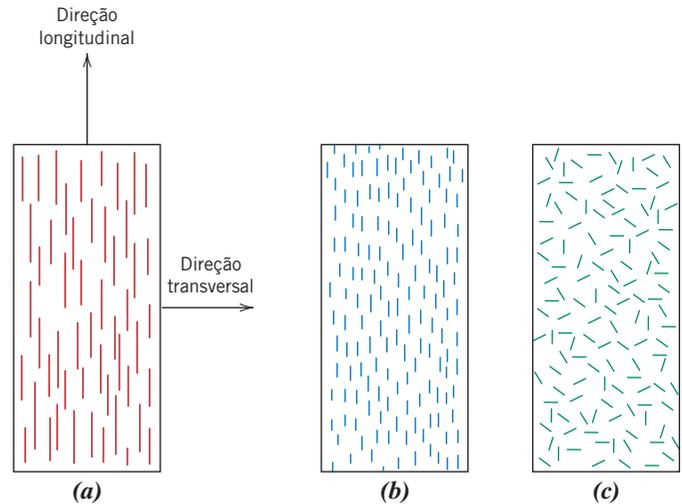
Compositos com Fibras Contínuas e Alinhadas

Comportamento Tensão-Deformação em Tração – Carregamento Longitudinal

As respostas mecânicas desse tipo de compósito dependem de vários fatores, incluindo os comportamentos tensão-deformação das fases fibra e matriz, as frações volumétricas das fases e a direção na qual a tensão ou carga é aplicada. Além disso, as propriedades de um compósito cujas fibras estão alinhadas são altamente anisotrópicas, ou seja, dependem da direção na qual são medidas. Vamos primeiro considerar o comportamento tensão-deformação para a situação na qual a tensão é aplicada ao longo da direção do alinhamento, a **direção longitudinal**, que está indicada na Figura 16.8a.

direção longitudinal

Figura 16.8 Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.



Para começar, considere os comportamentos tensão em função da deformação para as fases fibra e matriz, representados esquematicamente na Figura 16.9a; nesse tratamento, vamos considerar que a fibra seja totalmente frágil e que a fase matriz seja razoavelmente dúctil. Também estão indicadas nessa figura as resistências à ruptura em tração para a fibra e a matriz, σ_f^* e σ_m^* , respectivamente, assim como suas correspondentes deformações na ruptura, ϵ_f^* e ϵ_m^* , além disso, supõe-se que $\epsilon_m^* > \epsilon_f^*$, o que geralmente ocorre.

Um compósito reforçado com fibras formado por esses materiais (fibra e matriz) exibe a resposta tensão uniaxial-deformação ilustrada na Figura 16.9b; os comportamentos da fibra e da matriz mostrados na Figura 16.9a estão incluídos para melhor entendimento. Na região inicial, Estágio I, tanto a fibra quanto a matriz deformam-se elasticamente; em geral, essa parte da curva é linear. Tipicamente, para um compósito desse tipo, a matriz escoar e deforma-se plasticamente (em ϵ_{lm} , Figura 16.9b), enquanto as fibras continuam a se alongar elasticamente, uma vez que o limite de resistência à tração das fibras é significativamente maior que o limite de escoamento da matriz. Esse processo constitui o Estágio II, como está indicado na figura; esse estágio está normalmente muito próximo da linearidade, porém com uma inclinação reduzida em comparação com o Estágio I. Além disso, ao passar do Estágio I para o Estágio II, a proporção da carga aplicada suportada pelas fibras aumenta.

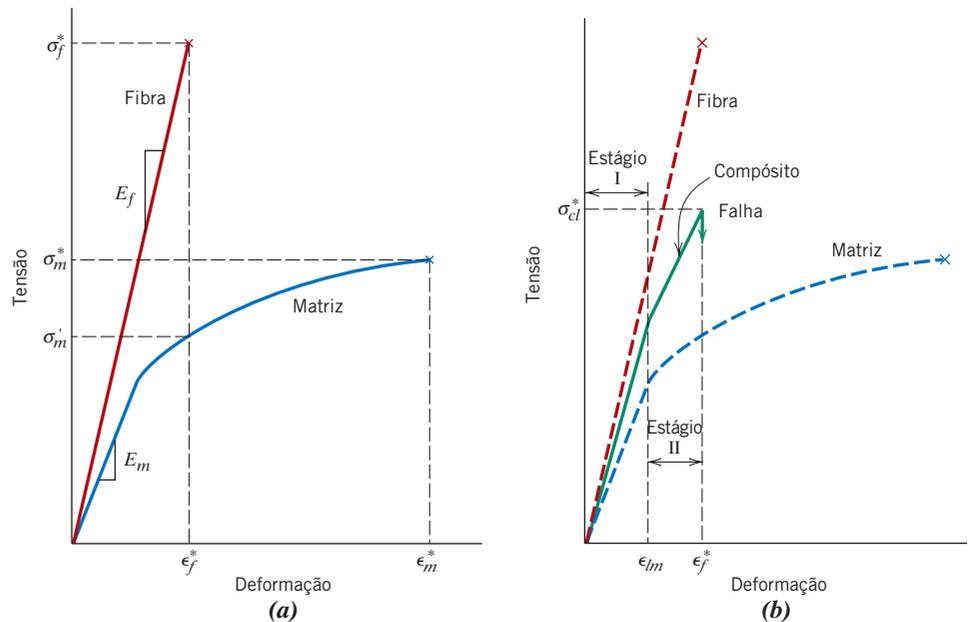


Figura 16.9 (a) Curvas tensão-deformação esquemáticas para uma fibra frágil e uma matriz dúctil. As tensões e deformações na ruptura para ambos os materiais estão assinaladas. (b) Curva tensão-deformação esquemática para um compósito reforçado com fibras alinhadas, que é exposto a uma tensão uniaxial aplicada na direção do alinhamento; as curvas para os materiais da fibra e da matriz mostradas na parte (a) também estão incluídas.

O início da falha do compósito ocorre conforme as fibras começam a fraturar, o que corresponde a uma deformação de aproximadamente ϵ_f^* , como assinalado na Figura 16.9b. A falha de um compósito não é catastrófica, por algumas razões. Em primeiro lugar, nem todas as fibras fraturam ao mesmo tempo, uma vez que sempre haverá uma variação considerável na resistência à ruptura dos materiais fibrosos frágeis (Seção 12.8). Além disso, mesmo após a falha da fibra, a matriz ainda está intacta, já que $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$ (Figura 16.9a). Portanto, essas fibras fraturadas, que são mais curtas que as fibras originais, ainda estão envolvidas pela matriz intacta e, conseqüentemente, são capazes de suportar uma carga reduzida enquanto a matriz continua a deformar-se plasticamente.

Comportamento Elástico – Carregamento Longitudinal

Consideremos agora o comportamento elástico de um compósito com fibras contínuas e orientadas que é carregado na direção do alinhamento das fibras. Em primeiro lugar, assume-se que a ligação interfacial entre a fibra e a matriz é muito boa, tal que a deformação tanto da matriz quanto das fibras é a mesma (uma condição de *isodeformação*). Sob essas condições, a carga total suportada pelo compósito F_c é igual à soma das cargas suportadas pela fase matriz F_m e fibra F_f , ou

$$F_c = F_m + F_f \quad (16.4)$$

A partir da definição de tensão, Equação 6.1, $F = \sigma A$; dessa forma, é possível desenvolver expressões para F_c , F_m e F_f em termos de suas respectivas tensões (σ_c , σ_m e σ_f) e áreas de seção transversal (A_c , A_m e A_f). A substituição dessas expressões na Equação 16.4 origina

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \quad (16.5)$$

Dividindo todos os termos pela área total da seção transversal do compósito, A_c , temos

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c} \quad (16.6)$$

em que A_m/A_c e A_f/A_c são as frações de área para as fases matriz e fibra, respectivamente. Se os comprimentos do compósito e das fases matriz e fibra forem todos iguais, A_m/A_c é equivalente à fração volumétrica da matriz, V_m ; de maneira análoga para as fibras, $V_f = A_f/A_c$. A Equação 16.6 torna-se então

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \quad (16.7)$$

A consideração anterior de um estado de isodeformação significa que

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f \quad (16.8)$$

e, quando cada termo na Equação 16.7 é dividido por sua respectiva deformação,

$$\frac{\sigma_c}{\epsilon_c} = \frac{\sigma_m}{\epsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\epsilon_f} V_f \quad (16.9)$$

Além disso, se as deformações do compósito, da matriz e da fibra forem todas elásticas, então $\sigma_c/\epsilon_c = E_c$, $\sigma_m/\epsilon_m = E_m$ e $\sigma_f/\epsilon_f = E_f$, em que E representa o módulo de elasticidade do compósito, da matriz e das fibras, respectivamente. Substituindo na Equação 16.9, obtém-se uma expressão para o módulo de elasticidade *na direção do alinhamento* (ou *direção longitudinal*), E_{cl} , de um compósito com fibras contínuas e alinhadas, como

$$E_{cl} = E_m V_m + E_f V_f \quad (16.10a)$$

ou

$$E_{cl} = E_m(1 - V_f) + E_f V_f \quad (16.10b)$$

pois o compósito consiste apenas nas fases matriz e fibra; ou seja, $V_m + V_f = 1$.

Para um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, o módulo de elasticidade na direção longitudinal

Dessa forma, E_{cl} é igual à média ponderada pela fração volumétrica dos módulos de elasticidade das fases fibra e matriz. Outras propriedades, incluindo a massa específica, também apresentam essa dependência em relação às frações volumétricas. A Equação 16.10a para os compósitos reforçados com fibras é análoga à Equação 16.1 para o limite superior dos compósitos reforçados com partículas.

Também é possível mostrar que, para um carregamento longitudinal, a razão entre a carga suportada pelas fibras e a carga suportada pela matriz é

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \quad (16.11)$$

Razão entre a carga suportada pelas fibras e a carga suportada pela fase matriz em um carregamento longitudinal

Essa demonstração é deixada como um problema para o aluno resolver.

PROBLEMA-EXEMPLO 16.1

Determinação das Propriedades para um Compósito Reforçado com Fibras de Vidro – Direção Longitudinal

Um compósito reforçado com fibras de vidro contínuas e alinhadas consiste em 40 %v de fibras de vidro com um módulo de elasticidade de 69 GPa (10×10^6 psi) e 60 %v de uma resina poliéster que, quando endurecida, exibe um módulo de 3,4 GPa ($0,5 \times 10^6$ psi).

- (a) Calcule o módulo de elasticidade desse compósito na direção longitudinal.
- (b) Se a área de seção transversal é de 250 mm^2 ($0,4 \text{ in}^2$) e se uma tensão de 50 MPa (7250 psi) é aplicada nessa direção longitudinal, calcule a magnitude da carga suportada pelas fases fibra e matriz.
- (c) Determine a deformação suportada por cada fase quando a tensão no item (b) é aplicada.

Solução

- (a) O módulo de elasticidade do compósito é calculado usando a Equação 16.10a:

$$\begin{aligned} E_{cl} &= (3,4 \text{ GPa})(0,6) + (69 \text{ GPa})(0,4) \\ &= 30 \text{ GPa} \quad (4,3 \times 10^6 \text{ psi}) \end{aligned}$$

- (b) Para resolver essa parte do problema, deve-se, em primeiro lugar, determinar a razão entre a carga na fibra e a carga na matriz, utilizando a Equação 16.11; dessa forma,

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{(69 \text{ GPa})(0,4)}{(3,4 \text{ GPa})(0,6)} = 13,5$$

ou $F_f = 13,5 F_m$.

Além disso, a força total suportada pelo compósito F_c pode ser calculada a partir da tensão aplicada σ e da área total da seção transversal do compósito A_c , de acordo com

$$F_c = A_c \sigma = (250 \text{ mm}^2)(50 \text{ MPa}) = 12.500 \text{ N} \quad (2900 \text{ lb}_f)$$

No entanto, essa carga total é simplesmente a soma das cargas suportadas pelas fases fibra e matriz, ou seja,

$$F_c = F_f + F_m = 12.500 \text{ N} \quad (2900 \text{ lb}_f)$$

A substituição de F_f na equação anterior fornece

$$13,5 F_m + F_m = 12.500 \text{ N}$$

ou

$$F_m = 860 \text{ N} \quad (200 \text{ lb}_f)$$

enquanto

$$F_f = F_c - F_m = 12.500 \text{ N} - 860 \text{ N} = 11.640 \text{ N} (2700 \text{ lb}_f)$$

Dessa forma, a fase fibra suporta a grande maioria da carga aplicada.

- (c) As tensões tanto para a fase fibra quanto para a fase matriz devem ser calculadas em primeiro lugar. Então, utilizando o módulo de elasticidade para cada fase [obtido no item (a)], os valores de deformação podem ser determinados.

Para os cálculos da tensão, são necessárias as áreas das seções transversais das fases:

$$A_m = V_m A_c = (0,6)(250 \text{ mm}^2) = 150 \text{ mm}^2 (0,24 \text{ in}^2)$$

e

$$A_f = V_f A_c = (0,4)(250 \text{ mm}^2) = 100 \text{ mm}^2 (0,16 \text{ in}^2)$$

Dessa forma,

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_m} = \frac{860 \text{ N}}{150 \text{ mm}^2} = 5,73 \text{ MPa} (833 \text{ psi})$$

$$\sigma_f = \frac{F_f}{A_f} = \frac{11.640 \text{ N}}{100 \text{ mm}^2} = 116,4 \text{ MPa} (16.875 \text{ psi})$$

Finalmente, as deformações são calculadas de acordo com

$$\epsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{5,73 \text{ MPa}}{3,4 \times 10^3 \text{ MPa}} = 1,69 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} = \frac{116,4 \text{ MPa}}{69 \times 10^3 \text{ MPa}} = 1,69 \times 10^{-3}$$

Portanto, as deformações para as fases matriz e fibra são idênticas, como deveriam ser, de acordo com a Equação 16.8 no desenvolvimento anterior.

Comportamento Elástico – Carregamento Transversal

direção transversal

Um compósito com fibras contínuas e orientadas pode ser carregado na **direção transversal**; ou seja, a carga é aplicada em um ângulo de 90° em relação à direção do alinhamento das fibras, como está mostrado na Figura 16.8a. Para essa situação, a tensão σ à qual o compósito e ambas as fases estão expostos é a mesma, ou seja,

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f = \sigma \quad (16.12)$$

Isso é denominado um estado de *isotensão*. A deformação do compósito como um todo ϵ_c é

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f \quad (16.13)$$

porém, uma vez que $\epsilon = \sigma/E$,

$$\frac{\sigma}{E_{ct}} = \frac{\sigma}{E_m} V_m + \frac{\sigma}{E_f} V_f \quad (16.14)$$

em que E_{ct} é o módulo de elasticidade na direção transversal. Agora, dividindo toda a expressão por σ , temos

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (16.15)$$

Para um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, o módulo de elasticidade na direção transversal

que se reduz para

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m} \quad (16.16)$$

A Equação 16.16 é análoga à expressão para o limite inferior para os compósitos particulados, Equação 16.2.

PROBLEMA-EXEMPLO 16.2

Determinação do Módulo de Elasticidade para um Compósito Reforçado com Fibras de Vidro – Direção Transversal

Calcule o módulo de elasticidade do material compósito que foi descrito no Problema-Exemplo 16.1, porém supondo que a tensão é aplicada perpendicularmente à direção do alinhamento das fibras.

Solução

De acordo com a Equação 16.16,

$$\begin{aligned} E_{ct} &= \frac{(3,4 \text{ GPa})(69 \text{ GPa})}{(0,6)(69 \text{ GPa}) + (0,4)(3,4 \text{ GPa})} \\ &= 5,5 \text{ GPa } (0,81 \times 10^6 \text{ psi}) \end{aligned}$$

Esse valor para E_{ct} é ligeiramente maior que o módulo da fase matriz; porém, observando o Problema-Exemplo 16.1(a), vê-se que equivale a somente um quinto do módulo de elasticidade ao longo da direção da fibra (E_{cl}), o que indica o grau de anisotropia dos compósitos com fibras contínuas e orientadas.

Limite de Resistência à Tração Longitudinal

Consideremos agora as características de resistência dos compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas que são carregados na direção longitudinal. Sob essas circunstâncias, a resistência é tomada normalmente como a tensão máxima na curva tensão-deformação (Figura 16.9b); com frequência, esse ponto corresponde à ruptura das fibras e marca o início da falha do compósito. A Tabela 16.1 lista valores típicos para o limite de resistência à tração longitudinal de três compósitos fibrosos comuns. A falha desse tipo de material compósito é um processo relativamente complexo, e vários modos de falha diferentes são possíveis. O modo que ocorre para um compósito específico depende das propriedades das fibras e da matriz, além da natureza e da resistência da ligação interfacial entre a fibra e a matriz.

Tabela 16.1

Limites de Resistência à Tração Longitudinal e Transversal Típicos para Três Compósitos Reforçados com Fibras Unidirecionais^a

Material	Limite de Resistência à Tração Longitudinal (MPa)	Limite de Resistência à Tração Transversal (MPa)
Vidro-poliéster	700	20
Carbono (alto módulo)-epóxi	1000	35
Kevlar-epóxi	1200	20

^aO teor de fibras para cada compósito é de aproximadamente 50 %v.

Fonte: D. Hull e T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, Nova York, 1996, p. 179.

Se considerarmos que $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$ (Figura 16.9a), o que é o caso mais comum, então as fibras falharão antes da matriz. Uma vez que as fibras tenham fraturado, a maior parte da carga que era suportada pelas fibras será então transferida para a matriz. Sendo esse o caso, é possível adaptar a expressão para a tensão nesse tipo de compósito (Equação 16.7) à seguinte expressão para a resistência longitudinal do compósito, σ_{cl}^* :

Para um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, a resistência longitudinal em tração

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_m'(1 - V_f) + \sigma_f^* V_f \quad (16.17)$$

Aqui, σ_m' é a tensão na matriz no ponto de falha da fibra (como está ilustrado na Figura 16.9a) e, como anteriormente, σ_f^* é o limite de resistência à tração da fibra.

Limite de Resistência à Tração Transversal

As resistências dos compósitos com fibras contínuas e unidirecionais são altamente anisotrópicas, e tais compósitos são projetados normalmente para serem carregados ao longo da direção longitudinal, de alta resistência. No entanto, durante as condições de serviço, também podem estar presentes cargas de tração transversais. Sob essas circunstâncias, pode ocorrer falha prematura, uma vez que a resistência na direção transversal é, em geral, extremamente baixa — podendo ser menor que o limite de resistência à tração da matriz. Dessa forma, o efeito de reforço introduzido pelas fibras é negativo. Os limites de resistência à tração transversais típicos para três compósitos unidirecionais estão apresentados na Tabela 16.1.

Enquanto a resistência longitudinal é dominada pela resistência da fibra, diversos fatores influenciarão significativamente a resistência transversal; esses fatores incluem as propriedades tanto da fibra quanto da matriz, bem como a resistência da ligação fibra-matriz e a presença de vazios. Os métodos que têm sido empregados para melhorar a resistência transversal desses compósitos envolvem geralmente a modificação das propriedades da matriz.



Verificação de Conceitos 16.2 A tabela a seguir lista quatro compósitos hipotéticos reforçados com fibras alinhadas (identificados por A a D), juntamente com suas características. Com base nesses dados, classifique os quatro compósitos em ordem decrescente de resistência na direção longitudinal, justificando sua classificação.

Compósito	Tipo de Fibra	Fração Volumétrica das Fibras	Resistência das Fibras (MPa)	Comprimento Médio das Fibras (mm)	Comprimento Crítico (mm)
A	Vidro	0,20	$3,5 \times 10^3$	8	0,70
B	Vidro	0,35	$3,5 \times 10^3$	12	0,75
C	Carbono	0,40	$5,5 \times 10^3$	8	0,40
D	Carbono	0,30	$5,5 \times 10^3$	8	0,50

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Compósitos com Fibras Descontínuas e Alinhadas

Embora a eficiência de reforço seja menor para as fibras descontínuas do que para as fibras contínuas, os compósitos com fibras descontínuas e alinhadas (Figura 16.8b) estão se tornando cada vez mais importantes comercialmente. As fibras de vidro picadas são mais largamente usadas; entretanto, fibras descontínuas de carbono e aramida também são empregadas. Esses compósitos com fibras curtas podem ser produzidos tendo módulos de elasticidade e limites de resistência à tração que se aproximam, respectivamente, de 90% e 50% dos seus análogos com fibras contínuas.

Para um compósito com fibras descontínuas e alinhadas com uma distribuição uniforme das fibras e para o qual $l > l_c$, a resistência longitudinal (σ_{cl}^*) é dada pela relação

Para um compósito reforçado com fibras descontínuas ($l > l_c$) e alinhadas, a resistência longitudinal em tração

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_f^* V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m'(1 - V_f) \quad (16.18)$$

em que σ_f^* e σ_m' representam, respectivamente, a resistência à ruptura da fibra e a tensão na matriz quando o compósito falha (Figura 16.9a).

Se o comprimento da fibra for menor que o comprimento crítico ($l < l_c$), então a resistência longitudinal do compósito (σ_{cd}^*) é dada por

$$\sigma_{cd}^* = \frac{l\tau_c}{d} V_f + \sigma_m'(1 - V_f) \quad (16.19)$$

em que d é o diâmetro da fibra e τ_c é o menor valor entre a resistência da ligação fibra-matriz e o limite de escoamento em cisalhamento da matriz.

Compósitos com Fibras Descontínuas e Orientadas Aleatoriamente

Normalmente, quando a orientação da fibra é aleatória, são usadas fibras curtas e descontínuas; um reforço desse tipo está mostrado esquematicamente na Figura 16.8c. Sob essas circunstâncias, pode ser utilizada uma expressão da *regra das misturas* para o módulo de elasticidade similar à Equação 16.10a, como a seguir:

$$E_{cd} = KE_fV_f + E_mV_m \quad (16.20)$$

Nessa expressão, K é um parâmetro de eficiência da fibra que depende de V_f e da razão E_f/E_m . Sua magnitude será menor que a unidade, ficando geralmente na faixa entre 0,1 e 0,6. Dessa forma, para um reforço de fibras aleatórias (da mesma forma como ocorre para as fibras orientadas), o módulo aumenta com o aumento da fração volumétrica da fibra. A Tabela 16.2, que fornece algumas propriedades mecânicas de policarbonatos sem reforço e reforçados com fibras de vidro descontínuas e orientadas aleatoriamente, sugere a magnitude do reforço que pode ser obtido.

Para resumir, então, os compósitos com fibras alinhadas são inerentemente anisotrópicos, de tal modo que a resistência e o reforço máximos são obtidos ao longo da direção do alinhamento (longitudinal). Na direção transversal, o reforço por causa das fibras é praticamente inexistente: a fratura ocorre geralmente sob níveis de tensões de tração relativamente baixos. Para outras orientações da tensão, a resistência do compósito fica entre esses dois extremos. A eficiência do reforço por causa das fibras para várias situações está apresentada na Tabela 16.3; essa eficiência é tomada como igual à unidade para um compósito com fibras orientadas na direção do alinhamento e igual a zero na direção perpendicular ao alinhamento.

Quando são impostas tensões multidirecionais em um único plano, frequentemente são usadas camadas com fibras alinhadas em orientações particulares e unidas umas sobre as outras. Esses materiais são denominados *compósitos laminados*, e serão discutidos na Seção 16.14.

As aplicações que envolvem tensões totalmente multidirecionais normalmente utilizam fibras descontínuas, orientadas aleatoriamente na matriz. A Tabela 16.3 mostra que a eficiência desse reforço é de apenas um quinto da eficiência na direção longitudinal de um compósito com fibras alinhadas; entretanto, as características mecânicas são isotrópicas.

Tabela 16.2

Propriedades de
Policarbonatos sem
Reforço e Reforçados
com Fibras de
Vidro Orientadas
Aleatoriamente

Propriedade	Não Reforçada	Valores para uma Dada Quantidade de Reforço (%v)		
		20	30	40
Massa específica	1,19–1,22	1,35	1,43	1,52
Limite de resistência à tração [MPa (ksi)]	59–62 (8,5–9,0)	110 (16)	131 (19)	159 (23)
Módulo de elasticidade [GPa (10 ⁶ psi)]	2,24–2,345 (0,325–0,340)	5,93 (0,86)	8,62 (1,25)	11,6 (1,68)
Alongamento (%)	90–115	4–6	3–5	3–5
Resistência ao impacto, Izod com entalhe (lb _f /in)	12–16	2,0	2,0	2,5

Fonte: Adaptado de Materials Engineering's *Materials Selector*, copyright © Penton/IPC.

Para um compósito reforçado com fibras descontínuas ($l < l_c$) e alinhadas, a resistência longitudinal em tração

Para um compósito reforçado com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente, o módulo de elasticidade

Tabela 16.3

Eficiência do Reforço de Compósitos Reforçados com Fibras para Diferentes Orientações das Fibras e em Várias Direções de Aplicação da Tensão

Orientação da Fibra	Direção da Tensão	Eficiência do Reforço
Todas as fibras paralelas	Paralela às fibras	1
	Perpendicular às fibras	0
Fibras distribuídas aleatória e uniformemente em um plano específico	Qualquer direção no plano das fibras	$\frac{3}{8}$
Fibras distribuídas aleatória e uniformemente nas três dimensões no espaço	Qualquer direção	$\frac{1}{5}$

Fonte: H. Krenchel, *Fibre Reinforcement*, Copenhagen: Akademisk Forlag, 1964 [33].

A consideração em relação à orientação e ao comprimento da fibra para um compósito específico dependerá do nível e da natureza da tensão aplicada, assim como dos custos de fabricação. As taxas de produção para os compósitos com fibras curtas (tanto alinhadas quanto com orientação aleatória) são altas, e formas complexas podem ser produzidas, as quais não são possíveis com o reforço com fibras contínuas. Além disso, os custos de fabricação são consideravelmente menores do que para as fibras contínuas e alinhadas; as técnicas de fabricação aplicadas aos materiais compósitos com fibras curtas incluem as moldagens por compressão, injeção, e a extrusão, descritas para os polímeros não reforçados na Seção 15.22.



Verificação de Conceitos 16.3 Cite uma característica desejável e uma característica menos desejável para os compósitos reforçados com fibras (1) descontínuas e orientadas e (2) descontínuas e com orientação aleatória.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

16.6 A FASE FIBRA

Uma característica importante da maioria dos materiais, especialmente dos frágeis, é que uma fibra com pequeno diâmetro é muito mais resistente do que o material volumétrico. Como foi discutido na Seção 12.8, a probabilidade da presença de um defeito superficial crítico, capaz de levar à fratura, diminui com a redução do volume da amostra, e essa característica é aproveitada nos compósitos reforçados com fibras. Além disso, os materiais usados como fibras de reforço apresentam altos limites de resistência à tração.

whisker

Com base no diâmetro e na natureza, as fibras são agrupadas em três classificações diferentes: *whiskers*, *fibras* e *arames*. **Whiskers** são monocristais muito finos com razões comprimento-diâmetro extremamente grandes. Como consequência de suas pequenas dimensões, eles apresentam alto grau de perfeição cristalina e são virtualmente livres de defeitos, o que lhes confere uma resistência excepcionalmente elevada, e estão entre os materiais mais resistentes conhecidos. Apesar da alta resistência, os *whiskers* não são muito utilizados como meio de reforço, pois são extremamente caros. Além disso, é difícil e frequentemente impraticável incorporar *whiskers* em uma matriz. Os materiais de *whiskers* incluem grafite, carbetto de silício, nitreto de silício e óxido de alumínio; algumas características mecânicas desses materiais estão apresentadas na Tabela 16.4.

fibra

Os materiais classificados como **fibras** podem ser policristalinos ou amorfos, e possuem diâmetros pequenos; os materiais fibrosos são geralmente polímeros ou cerâmicas (por exemplo, aramidas poliméricas, vidro, carbono, boro, óxido de alumínio e carbetto de silício). A Tabela 16.4 também apresenta alguns dados para alguns materiais usados na forma de fibras.

Os arames finos têm diâmetros relativamente grandes; materiais típicos incluem aço, molibdênio e tungstênio. Os arames são utilizados como um reforço radial de aço nos pneus de automóveis, nas carcaças de foguetes fabricados por enrolamento filamentar e em mangueiras de alta pressão enroladas com arame.

Tabela 16.4 Características de Vários Materiais Fibrosos Usados como Reforço

<i>Material</i>	<i>Massa Específica</i>	<i>Limite de Resistência à Tração [GPa (10⁶ psi)]</i>	<i>Resistência Específica (GPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade [GPa (10⁶ psi)]</i>	<i>Módulo Específico (GPa)</i>
Whiskers					
Grafite	2,2	20 (3)	9,1	700 (100)	318
Nitreto de silício	3,2	5–7 (0,75–1,0)	1,56–2,2	350–380 (50–55)	109–118
Óxido de alumínio	4,0	10–20 (1–3)	2,5–5,0	700–1500 (100–220)	175–375
Carbeto de silício	3,2	20 (3)	6,25	480 (70)	150
Fibras					
Óxido de alumínio	3,95	1,38 (0,2)	0,35	379 (55)	96
Aramida (Kevlar 49)	1,44	3,6–4,1 (0,525–0,600)	2,5–2,85	131 (19)	91
Carbono ^a	1,78–2,15	1,5–4,8 (0,22–0,70)	0,70–2,70	228–724 (32–100)	106–407
Vidro-E	2,58	3,45 (0,5)	1,34	72,5 (10,5)	28,1
Boro	2,57	3,6 (0,52)	1,40	400 (60)	156
Carbeto de silício	3,0	3,9 (0,57)	1,30	400 (60)	133
UHMWPE (Spectra 900)	0,97	2,6 (0,38)	2,68	117 (17)	121
Arames Metálicos					
Aço de alta resistência	7,9	2,39 (0,35)	0,30	210 (30)	26,6
Molibdênio	10,2	2,2 (0,32)	0,22	324 (47)	31,8
Tungstênio	19,3	2,89 (0,42)	0,15	407 (59)	21,1

^aComo explicado na Seção 13.8, uma vez que essas fibras são compostas tanto pela forma gráfica quanto pela forma turbostrática do carbono, o termo *carbono*, em vez de *grafita*, é usado para identificar essas fibras.

16.7 A FASE MATRIZ

A *fase matriz* dos compósitos fibrosos pode ser um metal, um polímero ou um cerâmico. Em geral, os metais e polímeros são empregados como matrizes, pois alguma ductilidade é desejável; nos compósitos com matriz cerâmica (Seção 16.10), o componente de reforço é adicionado para melhorar a tenacidade à fratura. A discussão nesta seção terá como foco as matrizes poliméricas e metálicas.

Nos compósitos reforçados com fibras, a fase matriz tem várias funções. Em primeiro lugar, ela liga as fibras umas às outras e atua como o meio pelo qual uma tensão externa aplicada transmitida e distribuída às fibras; apenas uma proporção muito pequena de uma carga aplicada é suportada pela fase matriz. Além disso, o material da matriz deve ser dúctil. Ainda, o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior que o da matriz. A segunda função da matriz é proteger as fibras individuais contra danos superficiais decorrentes de abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir defeitos superficiais capazes de produzir trincas, que podem levar à falha sob baixos níveis de tensão de tração. Finalmente, a matriz separa as fibras umas das outras e, em virtude de sua relativa maciez e plasticidade, previne a propagação de trincas frágeis

de uma fibra para outra, o que poderia resultar em uma falha catastrófica; em outras palavras, a fase matriz serve como uma barreira à propagação de trincas. Embora algumas fibras individuais falhem, a fratura total do compósito não ocorrerá até que um grande número de fibras adjacentes falhem e formem um aglomerado com dimensões críticas.

É essencial que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam grandes, para minimizar o arrancamento (*pullout*) das fibras. De fato, a resistência da ligação é uma consideração importante na seleção da combinação matriz-fibra. A resistência máxima do compósito depende consideravelmente da magnitude dessa ligação; uma ligação adequada é essencial para maximizar a transmissão da tensão de uma matriz de baixa resistência para as fibras resistentes.

16.8 COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA

compósito com matriz polimérica

Os **compósitos com matriz polimérica** (PMC — *polymer-matrix composites*) consistem em uma resina polimérica² como a fase matriz, e em fibras como o meio de reforço. Esses materiais são usados na maior diversidade de aplicações dos compósitos, assim como em maior quantidade, como consequência de suas propriedades à temperatura ambiente, da facilidade de fabricação e do seu custo. Nesta seção, as várias classificações dos PMCs são discutidas de acordo com o tipo do reforço (ou seja, vidro, carbono e aramida), juntamente com suas aplicações e as várias resinas poliméricas que são empregadas.

Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Vidro (GFRP — *Glass Fiber-Reinforced Polymer*)

A expressão *fiberglass* ou fabricado em fibra identifica um compósito que consiste em fibras de vidro, contínuas ou descontínuas, contidas em uma matriz polimérica; esse tipo de compósito é produzido em grande quantidade. A composição do vidro mais comumente estirado na forma de fibras (algumas vezes chamado de Vidro-E) está apresentada na Tabela 13.1; os diâmetros das fibras variam normalmente entre 3 e 20 μm . O vidro é popular como um material de reforço na forma de fibra, por várias razões:

1. Ele é estirado com facilidade em fibras de alta resistência a partir do seu estado fundido.
2. Ele é um material facilmente disponível e pode ser fabricado economicamente em um plástico reforçado com vidro, usando uma ampla variedade de técnicas de fabricação de compósitos.
3. Como uma fibra, ele é relativamente resistente e, quando incorporado em uma matriz de plástico, produz um compósito com resistência específica muito alta.
4. Quando associado a diferentes plásticos, ele possui uma inércia química que torna o compósito útil em diversos ambientes corrosivos.

As características superficiais das fibras de vidro são extremamente importantes, pois mesmo diminutos defeitos superficiais podem afetar negativamente as propriedades de tração, como foi discutido na Seção 12.8. Os defeitos superficiais são introduzidos, com facilidade, pelo atrito ou abrasão da superfície com outro material duro. Além disso, as superfícies de vidro que tenham sido expostas à atmosfera normal, mesmo que somente por curto período de tempo, apresentam geralmente uma camada superficial enfraquecida que interfere na ligação com a matriz. As fibras recém-estiradas são comumente revestidas, durante o estiramento, com uma *cobertura*, ou seja, uma fina camada de uma substância que protege a superfície da fibra contra danos e interações indesejáveis com o ambiente. Normalmente, essa cobertura é removida antes da fabricação do compósito, sendo substituída por um *agente de acoplamento* ou de acabamento, que produz uma ligação química entre a fibra e a matriz.

Existem várias limitações para esse grupo de materiais. Apesar de apresentarem resistências elevadas, eles não exibem a rigidez necessária para algumas aplicações (por exemplo, como elementos estruturais para aviões e pontes). A maioria dos materiais de *fiberglass* está limitada a temperaturas de serviço abaixo de 200°C (400°F); em temperaturas mais altas, a maioria dos polímeros começa a escoar ou deteriorar. As temperaturas de serviço podem ser estendidas até aproximadamente 300°C (575°F) pelo uso de sílica fundida de alta pureza para as fibras e polímeros de alta temperatura, tais como as resinas poli-imidas.

Muitas das aplicações em fibras de vidro são familiares: carrocerias de automóveis e cascos de barcos, tubulações de plástico, recipientes para armazenamento e pisos industriais. As indústrias

²O termo *resina* é usado nesse contexto para identificar um plástico com alto peso molecular.

de transporte estão utilizando quantidade cada vez maior de plásticos reforçados com fibras de vidro, em um esforço para reduzir o peso dos veículos e aumentar a eficiência dos combustíveis. Uma gama de novas aplicações existem ou estão atualmente sob investigação pela indústria automotiva.

Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Carbono (CFRP – Carbon Fiber-Reinforced Polymer)

O carbono é uma fibra de alto desempenho, sendo o reforço mais comumente utilizado em compósitos avançados com matriz polimérica (ou seja, que não são *fiberglass*). As razões para tal são as seguintes:

1. As fibras de carbono têm elevado módulo específico e elevada resistência específica.
2. Elas retêm seus elevados módulos e resistências à tração, mesmo sob temperaturas elevadas; a oxidação em altas temperaturas, no entanto, pode ser um problema.
3. À temperatura ambiente, as fibras de carbono não são afetadas pela umidade ou por uma grande variedade de solventes, ácidos e bases.
4. Essas fibras exibem uma diversidade de características físicas e mecânicas; isso permite que os compósitos que incorporam essas fibras tenham propriedades de engenharia projetadas.
5. Foram desenvolvidos processos de fabricação para as fibras e para os compósitos que são relativamente baratos e de boa relação custo-benefício.

Uma representação esquemática de uma fibra de carbono típica está mostrada na Figura 13.5, em que se observa que a fibra é composta tanto por estruturas gráficas (ordenadas), quanto turbostráticas (desordenadas).

As técnicas de fabricação para a produção de fibras de carbono são relativamente complexas e não serão discutidas. No entanto, três materiais orgânicos precursores diferentes são usados: raiom, poliácridonitrila (PAN), e piche. A técnica de processamento varia de acordo com o precursor, da mesma forma como variam as características da fibra resultante.

Um sistema de classificação para as fibras de carbono é baseado no seu módulo de tração; utilizando esse critério, as quatro classes de módulos são padrão, intermediário, alto e ultra-alto. Os diâmetros das fibras variam normalmente entre 4 e 10 μm ; estão disponíveis tanto formas contínuas quanto formas picadas. Além disso, as fibras de carbono são normalmente revestidas com uma cobertura protetora de epóxi, a qual também melhora a adesão com a matriz polimérica.

Atualmente, os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono estão sendo empregados extensivamente em equipamentos esportivos e de recreação (varas de pescar, tacos de golfe), em carcaças de motores a jato fabricadas por enrolamento filamentar, em vasos de pressão e em componentes estruturais de aeronaves — tanto militares quanto comerciais, com asas fixas e em helicópteros (por exemplo, como componentes da asa, da fuselagem, dos estabilizadores e das empenagens).

Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Aramida

As fibras de aramida são materiais de alta resistência e alto módulo que foram introduzidos no início da década de 1970. Essas fibras são especialmente desejáveis por causa de suas excepcionais relações resistência-peso, superiores às dos metais. Quimicamente, esse grupo de materiais é conhecido como poli(parafenileno tereftalamida). Existe uma variedade de aramidas; os nomes comerciais para duas das mais comuns são Kevlar e Nomex. Para a primeira, existem várias classes (Kevlar 29, 49 e 149) que apresentam diferentes comportamentos mecânicos. Durante a síntese, as moléculas rígidas são alinhadas na direção do eixo das fibras, como domínios de cristais líquidos (Seção 15.19); a unidade de repetição e o modo de alinhamento da cadeia estão representados na Figura 16.10. Mecanicamente, essas fibras têm módulos e limites de resistência à tração longitudinais (Tabela 16.4) que são maiores que os de outros materiais poliméricos fibrosos; no entanto, elas são relativamente pouco resistentes em compressão. Além disso, esse material é conhecido por sua tenacidade, resistência ao impacto, e resistência à fluência e à falha por fadiga. Embora as aramidas sejam termoplásticos, elas são, todavia, resistentes à combustão e estáveis até temperaturas relativamente elevadas; a faixa de temperaturas na qual as aramidas mantêm suas elevadas propriedades mecânicas está entre -200°C e 200°C (-330°F e 390°F). Quimicamente, elas são suscetíveis à degradação por ácidos e bases fortes, mas são relativamente inertes em outros solventes e agentes químicos.

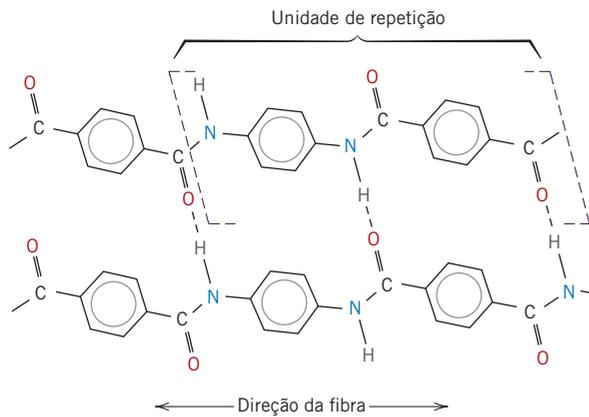


Figura 16.10 Representação esquemática da unidade de repetição e das estruturas das cadeias para as fibras aramidas (Kevlar). O alinhamento das cadeias com a direção das fibras e as ligações de hidrogênio que se formam entre cadeias adjacentes também estão mostrados. [De F. R. Jones (Editor), *Handbook of Polymer-Fibre Composites*. Copyright © 1994, por Addison-Wesley Longman. Reimpresso com permissão.]

As fibras de aramida são utilizadas mais frequentemente em compósitos de matrizes poliméricas; materiais comuns para as matrizes são os epóxis e os poliésteres. Uma vez que as fibras são relativamente flexíveis e um tanto dúcteis, elas podem ser processadas usando as operações têxteis mais comuns. As aplicações típicas desses compósitos com aramidas são em produtos balísticos (coletes e blindagens balísticas), artigos esportivos, pneus, cordas, carcaças de mísseis, e vasos de pressão, e como um substituto para o amianto em freios automotivos e em revestimentos de embreagens e gaxetas.

As propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras contínuas e alinhadas, de vidro, carbono e aramidas estão apresentadas na Tabela 16.5. Dessa forma, é possível comparar as características mecânicas desses três materiais, tanto para a direção longitudinal quanto para a transversal.

Outras Fibras Empregadas como Reforço

O vidro, o carbono e as aramidas são os reforços fibrosos mais comumente incorporados em matrizes poliméricas. Outros materiais fibrosos usados com menor frequência são boro, carbetto de silício e óxido de alumínio; os módulos de tração, limites de resistência à tração, resistências específicas e módulos específicos desses materiais quando na forma de fibras estão incluídos na Tabela 16.4. Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de boro têm sido utilizados em componentes de aeronaves militares, nas pás de rotores de helicópteros e em alguns artigos esportivos. As fibras de carbetto de silício e óxido de alumínio são empregadas em raquetes de tênis, placas de circuitos, blindagens militares e cones de foguetes.

Matrizes Poliméricas

Os papéis desempenhados pela matriz polimérica estão resumidos na Seção 16.7. Além disso, com frequência é a matriz que determina a temperatura máxima de serviço, uma vez que ela normalmente amolece, funde ou degrada em uma temperatura muito mais baixa que o reforço fibroso.

Tabela 16.5

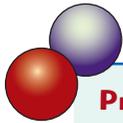
Propriedades nas Direções Longitudinal e Transversal de Compósitos de Matriz Epóxi Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Vidro, Carbono e Aramidas^a

Propriedade	Vidro (Vidro-E)	Carbono (Alta Resistência)	Aramida (Kevlar 49)
Massa específica	2,1	1,6	1,4
Módulo de tração			
Longitudinal [GPa (10 ⁶ psi)]	45 (6,5)	145 (21)	76 (11)
Transversal [GPa (10 ⁶ psi)]	12 (1,8)	10 (1,5)	5,5 (0,8)
Limite de resistência à tração			
Longitudinal [MPa (ksi)]	1020 (150)	1240 (180)	1380 (200)
Transversal [MPa (ksi)]	40 (5,8)	41 (6)	30 (4,3)
Deformação no limite de resistência à tração			
Longitudinal	2,3	0,9	1,8
Transversal	0,4	0,4	0,5

^aEm todos os casos, a fração volumétrica da fibra é de 0,60.

Fonte: Adaptado de R. F. Floral e S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de aula, 1989.

As resinas poliméricas mais amplamente utilizadas e mais baratas são os poliésteres e os ésteres vinílicos.³ Essas matrizes são usadas principalmente em compósitos reforçados com fibras de vidro. Um grande número de formulações de resinas proporciona uma ampla variedade de propriedades para esses polímeros. Os epóxis são mais caros e, além de aplicações comerciais, também são empregados extensivamente em PMCs para aplicações aeroespaciais; eles apresentam melhores propriedades mecânicas e maior resistência à umidade do que as resinas poliésteres e vinílicas. Para aplicações em temperaturas elevadas, são usadas resinas poliimidas; seu limite superior de temperatura para utilização contínua é de aproximadamente 230°C (450°F). Finalmente, as resinas termoplásticas para altas temperaturas oferecem o potencial de serem usadas em futuras aplicações aeroespaciais; tais materiais incluem a poli(éter-éter-cetona) (PEEK — *polyetheretherketone*), o poli(sulfeto de fenileno) [PPS — *poly(phenylene sulfide)*] e a poli(éter-imida) (PEI — *polyetherimide*).



EXEMPLO DE PROJETO 16.1

Projeto de um Eixo Compósito Tubular

Um eixo compósito tubular deve ser projetado com um diâmetro externo de 70 mm (2,75 in), um diâmetro interno de 50 mm (1,97 in) e um comprimento de 1,0 m (39,4 in), conforme representado esquematicamente na Figura 16.11. A característica mecânica de importância fundamental é a rigidez à flexão em termos do módulo de elasticidade longitudinal; a resistência mecânica e a resistência à fadiga não são parâmetros significativos para essa aplicação quando são empregados compósitos filamentosos. A rigidez deve ser especificada como a deflexão máxima admissível em flexão; quando o eixo é submetido a uma flexão em três pontos, como mostrado na Figura 12.30 (ou seja, com pontos de apoio em ambas as extremidades do tubo e aplicação de carga no ponto longitudinal central), uma carga de 1000 N (225 lb_f) deve produzir uma deflexão elástica não superior a 0,35 mm (0,014 in) na posição do ponto central.

Serão usadas fibras contínuas orientadas paralelamente ao eixo do tubo; as possíveis fibras são as de vidro e de carbono nas suas classes de módulos, que são padrão, intermediário e alto. O material da matriz deve ser uma resina epóxi, e a fração volumétrica máxima permitida para a fibra deve ser de 0,60.

Esse problema de projeto requer que façamos o seguinte:

- (a) Decidir quais das quatro fibras, quando inseridas na matriz epóxi, atendem aos critérios estipulados.
- (b) Entre essas possibilidades, selecionar aquela fibra que produzirá o material compósito de menor custo (supondo que os custos de fabricação são os mesmos para todas as fibras).

Os dados para o módulo de elasticidade, a massa específica e o custo para as fibras e a matriz estão apresentados na Tabela 16.6.

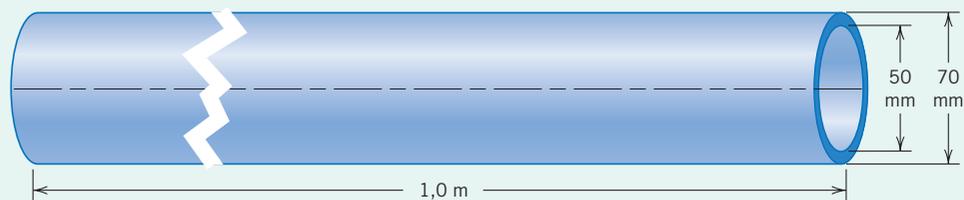


Figura 16.11 Representação esquemática de um eixo compósito tubular, objeto do Exemplo de Projeto 16.1.

³A estrutura química e as propriedades típicas de alguns dos materiais empregados como matriz discutidas nesta seção estão incluídas nos Apêndices B, D, e E.

Tabela 16.6 Dados para o Módulo de Elasticidade, Massa Específica e Custo para Fibras de Vidro, Várias Fibras de Carbono e para a Resina Epóxi

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Massa Específica (g/cm ³)	Custo (\$US/kg)
Fibras de vidro	72,5	2,58	2,10
Fibras de carbono (módulo-padrão)	230	1,80	60,00
Fibras de carbono (módulo intermediário)	285	1,80	95,00
Fibras de carbono (módulo alto)	400	1,80	250,00
Resina epóxi	2,4	1,14	6,00

Solução

- (a) Em primeiro lugar, torna-se necessário determinar o módulo de elasticidade longitudinal exigido para esse material compósito consistente com os critérios estipulados. Esse cálculo requer o uso da expressão para a deflexão na flexão em três pontos

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI} \quad (16.21)$$

em que Δy é a deflexão no ponto central, F é a força aplicada, L é a distância de separação entre os pontos de apoio, E é o módulo de elasticidade e I é o momento de inércia da seção transversal. Para um tubo com diâmetros interno e externo, d_i e d_e , respectivamente,

$$I = \frac{\pi}{64}(d_e^4 - d_i^4) \quad (16.22)$$

e

$$E = \frac{4FL^3}{3\pi \Delta y (d_e^4 - d_i^4)} \quad (16.23)$$

Para esse projeto de eixo,

$$\begin{aligned} F &= 1000 \text{ N} \\ L &= 1,0 \text{ m} \\ \Delta y &= 0,35 \text{ mm} \\ d_e &= 70 \text{ mm} \\ d_i &= 50 \text{ mm} \end{aligned}$$

Dessa forma, o módulo de elasticidade longitudinal exigido para esse eixo é de

$$\begin{aligned} E &= \frac{4(1000 \text{ N})(1,0 \text{ m})^3}{3\pi(0,35 \times 10^{-3} \text{ m})[(70 \times 10^{-3} \text{ m})^4 - (50 \times 10^{-3} \text{ m})^4]} \\ &= 69,3 \text{ GPa} \quad (9,9 \times 10^6 \text{ psi}) \end{aligned}$$

A próxima etapa consiste em determinar as frações volumétricas da fibra e da matriz para cada uma das quatro fibras candidatas. Isso é possível usando a expressão da regra das misturas, Equação 16.10b:

$$E_{ec} = E_m V_m + E_f V_f = E_m(1 - V_f) + E_f V_f$$

Na Tabela 16.7 estão listados os valores de V_m e V_f exigidos para $E_{ec} = 69,3$ GPa; a Equação 16.10b e os dados para os módulos na Tabela 16.6 foram usados nesses cálculos. Apenas os três tipos de fibras de carbono são candidatas possíveis, uma vez que seus valores de V_f são menores que 0,6.

Tabela 16.7 Frações Volumétricas das Fibras e da Matriz para a Fibra de Vidro e Três Tipos de Fibras de Carbono Conforme Exigido para Obter um Compósito com Módulo de 69,3 GPa

Tipo de Fibra	V_f	V_m
Vidro	0,954	0,046
Carbono (módulo-padrão)	0,293	0,707
Carbono (módulo intermediário)	0,237	0,763
Carbono (módulo alto)	0,168	0,832

(b) Nesse ponto, torna-se necessário determinar os volumes das fibras e da matriz para cada um dos três tipos de fibras de carbono. O volume total do tubo V_c em centímetros cúbicos é de

$$\begin{aligned}
 V_c &= \frac{\pi L}{4} (d_e^2 - d_i^2) & (16.24) \\
 &= \frac{\pi(100 \text{ cm})}{4} [(7,0 \text{ cm})^2 - (5,0 \text{ cm})^2] \\
 &= 1885 \text{ cm}^3 (114 \text{ in}^3)
 \end{aligned}$$

Dessa forma, os volumes de fibra e de matriz resultam dos produtos entre esse valor e os valores de V_f e V_m listados na Tabela 16.7. Esses valores de volume estão apresentados na Tabela 16.8 e foram convertidos em massa usando as massas específicas (Tabela 16.6), e finalmente convertidos nos custos dos materiais, a partir dos dados de custo por unidade de massa (também fornecidos na Tabela 16.6).

Como pode ser observado na Tabela 16.8, o material selecionado (ou seja, o de menor custo) é o compósito com fibras de carbono de módulo-padrão; o custo relativamente baixo por unidade de massa dessa fibra compensa seu módulo de elasticidade relativamente baixo e a alta fração volumétrica necessária.

Tabela 16.8 Volumes, Massas e Custos para as Fibras e Matriz, e o Custo Total do Material para Três Compósitos com Matriz Epóxi e Fibras de Carbono

Tipo de Fibra	Volume da Fibra (cm ³)	Massa da Fibra (kg)	Custo da Fibra (US\$)	Volume da Matriz (cm ³)	Massa da Matriz (kg)	Custo da Matriz (US\$)	Custo Total (US\$)
Carbono (módulo-padrão)	552	0,994	59,60	1333	1.520	9,10	68,70
Carbono (módulo intermediário)	447	0,805	76,50	1438	1.639	9,80	86,30
Carbono (módulo alto)	317	0,571	142,80	1568	1.788	10,70	153,50

16.9 COMPÓSITOS COM MATRIZ METÁLICA

compósito com matriz metálica

Como o nome indica, nos **compósitos com matriz metálica** (MMC — *metal-matrix composites*), a matriz é um metal dúctil. Esses materiais podem ser usados em temperaturas de serviço mais elevadas que seus respectivos metais de base; além disso, o reforço pode melhorar a rigidez específica, a resistência específica, a resistência à abrasão, a resistência à fluência, a condutividade térmica e a estabilidade dimensional. Algumas das vantagens desses materiais em relação aos compósitos com matriz polimérica incluem temperaturas de operação mais elevadas, não serem inflamáveis, e maior resistência à degradação por fluidos orgânicos. Os compósitos com matriz metálica são muito mais caros que os PMCs e, portanto, o emprego dos MMCs é restrito.

Tabela 16.9 Propriedades de Diversos Compósitos com Matriz Metálica Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas

Fibra	Matriz	Teor de Fibras (%v)	Massa Específica (g/cm ³)	Módulo de Elasticidade Longitudinal (GPa)	Limite de Resistência à Tração Longitudinal (MPa)
Carbono	6061 Al	41	2,44	320	620
Boro	6061 Al	48	—	207	1515
SiC	6061 Al	50	2,93	230	1480
Alumina	380,0 Al	24	—	120	340
Carbono	AZ31 Mg	38	1,83	300	510
Borsic	Ti	45	3,68	220	1270

Fonte: Adaptado de J. W. Weeton, D. M. Peters e K. L. Thomas, *Engineers' Guide to Composite Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

As superligas, assim como as ligas de alumínio, magnésio, titânio e cobre, são empregadas como materiais da matriz. O reforço pode ser na forma de particulados, de fibras tanto contínuas quanto descontínuas, e de *whiskers*; as concentrações variam normalmente entre 10 e 60 %vol. As fibras contínuas incluem as de carbono, carbetto de silício, boro, óxido de alumínio e metais refratários. Por outro lado, os reforços descontínuos consistem principalmente em *whiskers* de carbetto de silício, fibras picadas de óxido de alumínio e de carbono, e particulados de carbetto de silício e óxido de alumínio. De certo modo, os cermetos (Seção 16.2) enquadram-se nessa classificação de MMC. A Tabela 16.9 apresenta as propriedades de diversos compósitos com matriz metálica comuns reforçados com fibras contínuas e alinhadas.

Algumas combinações reforço-matriz são altamente reativas em temperaturas elevadas. Consequentemente, a degradação do compósito pode ser causada pelo processamento em altas temperaturas ou pela exposição do MMC a temperaturas elevadas durante o serviço. Esse problema é resolvido, em geral, pela aplicação de um revestimento superficial protetor no reforço ou pela modificação da composição da liga que forma a matriz.

Normalmente, o processamento dos MMCs envolve pelo menos duas etapas: consolidação ou síntese (ou seja, a introdução do reforço na matriz), seguida por uma operação de conformação. Diversas técnicas de consolidação estão disponíveis, algumas das quais são relativamente sofisticadas; os MMCs com fibras descontínuas são suscetíveis à conformação por meio de operações-padrão de conformação de metais (por exemplo, forjamento, extrusão, laminação).

Recentemente, fabricantes de automóveis começaram a usar MMCs em seus produtos. Por exemplo, foram introduzidos alguns componentes de motores que consistem em uma matriz em liga de alumínio reforçada com fibras de carbono e de óxido de alumínio; esse MMC é leve e resiste ao desgaste e à distorção térmica. Os compósitos com matriz metálica também são empregados em eixos propulsores (que têm maior velocidade de rotação e níveis reduzidos de ruídos por vibração), em barras estabilizadoras extrudadas e em componentes forjados da suspensão e da transmissão.

A indústria aeroespacial também emprega MMCs na forma de compósitos avançados com matriz metálica em liga de alumínio. Esses materiais possuem baixa massa específica, e é possível controlar suas propriedades (como as propriedades mecânicas e térmicas). Fibras contínuas de grafita são usadas como o reforço para a lança da antena no telescópio espacial Hubble; essa lança estabiliza a posição da antena durante manobras espaciais. Além disso, os satélites de GPS (*Global Positioning System* — Sistema de Posicionamento Global) utilizam MMCs de carbetto de silício-alumínio e de grafita-alumínio para o empacotamento eletrônico e os sistemas de gerenciamento térmico. Esses MMCs possuem condutividade térmica elevada, e é possível compatibilizar seus coeficientes de expansão com aqueles de outros materiais eletrônicos nos componentes do GPS.

As propriedades de fluência e de ruptura em altas temperaturas de algumas superligas (ligas à base de Ni e Co) podem ser melhoradas pelo reforço com fibras, usando metais refratários, tais como o tungstênio. Também são mantidas as excelentes resistências ao impacto e à oxidação em temperaturas elevadas. Os projetos que incorporam esses compósitos permitem temperaturas de operação mais elevadas e melhor eficiência para os motores de turbina.

16.10 COMPÓSITOS COM MATRIZ CERÂMICA

Como foi discutido nos Capítulos 12 e 13, os materiais cerâmicos são inerentemente resistentes à oxidação e à deterioração em temperaturas elevadas; se não fosse pela predisposição desses materiais à fratura frágil, alguns deles seriam candidatos ideais para o uso em aplicações a altas temperaturas e sob

**compósito com
matriz cerâmica**

tensões severas, especificamente em componentes de motores de automóveis e de turbinas a gás de aeronaves. Os valores de tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos são baixos, ficando tipicamente entre 1 e 5 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (0,9 e 4,5 $\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$); veja a Tabela 8.1 e a Tabela B.5 no Apêndice B. Em contraste, os valores de K_{Ic} para a maioria dos metais são muito maiores [de 15 a mais de 150 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (de 14 a mais de 140 $\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$)].

A tenacidade à fratura das cerâmicas vem sendo melhorada de forma significativa pelo desenvolvimento de uma nova geração de **compósitos com matriz cerâmica** (CMC — *ceramic-matrix composites*): particulados, fibras ou *whiskers* de um material cerâmico incorporados em uma matriz de outro material cerâmico. Os compósitos com matriz cerâmica elevaram a tenacidade à fratura até entre aproximadamente 6 e 20 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (5,5 e 18 $\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$).

Essencialmente, essa melhoria nas propriedades à fratura resulta das interações entre as trincas que avançam e as partículas da fase dispersa. A iniciação da trinca ocorre normalmente na fase matriz, enquanto a propagação da trinca é impedida ou retardada pelas partículas, fibras ou *whiskers*. Diversas técnicas são usadas para retardar a propagação das trincas, que serão discutidas a seguir.

Uma técnica para o aumento da tenacidade particularmente interessante emprega uma transformação de fases para bloquear a propagação das trincas, sendo apropriadamente denominada *aumento da tenacidade por transformação*. Pequenas partículas de zircônia parcialmente estabilizada (Seção 12.7) são dispersas no interior da matriz, frequentemente de Al_2O_3 ou da própria ZrO_2 . Tipicamente, CaO , MgO , Y_2O_3 e CeO são usados como estabilizadores. A estabilização parcial permite a manutenção da fase tetragonal metaestável em condições ambientes, em vez da fase monoclinica estável; essas duas fases se encontram destacadas no diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-CaZrO}_3$, na Figura 12.24. O campo de tensões na frente de uma trinca que está se propagando faz com que essas partículas tetragonais mantidas metaestavelmente sofram transformação para a fase monoclinica estável. Acompanhando essa transformação, há um ligeiro aumento no volume das partículas, e o resultado global é que são geradas tensões de compressão sobre as superfícies da trinca nas regiões próximas à sua extremidade, as quais tendem a manter a trinca fechada, parando, dessa forma, seu crescimento. Esse processo está demonstrado esquematicamente na Figura 16.12.

Outras técnicas de aumento da tenacidade desenvolvidas recentemente envolvem o uso de *whiskers* cerâmicos, com frequência SiC ou Si_3N_4 . Esses *whiskers* podem inibir a propagação das trincas (1) defletindo as extremidades das trincas; (2) formando ligações através das faces das trincas; (3) absorvendo energia durante o arrancamento, conforme os *whiskers* se descolam da matriz, e/ou (4) causando uma redistribuição das tensões nas regiões adjacentes às extremidades das trincas.

Em geral, o aumento do teor de fibras melhora a resistência e a tenacidade à fratura; isso está demonstrado na Tabela 16.10 para a alumina reforçada com *whiskers* de SiC . Além disso, há uma redução considerável na dispersão das resistências à fratura para as cerâmicas reforçadas com *whiskers* em comparação aos seus análogos sem reforço. Adicionalmente, esses CMCs exibem melhor comportamento à fluência em temperaturas elevadas e maior resistência a choques térmicos (ou seja, a falhas resultantes de mudanças repentinas de temperatura).

Figura 16.12

Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes da indução da transformação de fases das partículas de ZrO_2 . (b) Aprisionamento da trinca por causa da transformação de fases induzida pela tensão.

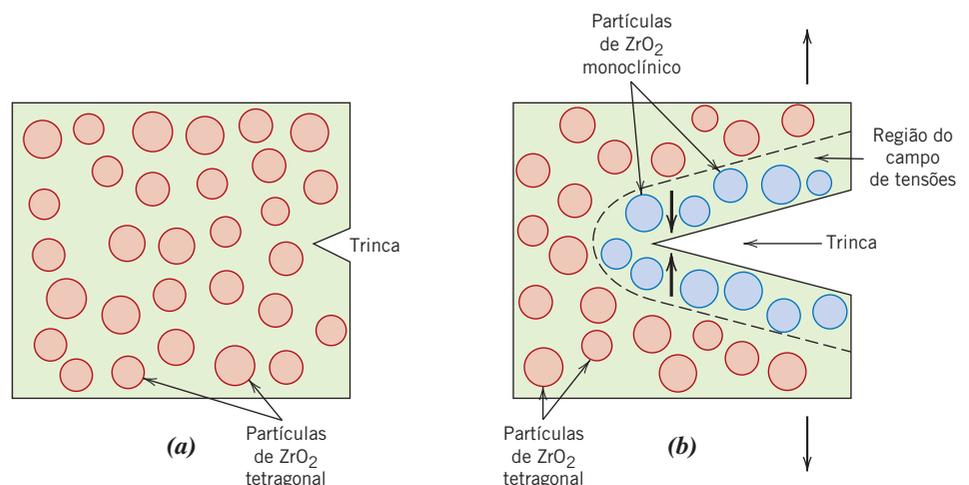


Tabela 16.10

Resistências e Tenacidades à Fratura na Temperatura Ambiente para Vários Teores de Whiskers de SiC em Al₂O₃

Teor de Whisker (%v)	Resistência à Fratura (MPa)	Tenacidade à Fratura (MPa√m)
0	—	4,5
10	455 ± 55	7,1
20	655 ± 135	7,5–9,0
40	850 ± 130	6,0

Fonte: Adaptado de *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, C. A. Dostal (Editor Senior), ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Os compósitos com matriz cerâmica podem ser fabricados utilizando técnicas de prensagem a quente, prensagem isostática a quente e sinterização a partir da fase líquida. Em relação às aplicações, as aluminas reforçadas com whiskers de SiC estão sendo empregadas como enxertos em ferramentas de corte para a usinagem de ligas metálicas duras. A vida útil das ferramentas feitas com esses materiais é maior que a das ferramentas feitas com carbeto cimentados (Seção 16.2).

16.11 COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO

compósito carbono-carbono

Um dos materiais de engenharia mais avançados e promissores é o compósito com matriz de carbono reforçada com fibras de carbono, com frequência denominado **compósito carbono-carbono**; como o nome indica, tanto o reforço quanto a matriz são de carbono. Esses materiais são relativamente novos e caros e, assim, no momento não são utilizados extensivamente. Suas propriedades desejáveis incluem altos módulos e limites de resistência à tração, que são mantidos até temperaturas acima de 2000°C (3630°F), resistência à fluência e valores relativamente altos de tenacidade à fratura. Além disso, os compósitos carbono-carbono têm baixos coeficientes de expansão térmica e condutividades térmicas relativamente altas; essas características, combinadas às altas resistências, levam a uma suscetibilidade relativamente baixa a choques térmicos. Sua principal desvantagem é uma propensão à oxidação em altas temperaturas.

Os compósitos carbono-carbono são empregados em motores de foguetes, como materiais de atrito em aeronaves e automóveis de alta performance, para moldes em processos de prensagem a quente, em componentes para motores de turbinas avançados e como escudos ablativos para veículos de reentrada na atmosfera.

A razão principal para esses materiais compósitos serem tão caros são as técnicas de processamento relativamente complexas que são empregadas. Os procedimentos preliminares são similares aos usados para os compósitos com matriz polimérica e fibra de carbono. Ou seja, as fibras contínuas de carbono são posicionadas de acordo com o padrão bidimensional ou tridimensional desejado; essas fibras são então impregnadas com uma resina polimérica líquida, frequentemente uma resina fenólica; na sequência, a peça é conformada ao seu formato final e é feita a cura da resina. Nesse instante, a resina da matriz é *pirolisada*, ou seja, convertida em carbono pelo seu aquecimento em uma atmosfera inerte; durante a pirólise, componentes moleculares formados por oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados, resultando em longas cadeias moleculares de carbono. Tratamentos térmicos subsequentes em temperaturas mais altas fazem com que essa matriz de carbono fique mais densa e aumente em resistência. O compósito resultante consiste, então, nas fibras de carbono originais, que permanecem essencialmente inalteradas e que estão contidas nessa matriz de carbono pirolisado.

16.12 COMPÓSITOS HÍBRIDOS

compósito híbrido

Um compósito reforçado com fibras relativamente novo é o do tipo **híbrido**, obtido com a utilização de dois ou mais tipos de fibras diferentes em uma única matriz; os híbridos apresentam melhor combinação geral de propriedades que os compósitos que contêm apenas um tipo de fibra. Diversas combinações de fibras e materiais de matriz são usadas, mas, no sistema mais comum, tanto fibras de carbono quanto de vidro são incorporadas em uma resina polimérica. As fibras de carbono são resistentes e relativamente rígidas e proporcionam um reforço de baixa massa específica; no entanto, elas são caras. As fibras de vidro são mais baratas, mas carecem da rigidez do carbono. O híbrido vidro-carbono é mais resistente e mais tenaz, tem maior resistência ao impacto e pode ser produzido a um custo menor que o dos respectivos compósitos totalmente reforçados com fibras de carbono ou fibras de vidro.

As duas fibras diferentes podem ser combinadas de diversas maneiras, o que afetará as propriedades gerais finais. Por exemplo, as fibras podem estar todas alinhadas e intimamente misturadas umas com as outras; também podem ser construídos laminados formados por camadas alternadas, cada camada composta por um único tipo de fibra. Em praticamente todos os híbridos as propriedades são anisotrópicas.

Quando os compósitos híbridos são tensionados em tração, geralmente a falha é *não catastrófica* (ou seja, não ocorre repentinamente). As fibras de carbono são as primeiras a falhar; nesse instante, a carga é transferida às fibras de vidro. Com a falha das fibras de vidro, a fase matriz deve suportar a carga aplicada. A falha eventual do compósito coincide com a falha da matriz.

As principais aplicações para os compósitos híbridos são na fabricação de componentes estruturais de baixo peso para transportes terrestres, marítimos e aéreos, artigos esportivos e componentes ortopédicos de baixo peso.

16.13 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS

Para a fabricação de plásticos reforçados com fibras contínuas que atendem às especificações de projeto, as fibras devem estar distribuídas uniformemente no interior da matriz plástica e, na maioria dos casos, todas devem estar orientadas na mesma direção. Nesta seção serão discutidas várias técnicas (pultrusão, enrolamento filamentar e os processos de produção de prepreg) a partir das quais produtos úteis são fabricados com esses materiais.

Pultrusão

A *pultrusão* é usada para a fabricação de componentes com comprimentos contínuos e forma constante da seção transversal (barras, tubos, vigas etc.). Nessa técnica, ilustrada esquematicamente na Figura 16.13, as *mechas*, ou *cabos*,⁴ de fibras contínuas são primeiramente impregnadas com uma resina termorrígida; elas são então puxadas através de uma matriz de aço que as pré-conformam para a forma desejada e que também define a razão resina/fibra. O material passa então por um molde de cura que é usinado com precisão, a fim de conferir à peça sua forma final; essa matriz também é aquecida para iniciar a cura da resina. Um dispositivo puxa o material através das matrizes e também determina a velocidade de produção. É possível fazer tubos e seções ocas usando mandris centrais, ou pela inserção de núcleos ocos. Os principais reforços são as fibras de vidro, carbono e aramidas, adicionadas normalmente em concentrações entre 40 e 70 %v. Os materiais comumente empregados como matrizes incluem os poliésteres, ésteres vinílicos e resinas epóxi.

A pultrusão é um processo contínuo, facilmente automatizado; as taxas de produção são relativamente altas, tornando-o muito eficiente em termos de custos. Além disso, é possível obter uma ampla variedade de formas, não havendo um limite prático para o comprimento do material que pode ser fabricado.

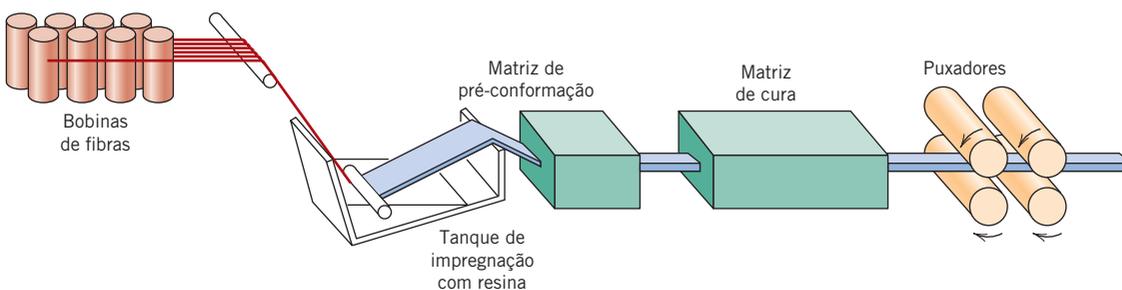


Figura 16.13 Diagrama esquemático mostrando o processo de pultrusão.

⁴Uma *mecha*, ou *cabo*, é um feixe solto e não torcido de fibras contínuas estiradas em conjunto na forma de fios paralelos.

prepreg

Processos de Produção de Prepreg

Prepreg é o termo utilizado pela indústria de compósitos para fibras contínuas de reforço pré-impregnadas com uma resina polimérica que está curada apenas parcialmente. Esse material é enviado para o fabricante na forma de fita, que então molda diretamente e cura o produto por completo sem a necessidade de qualquer adição de resina. Essa é provavelmente a forma de material compósito mais amplamente empregada para aplicações estruturais.

O processo de fabricação de prepreg, representado esquematicamente para polímeros termorrígidos na Figura 16.14, começa pela reunião de uma série de mechas de fibras contínuas previamente enroladas em bobinas. Essas mechas são prensadas entre folhas de papel desmoldante e de suporte, com o emprego de rolos aquecidos, em um processo denominado *calandragem*. A folha de papel desmoldante é revestida com um fino filme de uma solução aquecida de resina, de viscosidade relativamente baixa, de forma a proporcionar a completa impregnação das fibras. Uma *lâmina niveladora* espalha a resina formando um filme com espessura e largura uniformes. O produto final, o prepreg — a fita fina formada por fibras contínuas e alinhadas, embebidas por uma resina parcialmente curada — é preparado para embalagem sendo enrolado em uma bobina de papelão. Como está mostrado na Figura 16.14, a folha de papel desmoldante é removida conforme a fita impregnada é enrolada. As espessuras típicas para a fita variam entre 0,08 e 0,25 mm (3×10^{-3} e 10^{-2} in) e as larguras das fitas variam entre 25 e 1525 mm (1 e 60 in), o teor de resina fica geralmente entre aproximadamente 35 e 45 %v.

A uma temperatura ambiente, a matriz termorrígida sofre as reações de cura; portanto, o prepreg é armazenado a 0°C (32°F) ou menos. Além disso, o tempo de uso à temperatura ambiente deve ser minimizado. Se manuseados adequadamente, os prepregs de resinas termorrígidas possuem um tempo de vida útil de pelo menos seis meses e, geralmente, mais que isso.

Tanto resinas termoplásticas quanto resinas termorrígidas são utilizadas; fibras de carbono, vidro e aramidadas são os reforços comuns.

A fabricação de fato começa com o *empilhamento* — a colocação da fita de prepreg sobre uma superfície preparada. Normalmente, várias camadas são colocadas umas sobre as outras (após serem removidas do papel de revestimento usado como suporte) para atingir a espessura desejada. O arranjo de colocação das camadas pode ser unidirecional; porém, com maior frequência, a orientação das fibras é alternada, de forma a produzir um laminado com camadas cruzadas ou em ângulo (Seção 16.14). A cura final é feita pela aplicação simultânea de calor e pressão.

O procedimento de empilhamento pode ser realizado de forma totalmente manual (laminação manual), em que o operador corta o comprimento das fitas e as posiciona na orientação desejada sobre a superfície preparada. Alternativamente, os conjuntos de fita podem ser cortados à máquina e, então, empilhados manualmente. Os custos de fabricação podem ser reduzidos ainda mais pela automação do empilhamento dos prepregs e também de outros procedimentos de fabricação (por exemplo, por enrolamento filamental, como discutido a seguir), o que praticamente elimina a necessidade de mão de obra. Esses métodos automatizados são essenciais para que muitas aplicações de materiais compósitos sejam possíveis em termos de custos.

Enrolamento Filamentar

O *enrolamento filamental* é um processo pelo qual fibras contínuas de reforço são posicionadas de maneira precisa, segundo um padrão predeterminado, para produzir uma peça oca (geralmente cilíndrica). As fibras, tanto na forma de fios individuais quanto na forma de mechas, são submetidas primeiramente a um banho de resina e, então, enroladas continuamente ao redor de um mandril, utilizando em geral um equipamento de enrolamento automatizado (Figura 16.15). Depois de aplicado o número apropriado de camadas, a cura é colocada em um forno, ou exposta a uma temperatura ambiente; depois disso, o mandril é removido. Como alternativa, prepregs estreitos e finos (ou seja, mechas impregnadas) com 10 mm ou menos de largura podem ser enrolados.

São possíveis vários padrões de enrolamento (ou seja, circunferencial, helicoidal e polar) para gerar as características mecânicas desejadas. As peças obtidas por enrolamento filamental têm razões resistência-peso muito altas. Além disso, essa técnica permite um alto grau de controle sobre a uniformidade e a orientação do enrolamento. Quando automatizado, o processo é muito atrativo economicamente. Estruturas comuns fabricadas por enrolamento filamental incluem carcaças de motores de foguetes, tanques de armazenamento e tubulações, e vasos de pressão.

Atualmente, são utilizadas técnicas de fabricação para a produção de uma grande variedade de formas estruturais, não necessariamente limitadas a superfícies de revolução (por exemplo, vigas “I”). Essa tecnologia está avançando muito rapidamente, pois é muito eficiente em relação ao custo.

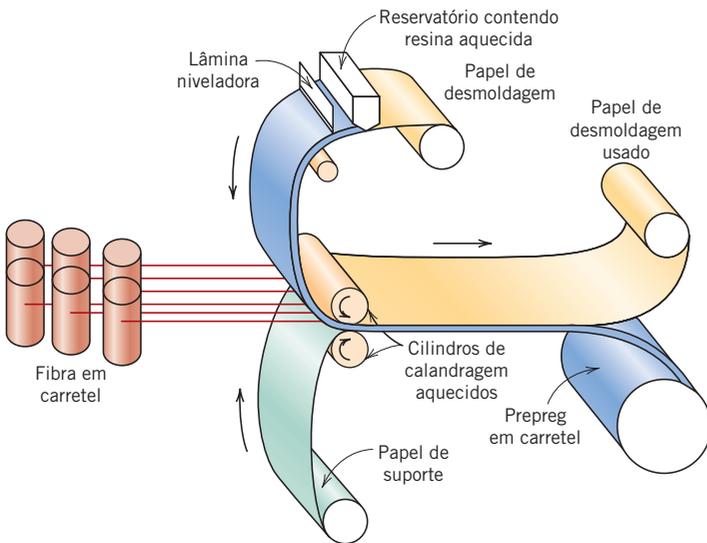


Figura 16.14 Diagrama esquemático ilustrando a produção de fitas de prepreg usando um polímero termorrígido.

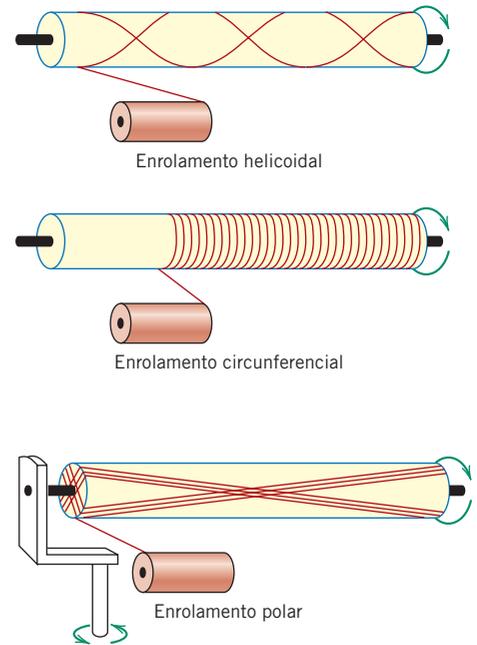


Figura 16.15 Representações esquemáticas das técnicas de enrolamento filamantar helicoidal, circunferencial e polar. [De N. L. Hancox (Editor), *Fibre Composite Hybrid Materials*, The Macmillan Company, Nova York, 1981.]

Compósitos Estruturais

compósito estrutural

Um **compósito estrutural** é um compósito multicamada e em geral de baixa massa específica, usado em aplicações que exigem integridade estrutural, resistências à tração, compressão e torção e rigidez normalmente elevadas. As propriedades desses compósitos dependem não somente das propriedades dos materiais constituintes, mas também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais. Os compósitos laminados e os painéis-sanduíche são dois dos mais comuns compósitos estruturais.

16.14 COMPÓSITOS LAMINADOS

compósito laminado

Um **compósito laminado** é composto por *lâminas* ou *painéis* (ou camadas) bidimensionais que estão colados uns aos outros. Cada camada possui uma direção preferencial de alta resistência, como ocorre nos polímeros reforçados com fibras contínuas e alinhadas. Uma estrutura em múltiplas camadas desse tipo é conhecida como *laminado*. As propriedades do laminado dependem de vários fatores, incluindo como a direção de alta resistência varia de camada para camada. Nesse sentido, existem quatro classes de compósitos laminados: *unidirecional*, *cruzados*, *com camadas em ângulo* e *multidirecional*. Nos unidirecionais, a orientação da direção de alta resistência para todas as lâminas é a mesma (Figura 16.16a); os laminados cruzados possuem orientações da camada de alta resistência alternadas em ângulos de 0° e 90° (Figura 16.16b); e nos laminados com camadas em ângulo, as camadas sucessivas alternam entre orientações de alta resistência de $+\theta$ e $-\theta$ (por exemplo, $\pm 45^\circ$) (Figura 16.16c). Os laminados multidirecionais possuem várias orientações de alta resistência (Figura 16.16d). Em praticamente todos os laminados, as camadas são tipicamente empilhadas de modo tal que as orientações das fibras são simétricas em relação ao plano central do laminado; esse arranjo previne qualquer torção ou flexão fora do plano.

As propriedades (por exemplo, módulo de elasticidade e resistência) no plano de um laminado unidirecional são altamente anisotrópicas. Os laminados cruzados, com camadas em ângulo e multidirecionais são projetados para aumentar o grau de isotropia no plano; os multidirecionais podem ser fabricados para apresentarem isotropia; o grau de isotropia diminui com os materiais com camadas em ângulo e cruzado.

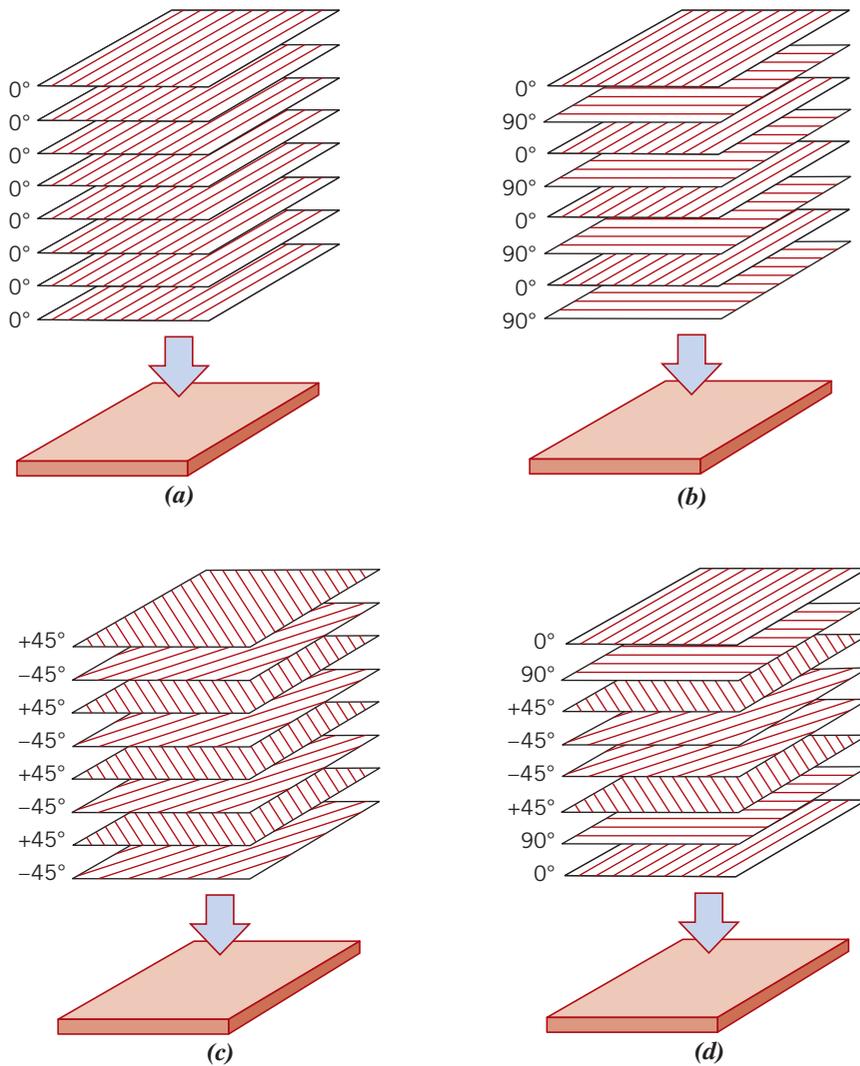


Figura 16.16 O empilhamento (diagrama esquemático) em compósitos laminados. (a) Unidirecional; (b) cruzado; (c) camada em ângulo; e (d) multidirecional. (Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 21, *Composites*, 2001. Reproduzido com permissão de ASM International, Materials Park, OH, 44073.)

Foram desenvolvidas relações de tensão e deformação para laminados que são análogas às Equações 16.10 e 16.16 para compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas. Contudo, essas expressões utilizam álgebra tensorial, que está além do escopo desta discussão.

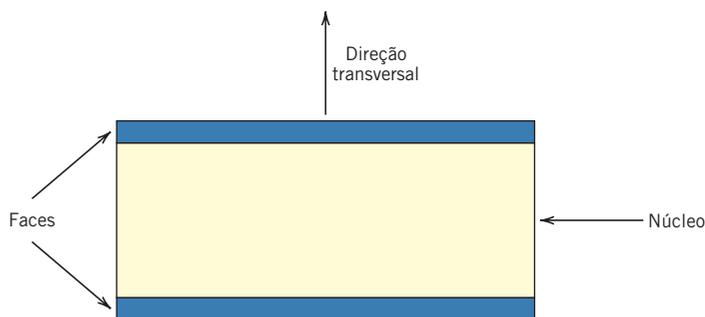
Um dos materiais laminados mais comuns é uma fita prepreg unidirecional em uma resina de matriz não curada. Uma estrutura em multicamadas com a configuração desejada é produzida pela disposição de várias fitas umas sobre as outras segundo uma variedade de orientações de alta resistência predeterminadas. A resistência global e o grau de isotropia dependem do material da fibra, do número de camadas, assim como da sequência de orientação. A maioria das fibras em materiais laminados consiste em carbono, vidro e aramida. Após a disposição, a resina deve ser curada e as camadas coladas umas às outras; isso é conseguido mediante o aquecimento da peça enquanto se aplica pressão. As técnicas usadas para o processamento pós-disposição incluem a moldagem em autoclave, a moldagem por compressão por ar e a moldagem a vácuo.

Também podem ser construídos laminados utilizando tecidos, tais como fibras de algodão, de papel ou de vidro tramadas, embebidas em uma matriz plástica. O grau de isotropia no plano é relativamente alto nesse grupo de materiais.

As aplicações que utilizam compósitos laminados são principalmente nos setores aeronáutico, automotivo, marítimo e de construção e infraestrutura civil. Aplicações específicas incluem o seguinte: aeronaves — fuselagem, estabilizadores vertical e horizontal, porta do compartimento do trem de pouso, pisos, carenagens e lâminas de rotores de helicópteros; automotivo — painéis de automóveis, carrocerias de carros esportivos e eixos de direção; marítimo — cascos de navios, tampas de escotilhas, conveses, quilhas e propulsores; construção e infraestrutura civil — componentes de pontes, estruturas de telhados para grandes vãos, vigas, painéis estruturais, painéis de telhados e tanques.

Figura 16.17

Diagrama esquemático mostrando a seção transversal de um painel-sanduíche.



Os laminados também são usados extensivamente em equipamentos esportivos e de recreação. Por exemplo, o esqui moderno (veja a ilustração na página inicial deste capítulo) consiste em uma estrutura laminada relativamente complexa.

16.15 PAINÉIS-SANDUÍCHE

painel-sanduíche

Os **painéis-sanduíche**, considerados como uma classe de compósitos estruturais, são projetados para serem vigas ou painéis de baixo peso, com rigidez e resistência relativamente elevadas. Um painel-sanduíche consiste em duas lâminas externas, ou faces, que se encontram separadas, e são unidas com adesivo a um núcleo mais espesso (Figura 16.17). As lâminas externas são feitas de um material relativamente rígido e resistente, tipicamente ligas de alumínio, aço e aço inoxidável, plásticos reforçados com fibras, e madeira compensada; elas suportam as cargas de flexão que são aplicadas ao painel. Quando um painel-sanduíche é fletido, uma face sofre tensões de compressão, e a outra, tensões de tração.

O material do núcleo é leve e apresenta normalmente um baixo módulo de elasticidade. Estruturalmente, ele desempenha várias funções. Em primeiro lugar, ele proporciona um suporte contínuo para as faces e as mantém unidas. Além disso, possui suficiente resistência ao cisalhamento para resistir às tensões de cisalhamento transversais, e também é espesso o suficiente para prover alta rigidez em cisalhamento (para prevenir a flambagem do painel). As tensões de tração e de compressão sobre o núcleo são muito menores do que sobre as faces. A rigidez do painel depende principalmente das propriedades do material do núcleo e da espessura do núcleo; a rigidez à flexão aumenta significativamente com o aumento da espessura do núcleo. Além disso, é essencial que as faces estejam fortemente coladas ao núcleo. O painel-sanduíche é um compósito eficiente em termos de custo, pois os materiais do núcleo são mais baratos do que os materiais usados nas faces.

Tipicamente, os materiais do núcleo enquadram-se em três categorias: espumas poliméricas rígidas, madeira e colmeias.

- Tanto polímeros termoplásticos quanto polímeros termorrígidos são usados como espumas rígidas; esses incluem (e estão ordenados em ordem crescente do custo) poliestireno, fenol-formaldeído (fenólico), poliuretano, poli(cloreto de vinila), polipropileno, poli(éter-imida), e poli(metacrilato de metila).
- A madeira balsa também é comumente usada como um material de núcleo, por várias razões: (1) Sua massa específica é extremamente baixa ($0,10$ a $0,25$ g/cm³), a qual, no entanto, é maior que a de outros materiais de núcleo; (2) é relativamente barata; e (3) possui resistências à compressão e ao cisalhamento relativamente altas.
- Outro tipo de núcleo popular é uma estrutura em “colmeia” — finas folhas que foram produzidas como células intertravadas (com formato hexagonal ou com outras configurações), com os eixos orientados perpendicularmente aos planos das faces. A Figura 16.18 mostra uma vista em corte de um painel-sanduíche com núcleo de colmeia. As propriedades mecânicas das colmeias são anisotrópicas: a resistência à tração e à compressão é maior em uma direção paralela ao eixo da célula; a resistência ao cisalhamento é maior no plano do painel. A resistência e a rigidez das estruturas em colmeia dependem do tamanho da célula, da espessura da parede da célula e do material a partir do qual é feita a colmeia. As estruturas em colmeia também possuem excelentes características de amortecimento do som e de vibrações, por

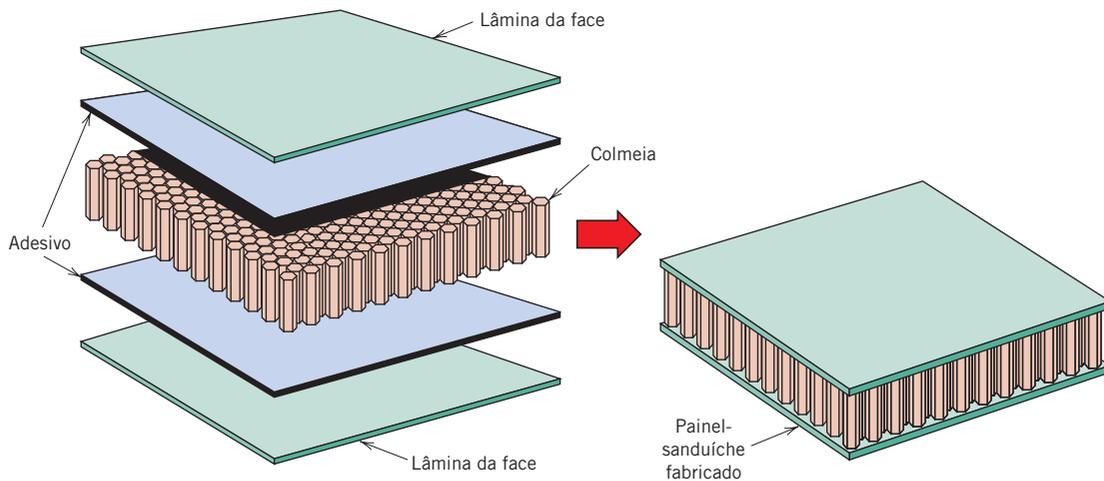


Figura 16.18 Diagrama esquemático mostrando a construção de um painel-sanduíche com núcleo de colmeia. (Reimpresso com permissão de *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.)

causa da alta fração volumétrica de espaços vazios no interior de cada célula. As colmeias são fabricadas a partir de lâminas delgadas. Os materiais usados para essas estruturas de núcleo incluem as ligas metálicas — alumínio, titânio, à base de níquel e aços inoxidáveis; e polímeros — polipropileno, poliuretano, papel *kraft* (um papel de cor marrom, resistente, usado em sacos de compras para serviços pesados e papelão), e fibras de aramida.

Os painéis-sanduíche são usados em uma ampla variedade de aplicações em aeronaves, construção, e indústrias automotiva e marítima, incluindo as seguintes: aeronaves — bordos de ataque e de fuga, domos de radares, carenagens, carcaças de motores (seções de carenagem e dos dutos de ventilação ao redor dos motores das turbinas), *flaps*, lemes, estabilizadores e lâminas de rotores de helicópteros; construção — revestimento arquitetônico para edifícios, fachadas decorativas e superfícies de interiores, sistemas de telhados e paredes de isolamento, painéis para salas limpas, e gabinetes embutidos; automotivo — revestimentos de teto, pisos de compartimentos de bagagens, coberturas de pneus de estepe e pisos de cabines; marítimo — quilhas, móveis e painéis de paredes, tetos e divisórias.

ESTUDO DE CASO

Uso de Compositos no Boeing 787 Dreamliner

Uma revolução no uso de materiais compostos para aeronaves comerciais teve início recentemente com o advento do Boeing 787 Dreamliner (Figura 16.19). Essa aeronave — um avião a jato com duas turbinas, de tamanho médio (capacidade de 210 a 290 passageiros) e longo alcance — é a primeira a usar materiais compostos para a maior parte da sua construção. Dessa forma, o avião é mais leve que os seus antecessores, o que leva a uma maior eficiência em termos de combustível (uma redução de aproximadamente 20%), menos emissões e maior autonomia de voo. Além disso, essa construção em composto torna mais confortável a experiência de voar — os níveis de pressão e de umidade da cabine são maiores do que os dos seus antecessores, e os níveis de ruídos foram reduzidos. Além disso, os compartimentos de bagagem acima dos assentos são mais espaçosos e as janelas são maiores.



Figura 16.19 Um Boeing 787 Dreamliner.

Os materiais compósitos correspondem a 50% (em peso) do Dreamliner, enquanto as ligas de alumínio correspondem a 20%. Em contraste, o Boeing 777 consiste em 11% compósitos e 70% ligas de alumínio. Esses teores de compósitos e alumínio, assim como os teores de outros materiais usados na construção tanto da aeronave 777 quanto da 787 (ou seja, ligas de titânio, aço e outros) estão listados na Tabela 16.11.

Tabela 16.11 Tipos e Teores de Materiais para as Aeronaves Boeing 787 e 777

Aeronave	Teor dos Materiais (Porcentagem em Peso)				
	Compósitos	Ligas de Al	Ligas de Ti	Aço	Outros
787	50	20	15	10	5
777	11	70	7	11	1

De longe, as estruturas de compósito mais comuns são os laminados de epóxi com fibras contínuas de carbono, a maioria das quais são usadas na fuselagem (Figura 16.20). Esses laminados são compostos por fitas prepreg que são empilhadas umas sobre as outras segundo orientações predeterminadas usando uma máquina de colocação de fitas contínuas. Uma única seção de fuselagem (ou tambor) é confeccionada dessa maneira, a qual é subsequentemente curada sob pressão em uma enorme autoclave. Seis desses tambores são unidos uns aos outros para formar a fuselagem completa. Nas aeronaves comerciais anteriores, os principais componentes da estrutura da fuselagem eram lâminas de alumínio presas umas às outras por meio de rebites. As vantagens dessa estrutura em tambores de compósitos em relação aos projetos anteriores usando ligas de alumínio incluem:

- Redução nos custos de montagem — são eliminadas aproximadamente 1500 lâminas de alumínio presas umas às outras com aproximadamente 50.000 rebites.
- Redução programada nos custos de manutenção e inspeções de corrosão e trincas de fadiga.
- Redução no arraste aerodinâmico — os rebites aparentes nas superfícies aumentam a resistência ao vento e reduzem a eficiência em termos de combustível.

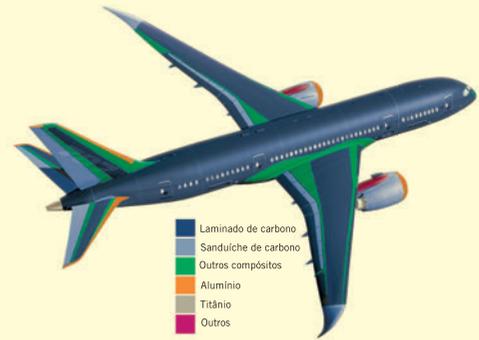


Figura 16.20 Localização dos vários tipos de materiais usados no Boeing 787 Dreamliner. (Adaptado de Ghabchi, Arash, “Thermal Spray at Boeing: Past, Present, and Future”. *International Thermal Spray & Surface Engineering (iTSSe)*, Vol. 8, Nº 1, February 2013, ASM International, Materials Park, OH.)

A fuselagem do Dreamliner foi a primeira tentativa de produzir em massa estruturas de compósito extremamente grandes compostas por fibras de carbono em um polímero termorrígido (ou seja, um epóxi). Dessa forma, foi necessário para a Boeing (e suas subcontratadas) desenvolver e implementar tecnologias de manufatura novas e inovadoras.

Como indicado na Figura 16.20, laminados de carbono também são usados nas estruturas da asa e da cauda. Os outros compósitos indicados nessa mesma ilustração são compósitos de epóxi reforçados com fibra de vidro e compósitos híbridos, os quais são compostos por fibras tanto de vidro quanto de carbono. Esses outros compósitos são usados principalmente nas estruturas da cauda e das asas.

Os painéis-sanduíche são usados nas carcaças de motores (ou seja, nas estruturas que envolvem os motores), assim como nos componentes da cauda (Figura 16.20). As faces da maioria desses painéis são de laminados de epóxi com fibras de carbono, enquanto os núcleos consistem em estruturas em colmeia feitas tipicamente a partir de lâminas em liga de alumínio. A redução no ruído de alguns dos componentes das carcaças de motores é promovida pela inserção de um material não metálico (ou material de “cap”) no interior das células de colmeia.

16.16 NANOCOMPÓSITOS

nanocompósito

O mundo dos materiais está experimentando uma revolução com o desenvolvimento de uma nova classe de materiais compósitos — os **nanocompósitos**. Os nanocompósitos são compostos por partículas com tamanho nanométrico (ou *nanopartículas*)⁵ que estão inseridas em um material de matriz. Eles podem ser projetados para possuir propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, óticas, térmicas, biológicas e de transporte que são superiores às de materiais carregados convencionais; além disso, essas propriedades podem ser adaptadas para aplicações específicas. Por essas razões, os nanocompósitos estão se tornando parte de uma variedade de tecnologias modernas.⁶

⁵Para se qualificar como uma nanopartícula, a maior dimensão da partícula deve ser da ordem de, no máximo, 100 nm.

⁶A borracha reforçada com negro de fumo (Seção 16.2) é um exemplo de um nanocompósito; o tamanho das partículas varia normalmente entre 20 e 50 nm. A resistência e a tenacidade, assim como a resistência ao rasgo e à abrasão são melhoradas pela presença das partículas de negro de fumo.

Um novo e interessante fenômeno acompanha a diminuição no tamanho de uma nanopartícula — as suas propriedades físicas e químicas sofrem mudanças drásticas; além disso, o grau de mudança depende do tamanho da partícula (ou seja, do número de átomos). Por exemplo, o comportamento magnético permanente de alguns materiais [por exemplo, ferro, cobalto e óxido de ferro (Fe_3O_4)] desaparece para as partículas que possuem diâmetros menores do que aproximadamente 50 nm.⁷

Dois fatores são responsáveis por essas propriedades induzidas pelo tamanho apresentado pelas nanopartículas: (1) o aumento na razão entre a área e o volume das partículas; e (2) o tamanho das partículas. Como observado na Seção 4.6, os átomos na superfície se comportam de maneira diferente dos átomos localizados no interior de um material. Consequentemente, à medida que o tamanho de uma partícula diminui, a razão relativa entre os átomos na superfície e os átomos no volume aumenta; isso significa que os fenômenos de superfície começam a dominar. Além disso, para partículas extremamente pequenas, os efeitos quânticos começam a aparecer.

Embora os materiais das matrizes de nanocompósitos possam ser metálicos e cerâmicos, as matrizes mais comuns são poliméricas. Nesses *nanocompósitos poliméricos* é usado um grande número de matrizes termoplásticas, termorrígidas e elastoméricas, incluindo resinas epóxi, poliuretanos, polipropileno, policarbonato, poli(tereftalato de etileno), resinas silicone, poli(metacrilato de metila), poliamidas (náilon), poli(dicloreto de vinilideno), poli(etileno-co-álcool vinílico), borracha butila e borracha natural.

As propriedades de um nanocompósito dependem não apenas das propriedades da matriz e da nanopartícula, mas também da forma e do teor das nanopartículas, assim como das características interfaciais matriz-nanopartícula. A maioria dos nanocompósitos comerciais atuais utiliza três tipos genéricos de nanopartículas: *nanocarbonos*, *nanoargilas* e *nanocristais particulados*.

- Estão incluídos no grupo dos nanocarbonos os nanotubos de carbono com parede simples e paredes múltiplas, as lâminas de grafeno (Seção 13.9) e as nanofibras de carbono.
- As nanoargilas consistem em silicatos em camadas (Seção 12.3); o tipo mais comum é a argila montmorilonita.
- A maioria dos nanocristais particulados consiste em óxidos inorgânicos, tais como a sílica, alumina, zircônia, hafnina e titânia.

O carregamento de nanopartículas (ou seja, o teor varia significativamente e depende da aplicação. Por exemplo, concentrações de nanotubos de carbono da ordem de 5 %p podem levar a um aumento significativo na resistência e na rigidez. Entretanto, entre 15 e 20 %p de nanotubos de carbono são exigidos para produzir as condutividades elétricas necessárias para algumas aplicações (por exemplo, para proteger uma estrutura de nanocompósitos contra descargas eletrostáticas).

Um dos principais desafios na produção de materiais nanocompósitos é o processamento. Para a maioria das aplicações, as partículas com dimensões nanométricas devem estar dispersas, uniforme e homogeneamente, no interior da matriz. Novas técnicas de dispersão e de fabricação foram e estão sendo continuamente desenvolvidas para a produção de nanocompósitos com as propriedades desejadas.

Esses materiais nanocompósitos encontraram nichos em uma gama de diferentes tecnologias e indústrias, incluindo:

- **Revestimentos de barreira contra gases** — O frescor e a vida de prateleira de alimentos e bebidas podem ser aumentados quando eles são embalados em sacos/recipientes feitos a partir de filmes delgados de nanocompósitos. Normalmente, esses filmes são compostos por partículas de nanoargila montmorilonita que foram *esfoliadas* (ou seja, separadas umas das outras) e que durante a incorporação na matriz polimérica foram alinhadas de modo que seus eixos laterais ficaram paralelos ao plano do revestimento. Além disso, os revestimentos podem ser transparentes. A presença de partículas de nanoargila é responsável pela habilidade do filme em efetivamente conter as moléculas de H_2O nos alimentos embalados (para preservar o frescor) e as moléculas de CO_2 nas bebidas carbonatadas (para reter o gás), e também por manter as moléculas de O_2 do ar do lado de fora (para proteger os alimentos embalados contra a oxidação). Essas partículas em forma de plaquetas atuam como barreiras multicamadas contra a difusão das moléculas de gás — isto é, elas diminuem a taxa de difusão, uma vez que as moléculas de gás devem desviar-se das partículas enquanto elas difundem através do revestimento. Outra vantagem desses revestimentos é o fato de eles serem recicláveis.

⁷Esse fenômeno é denominado *superparamagnetismo*; partículas superparamagnéticas inseridas em uma matriz são usadas para armazenamento magnético, o que está discutido na Seção 20.11.

Os revestimentos à base de nanocompósitos também são usados para aumentar a retenção da pressão do ar nos pneus de automóveis e nas bolas esportivas (por exemplo, tênis, futebol). Esses revestimentos são compostos por pequenas plaquetas de vermiculita⁸ esfoliada, as quais são inseridas no pneu/borracha de bolas esportivas. Além disso, as partículas em forma de plaquetas estão alinhadas da mesma maneira que nos revestimentos para alimentos/bebidas, como foi descrito anteriormente, de modo tal que é suprimida a difusão das moléculas de ar pressurizado através das paredes de borracha.

- **Armazenamento de energia** — Nanocompósitos à base de grafeno são usados nos anodos de baterias recarregáveis de íon lítio (as baterias que armazenam a energia elétrica em veículos elétricos híbridos). As áreas superficiais de eletrodos nanocompósitos que estão em contato com o eletrólito de lítio são maiores que para os eletrodos convencionais. A capacidade da bateria é maior, os ciclos de vida são mais longos, e o dobro da potência está disponível em altas taxas de carga/descarga quando são usados os anodos em nanocompósitos de grafeno.
- **Revestimentos de barreira contra chamas** — Revestimentos delgados compostos por nanotubos de carbono com paredes múltiplas dispersos em matrizes de silicone exibem características excepcionais de barreira contra chamas (ou seja, proteção contra combustão e decomposição). Além disso, eles oferecem resistência à abrasão e ao risco; não produzem gases tóxicos; e são extremamente aderentes à superfície da maioria dos vidros, metais, madeiras, plásticos e compósitos. Os revestimentos de barreira contra chamas são usados em aplicações aeroespaciais, em aviação, em eletrônica e aplicações industriais, e são aplicados tipicamente sobre fios e cabos, espumas, tanques de combustível e compósitos reforçados.
- **Restaurações dentárias** — Alguns materiais de restauração dentária (ou seja, enchimentos) recentemente desenvolvidos são nanocompósitos poliméricos. Os materiais cerâmicos de nanocarga usados incluem as nanopartículas de sílica (com aproximadamente 20 nm de diâmetro), e nanoaglomerados compostos por aglomerados fracamente presos compostos por partículas com nanodimensões tanto de sílica quanto de zircônia. A maioria dos materiais de matrizes poliméricas pertence à família do dimetacrilato. Esses materiais de restauração à base de nanocompósitos possuem alta tenacidade à fratura, são resistentes ao desgaste, possuem curto tempo de cura e baixo encolhimento durante a cura, e podem ser feitos para assumir a cor e a aparência natural dos dentes.
- **Aprimoramento da resistência mecânica** — Nanocompósitos poliméricos de alta resistência e baixo peso são produzidos pela adição de nanotubos de carbono com paredes múltiplas no interior de resinas epóxi; normalmente são exigidos teores de nanotubos que variam entre 20 e 30 %p. Esses nanocompósitos são usados em pás de turbinas eólicas, assim como em alguns equipamentos esportivos (por exemplo, raquetes de tênis, bastões de baseball, tacos de golfe, esquis, quadros de bicicletas, e nos cascos e mastros de barcos).
- **Dissipação eletrostática** — O movimento de combustíveis altamente inflamáveis nas linhas de combustível poliméricas de automóveis e aeronaves pode levar à produção de cargas estáticas. Se não forem eliminadas, essas cargas geram risco de geração de faíscas e a possibilidade de uma explosão. Entretanto, a dissipação desses acúmulos de carga pode ocorrer se as linhas de combustível forem condutoras elétricas. Condutividades adequadas podem ser obtidas pela incorporação de nanotubos de carbono com paredes múltiplas no interior do polímero. São exigidos teores de carga de até 15 a 20 %p, os quais normalmente não comprometem as outras propriedades do polímero.

O número de aplicações comerciais dos nanocompósitos está em rápida aceleração, e podemos esperar uma explosão na quantidade e na diversidade de futuros nanocompósitos. As técnicas de produção irão melhorar e, além dos polímeros, serão desenvolvidos materiais nanocompósitos com matrizes metálicas e cerâmicas. Produtos nanocompósitos irão encontrar a sua aplicação em uma variedade de setores comerciais [por exemplo, em células combustíveis, células solares, na liberação controlada de fármacos, e nos setores biomédico, eletrônico, optoeletrônico e automotivo (lubrificantes, estruturas do corpo e sob o capô, tintas contra riscos)].

⁸A vermiculita é outro membro do grupo dos silicatos em camadas discutido na Seção 12.3.



Uma lata de bolas de tênis Double Core e uma bola individual. Cada bola retém a sua pressão original e quica duas vezes mais que uma bola convencional, pois seu núcleo interior possui um revestimento de barreira à base de nanocomposito que consiste em uma matriz de borracha butila, no interior da qual estão inseridas finas plaquetas de vermiculita. Essas partículas inibem a permeação das moléculas de ar através das paredes da bola. (Essa fotografia é uma cortesia da Wilson Sporting Goods Company.)

RESUMO

Introdução

- Os compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente com combinações desejáveis das melhores propriedades das suas fases constituintes.
- Geralmente, uma fase (a matriz) é contínua e envolve completamente a outra (a fase dispersa).
- Nesta discussão, os compósitos foram classificados como reforçados com partículas, reforçados com fibras, estruturais, e nanocompositos.

Compósitos com Partículas Grandes

- Os compósitos reforçados com partículas grandes e os reforçados por dispersão enquadram-se na classificação de compósitos reforçados com partículas.

Compósitos Reforçados por Dispersão

- No aumento da resistência por dispersão, uma melhor resistência é obtida por partículas extremamente pequenas da fase dispersa, as quais inibem o movimento das discordâncias.
- O tamanho das partículas é geralmente maior nos compósitos com partículas grandes, cujas características mecânicas são melhoradas pela ação de reforço.
- Nos compósitos com partículas grandes, os valores para os módulos de elasticidade superior e inferior dependem dos módulos e das frações volumétricas das fases matriz e particulada, de acordo com as expressões da regra das misturas, Equações 16.1 e 16.2.
- O concreto, que é um tipo de compósito com partículas grandes, consiste em um agregado de partículas ligadas umas às outras pelo cimento. No caso do concreto de cimento portland, o agregado consiste em areia e brita; a ligação de cimentação desenvolve-se como resultado de reações químicas entre o cimento portland e a água.
- A resistência mecânica do concreto pode ser melhorada por métodos de reforço (por exemplo, inserção de barras de aço, arames etc., no concreto fresco).

Influência do Comprimento da Fibra

- Entre os vários tipos de compósitos, o potencial para a eficiência do reforço é maior para aqueles reforçados com fibras.
- Nos compósitos reforçados com fibras, uma carga aplicada é transmitida e distribuída entre as fibras pela fase matriz, que na maioria dos casos é pelo menos moderadamente dúctil.
- Um reforço significativo é possível, apenas se a ligação matriz-fibra for forte. Em razão da descontinuidade do reforço nas extremidades das fibras, sua eficiência, depende do comprimento da fibra.
- Para cada combinação fibra-matriz existe um dado comprimento crítico (l_c), que depende do diâmetro e da resistência da fibra, além da força da ligação fibra-matriz, de acordo com a Equação 16.3.
- O comprimento das fibras contínuas excede em muito esse valor crítico (ou seja, $l > 15l_c$), enquanto as fibras mais curtas são descontínuas.

Influência da Orientação e da Concentração das Fibras

- Com base no comprimento e na orientação das fibras, é possível haver três tipos diferentes de compósitos reforçados com fibras:
 - Fibras contínuas e alinhadas (Figura 16.8a) — as propriedades mecânicas são altamente anisotrópicas. Na direção do alinhamento, o reforço e a resistência são máximos; perpendicular ao alinhamento, eles são mínimos.
 - Fibras descontínuas e alinhadas (Figura 16.8b) — é possível resistência e rigidez significativas na direção longitudinal.
 - Fibras descontínuas e com orientação aleatória (Figura 16.8c) — apesar de algumas limitações na eficiência do reforço, as propriedades são isotrópicas.
- Para os compósitos com fibras contínuas e alinhadas, foram desenvolvidas expressões da regra das misturas para o módulo nas orientações longitudinal e transversal (Equações 16.10 e 16.16). Além disso, também foi citada uma equação para a resistência longitudinal (Equação 16.17).
- Para os compósitos com fibras descontínuas e alinhadas, foram apresentadas equações para a resistência do compósito em duas situações diferentes:
 - Quando $l > l_c$, a Equação 16.18 é válida.
 - Quando $l < l_c$, é apropriado usar a Equação 16.19.
- O módulo de elasticidade para compósitos com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente pode ser determinado usando a Equação 16.20.

A Fase Fibra

- Com base no diâmetro e no tipo de material, os reforços fibrosos são classificados da seguinte maneira:
 - Whiskers* — monocristais extremamente resistentes, com diâmetros muito pequenos.
 - Fibras — normalmente polímeros ou cerâmicas que podem ser amorfos ou policristalinos.
 - Arames — metais/ligas com diâmetros relativamente grandes.

A Fase Matriz

- Embora todos os três tipos básicos de materiais sejam empregados para as matrizes, os mais comuns são os polímeros e os metais.
- A fase matriz exerce normalmente três funções:
 - Unir as fibras e transmitir às fibras uma carga externa aplicada.
 - Proteger as fibras individuais contra danos superficiais.
 - Prevenir a propagação de trincas de fibra para fibra.
- Os compósitos reforçados com fibras são algumas vezes classificados de acordo com o tipo da matriz; nesse sistema existem três classificações: compósitos com matriz polimérica, metálica e cerâmica.

Compósitos com Matriz Polimérica

- Os compósitos com matriz polimérica são os mais comuns; eles podem ser reforçados com fibras de vidro, carbono e de aramida.

Compósitos com Matriz Metálica

- As temperaturas de operação são maiores para os compósitos com matriz metálica (MMC) do que para os compósitos com matriz polimérica. Os MMCs também utilizam uma variedade de tipos de fibras e *whiskers*.

Compósitos com Matriz Cerâmica

- Para os compósitos com matriz cerâmica, o objetivo de projeto é uma maior tenacidade à fratura. Isso é obtido por interações entre as trincas, que estão se propagando, e as partículas da fase dispersa.
- O aumento da tenacidade por transformação constitui uma das técnicas para melhorar K_{Ic} .

Compósitos Carbono-Carbono

- Os compósitos carbono-carbono são compostos por fibras de carbono inseridas em uma matriz de carbono pirolisado.
- Esses materiais são caros e usados em aplicações que requerem elevada resistência e rigidez (que são mantidas em altas temperaturas), resistência à fluência e boa tenacidade à fratura.

Compósitos Híbridos

- Os compósitos híbridos contêm pelos menos dois tipos de fibras diferentes. O emprego de compósitos híbridos possibilita projetar compósitos com um melhor conjunto geral de propriedades.

Processamento de Compósitos Reforçados com Fibras

- Foram desenvolvidas várias técnicas de processamento de compósitos que proporcionam distribuição uniforme e alto grau de alinhamento das fibras.
- Com a pultrusão, formam-se componentes com comprimento contínuo e seção transversal constante, à medida que mechas de fibras impregnadas com resina são puxadas através de um molde.
- Os compósitos empregados em muitas aplicações estruturais são preparados comumente usando uma operação de empilhamento (manual ou automática), na qual camadas de fitas de prepreg são dispostas sobre uma superfície trabalhada e são subsequentemente curadas por completo pela aplicação simultânea de calor e pressão.

Compósitos Estruturais

- Algumas estruturas ocas podem ser fabricadas com a utilização de procedimentos automatizados de enrolamento filamentar, nos quais fios ou mechas revestidos com resina ou fitas de prepreg são enrolados continuamente sobre um mandril, seguido por uma operação de cura.
- Dois tipos gerais de compósitos estruturais foram discutidos: os compósitos laminados e os painéis-sanduíche.
- Os compósitos laminados são compostos por um conjunto de lâminas bidimensionais que estão coladas umas às outras; cada lâmina possui uma direção de alta resistência.

As propriedades dos laminados ao longo do seu plano dependem do sequenciamento das direções de alta resistência de camada para camada — nesse sentido, existem quatro tipos de laminados: unidirecional, cruzado, com camadas em ângulo, e multidirecional. Os laminados multidirecionais são os mais isotrópicos, enquanto os laminados unidirecionais possuem o maior grau de anisotropia.

Um material laminado comum é a fita prepreg unidirecional, a qual pode ser convenientemente disposta segundo orientações de alta resistência predeterminadas.
- Os painéis-sanduíche consistem em duas lâminas superficiais rígidas e resistentes que estão separadas por um material ou estrutura de núcleo. Essas estruturas combinam resistência e rigidez relativamente altas com baixa massa específica.

Tipos de núcleo comuns são as espumas poliméricas rígidas, as madeiras de baixa massa específica e as estruturas em colmeia.

As estruturas em colmeia são compostas por células intertravadas (frequentemente com geometria hexagonal) produzidas a partir de lâminas delgadas; os eixos das células estão orientados perpendicularmente às lâminas da face.
- A maior parte da construção do Boeing 787 Dreamliner utiliza materiais compósitos de baixa massa específica (ou seja, estruturas em colmeia e laminados de resina epóxi com fibras contínuas de carbono).

Nanocompósitos

- Nanocompósitos — nanomateriais inseridos em uma matriz (frequentemente um polímero) que utilizam as propriedades não usuais de partículas com nanodimensões.
- Os tipos de nanopartículas incluem os nanocarbonos, as nanoargilas e os nanocristais particulados.
- A distribuição uniforme e homogênea das nanopartículas no interior da matriz é o maior desafio para a produção de nanocompósitos.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
16.1	$E_c(s) = E_m V_m + E_p V_p$	Expressão para a regra das misturas — limite superior	584
16.2	$E_c(i) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m}$	Expressão para a regra das misturas — limite inferior	584
16.3	$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c}$	Comprimento crítico da fibra	588
16.10a	$E_{cl} = E_m V_m + E_f V_f$	Módulo de elasticidade para um compósito com fibras contínuas e alinhadas na direção longitudinal	591
16.16	$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m}$	Módulo de elasticidade para um compósito com fibras contínuas e alinhadas na direção transversal	594
16.17	$\sigma_{cl}^* = \sigma'_m (1 - V_f) + \sigma_f^* V_f$	Limite de resistência à tração para um compósito com fibras contínuas e alinhadas na direção longitudinal	595
16.18	$\sigma_{cd}^* = \sigma_f^* V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma'_m (1 - V_f)$	Limite de resistência à tração para um compósito com fibras descontínuas e alinhadas na direção longitudinal e $l > l_c$	595
16.19	$\sigma_{cd}^* = \frac{l\tau_c}{d} V_f + \sigma'_m (1 - V_f)$	Limite de resistência à tração para um compósito com fibras descontínuas e alinhadas na direção longitudinal e $l < l_c$	596

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
d	Diâmetro da fibra
E_f	Módulo de elasticidade da fase fibra
E_m	Módulo de elasticidade da fase matriz
E_p	Módulo de elasticidade da fase particulada
l	Comprimento da fibra
l_c	Comprimento crítico da fibra
V_f	Fração volumétrica da fase fibra
V_m	Fração volumétrica da fase matriz
V_p	Fração volumétrica da fase particulada
σ_f^*	Limite de resistência à tração da fibra
σ_m'	Tensão na matriz na falha do compósito
τ_c	Resistência da ligação fibra-matriz ou limite de escoamento em cisalhamento da matriz

Termos e Conceitos Importantes

cermeto	compósito reforçado com fibras	fibra
compósito carbono-carbono	compósito reforçado por dispersão	módulo específico
compósito com matriz cerâmica	concreto	nanocompósito
compósito com matriz metálica	concreto armado	painel-sanduíche
compósito com matriz polimérica	concreto protendido	prepreg
compósito com partículas grandes	direção longitudinal	princípio da ação combinada
compósito estrutural	direção transversal	regra das misturas
compósito híbrido	fase dispersa	resistência específica
compósito laminado	fase matriz	<i>whisker</i>

REFERÊNCIAS

- Agarwal, B. D., L. J. Broutman, and K. Chandrashekhara, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.
- Ashbee, K. H., *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
- ASM Handbook, Vol. 21, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 2001.
- Barbero, E. J., *Introduction to Composite Materials Design*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- Chawla, K. K., *Composite Materials Science and Engineering*, 3rd edition, Springer, New York, 2012.
- Gerdeen, J. C., H. W. Lord, and R. A. L. Rorrer, *Engineering Design with Polymers and Composites*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- Hull, D., and T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, New York, 1996.
- Mallick, P. K. (editor), *Composites Engineering Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- Mallick, P. K., *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- Strong, A. B., *Fundamentals of Composites: Materials, Methods, and Applications*, 2nd edition, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 2008.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Compósitos com Partículas Grandes

16.1 As propriedades mecânicas do cobalto podem ser melhoradas pela incorporação de partículas finas de carbeto de tungstênio (WC). Dado que os módulos de elasticidade

dade desses materiais são, respectivamente, 200 GPa (30×10^6 psi) e 700 GPa (102×10^6 psi), trace o gráfico do módulo de elasticidade em função da porcentagem volumétrica de WC no Co entre 0 e 100 %v, usando as expressões para os limites superior e inferior.

- 16.2** Estime os valores máximo e mínimo de condutividade térmica de um cermeto que contém 90 %v de partículas de carbeto de titânio (TiC) em uma matriz de níquel. Considere a condutividade térmica de 27 e 67 W/m · K para o TiC e o Ni, respectivamente.
- 16.3** Um compósito com partículas grandes de tungstênio em uma matriz de cobre deve ser preparado. Se as frações volumétricas de tungstênio e cobre são de 0,70 e 0,30, respectivamente, estime o limite superior para a rigidez específica desse compósito a partir dos dados a seguir.

	<i>Massa Específica</i>	<i>Módulo de Elasticidade (GPa)</i>
Cobre	8,9	110
Tungstênio	19,3	407

- 16.4 (a)** Qual é a diferença entre *cimento* e *concreto*?
- (b)** Cite três limitações importantes que restringem o emprego do concreto como um material estrutural.
- (c)** Explique sucintamente três técnicas que são usadas para aumentar a resistência do concreto empregando-se um reforço.

Compositos Reforçados por Dispersão

- 16.5** Cite uma semelhança e duas diferenças entre o endurecimento por precipitação e o aumento da resistência por dispersão.

Influência do Comprimento da Fibra

- 16.6** Para uma combinação fibra de vidro-matriz epóxi, a razão crítica entre o comprimento e o diâmetro da fibra é de 40. Usando os dados na Tabela 16.4, determine a resistência da ligação fibra-matriz.
- 16.7 (a)** Para um compósito reforçado com fibras, a eficiência do reforço η depende do comprimento das fibras l segundo a relação

$$\eta = \frac{l - 2x}{l}$$

em que x representa o comprimento da fibra em cada extremidade que não contribui para a transferência da carga. Trace um gráfico de η em função de l para valores de l de até 50 mm (2,0 in), supondo que $x = 1,25$ mm (0,05 in).

- (b)** Qual é o comprimento necessário para uma eficiência de reforço de 0,90?

Influência da Orientação e da Concentração das Fibras

- 16.8** Um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas deve ser produzido com 45 %v de fibras de aramida e 55 %v de uma matriz de policarbonato; as características mecânicas desses dois materiais são as seguintes:

	<i>Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]</i>	<i>Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]</i>
Fibra de aramida	131 (19 × 10 ⁶)	3600 (520.000)
Policarbonato	2,4 (3,5 × 10 ⁵)	65 (9425)

A tensão sobre a matriz de policarbonato quando as fibras de aramida falham é de 35 MPa (5075 psi).

Para esse compósito, calcule:

- (a)** O limite de resistência à tração longitudinal
- (b)** O módulo de elasticidade longitudinal

- 16.9** É possível produzir um compósito com matriz epóxi e fibras de aramida contínuas e orientadas, com módulos de elasticidade longitudinal e transversal de 35 GPa (5 × 10⁶ psi) e 5,17 GPa (7,5 × 10⁵ psi), respectivamente? Por quê? Considere o módulo de elasticidade do epóxi como de 3,4 GPa (4,93 × 10⁵ psi).

- 16.10** Para um compósito reforçado com fibras contínuas e orientadas, os módulos de elasticidade nas direções longitudinal e transversal são de 33,1 e 3,66 GPa (4,8 × 10⁶ e 5,3 × 10⁵ psi), respectivamente. Determine os módulos de elasticidade das fases fibra e matriz se a fração volumétrica das fibras é de 0,30.

- 16.11 (a)** Verifique se a Equação 16.11, a expressão para a razão entre as cargas na fibra e na matriz (F_f/F_m), é válida.

(b) Qual é a razão F_f/F_c em termos de E_f , E_m e V_f ?

- 16.12** Em um compósito de náilon 6,6 reforçado com fibras de carbono contínuas e alinhadas, as fibras devem suportar 97% de uma carga aplicada na direção longitudinal.

(a) Considerando os dados fornecidos, determine a fração volumétrica de fibras necessária.

(b) Qual será o limite de resistência à tração desse compósito? Considere que a tensão na matriz no momento da falha da fibra seja de 50 MPa (7250 psi).

	<i>Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]</i>	<i>Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]</i>
Fibra de carbono	260 (37 × 10 ⁶)	4000 (580.000)
Náilon 6,6	2,8 (4,0 × 10 ⁵)	76 (11.000)

- 16.13** Considere que o compósito descrito no Problema 16.8 tenha uma área de seção transversal de 480 mm² (0,75 in²) e que seja submetido a uma carga longitudinal de 53.400 N (12.000 lb_f).

- (a)** Calcule a razão entre as cargas na fibra e na matriz.
- (b)** Calcule as cargas reais suportadas pelas fases fibra e matriz.
- (c)** Calcule a magnitude da tensão em cada fase, fibra e matriz.
- (d)** Qual é a deformação sofrida pelo compósito?

- 16.14** Um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas com uma área de seção transversal de 970 mm² (1,5 in²) está submetido a uma carga externa de tração. Se as tensões suportadas pelas fases fibra e matriz são de 215 MPa (31.300 psi) e 5,38 MPa (780 psi), respectivamente, a força suportada pela fase fibra é de 76.800 N (17.265 lb_f) e a deformação longitudinal total do compósito é de 1,56 × 10⁻³, determine:

- (a)** A força suportada pela fase matriz
- (b)** O módulo de elasticidade do material compósito na direção longitudinal
- (c)** Os módulos de elasticidade das fases fibra e matriz.

- 16.15** Calcule a resistência longitudinal de um compósito com matriz epóxi e fibras de carbono alinhadas com uma fração volumétrica de fibras de 0,20, considerando o seguinte: (1) um diâmetro médio das fibras de 6×10^{-3} mm ($2,4 \times 10^{-4}$ in); (2) um comprimento médio das fibras de 8,0 mm (0,31 in); (3) uma resistência à ruptura das fibras de 4,5 GPa ($6,5 \times 10^5$ psi); (4) uma resistência da ligação fibra-matriz de 75 MPa (10.900 psi); (5) uma tensão na matriz na falha do compósito de 6,0 MPa (870 psi); e (6) um limite de resistência à tração da matriz de 60 MPa (8700 psi).
- 16.16** Deseja-se produzir um compósito com matriz epóxi e fibras de carbono alinhadas com limite de resistência à tração longitudinal de 500 MPa (72.500 psi). Calcule a fração volumétrica de fibras necessária, se (1) o diâmetro e o comprimento médios das fibras são de 0,01 mm ($3,9 \times 10^{-4}$ in) e 0,5 mm (2×10^{-2} in), respectivamente; (2) a resistência à ruptura das fibras é de 4,0 GPa ($5,8 \times 10^5$ psi); (3) a resistência da ligação fibra-matriz é de 25 MPa (3625 psi); e (4) a tensão na matriz na falha do compósito é de 7,0 MPa (1000 psi).
- 16.17** Calcule o limite de resistência à tração longitudinal de um compósito com matriz epóxi e fibras de vidro alinhadas no qual o diâmetro e o comprimento médios das fibras são de 0,015 mm ($5,9 \times 10^{-4}$ in) e 2,0 mm (0,08 in), respectivamente, e a fração volumétrica das fibras é de 0,25. Considere que (1) a resistência da ligação fibra-matriz é de 100 MPa (14.500 psi), (2) a resistência à ruptura das fibras é de 3500 MPa (5×10^5 psi) e (3) a tensão na matriz na falha do compósito é de 5,5 MPa (800 psi).
- 16.18 (a)** A partir dos dados para os módulos de elasticidade na Tabela 16.2 para compósitos de policarbonato reforçados com fibras de vidro, determine o valor do parâmetro de eficiência da fibra para teores de fibras de 20, 30 e 40 %v.
- (b)** Estime o módulo de elasticidade para 50 %v de fibras de vidro.

A Fase Fibra

A Fase Matriz

- 16.19** Para um compósito de matriz polimérica reforçado com fibras:
- (a)** Liste três funções da fase matriz.
- (b)** Compare as características mecânicas desejadas para as fases matriz e fibra.
- (c)** Cite duas razões pelas quais deve existir uma ligação forte entre a fibra e a matriz na interface.
- 16.20 (a)** O que diferencia as fases matriz e dispersa em um material compósito?
- (b)** Compare as características mecânicas das fases matriz e dispersa nos compósitos reforçados com fibras.

Compósitos com Matriz Polimérica

- 16.21 (a)** Calcule as resistências longitudinais específicas dos compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras de vidro, fibras de carbono e fibras de aramida na Tabela 16.5 e compare com as propriedades das seguintes ligas: aço inoxidável 17-7PH laminado a frio, aço-carbono comum 1040 normalizado, liga de alumínio 7075-T6, latão para cartuchos C26000 trabalhado a frio

(revenido H04), liga de magnésio AZ31B extrudada e liga de titânio Ti-5Al-2,5Sn recozida.

(b) Compare os módulos específicos dos mesmos três compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras com as mesmas ligas metálicas. As massas específicas (ou seja, gravidades específicas), os limites de resistência à tração e os módulos de elasticidade para essas ligas metálicas podem ser encontrados nas Tabelas B.1, B.4 e B.2, respectivamente, no Apêndice B.

- 16.22 (a)** Liste quatro razões pelas quais as fibras de vidro são mais comumente utilizadas como reforço.

(b) Por que a perfeição da superfície das fibras de vidro é tão importante?

(c) Que medidas são tomadas para proteger a superfície das fibras de vidro?

- 16.23** Cite a diferença entre *carbono* e *grafita*.

- 16.24 (a)** Cite várias razões pelas quais os compósitos reforçados com fibras de vidro são amplamente utilizados.

(b) Cite várias limitações desse tipo de compósito.

Compósitos Híbridos

- 16.25 (a)** O que é um compósito híbrido?

(b) Liste duas vantagens importantes dos compósitos híbridos em relação aos compósitos fibrosos comuns.

- 16.26 (a)** Escreva uma expressão para o módulo de elasticidade para um compósito híbrido no qual as fibras de ambos os tipos estão orientadas na mesma direção.

(b) Usando essa expressão, calcule o módulo de elasticidade longitudinal de um compósito híbrido formado por fibras de aramida e de vidro em frações volumétricas de 0,25 e 0,35, respectivamente, em uma matriz de resina poliéster [$E_m = 4,0$ GPa (6×10^5 psi)].

- 16.27** Desenvolva uma expressão geral análoga à Equação 16.16 para o módulo de elasticidade transversal de um compósito híbrido formado por dois tipos diferentes de fibras contínuas e alinhadas.

Processamento de Compósitos Reforçados com Fibras

- 16.28** Descreva sucintamente os processos de fabricação por *pultrusão*, *enrolamento filamentar* e para a *produção de prepregs*; cite as vantagens e desvantagens de cada um.

Compósitos Laminados

Painéis-Sanduíche

- 16.29** Descreva sucintamente os *compósitos laminados*. Qual é a principal razão para a fabricação desses materiais?

- 16.30 (a)** Descreva sucintamente os painéis-sanduíche.

(b) Qual é a principal razão para a fabricação desses compósitos estruturais?

(c) Quais são as funções das faces e do núcleo?

Problemas com Planilha Eletrônica

- 16.1PE** Para um compósito com matriz polimérica e fibras alinhadas, desenvolva uma planilha eletrônica que permita ao usuário calcular o limite de resistência à tração longitudinal após entrar com os valores para os seguintes parâmetros: fração volumétrica das fibras, diâmetro médio das fibras, comprimento médio das fibras, resistência à ruptura das fibras, resistência da ligação fibra-matriz,

tensão na matriz na falha do compósito, e limite de resistência à tração da matriz.

- 16.2PE** Gere uma planilha eletrônica para o projeto de um eixo compósito tubular (Exemplo de Projeto 16.1) — ou seja, para determinar quais, entre os materiais fibrosos disponíveis, proporcionam a rigidez necessária e, entre essas possibilidades, qual custará menos. As fibras são contínuas e estão alinhadas paralelamente ao eixo do tubo. O usuário deve poder entrar com os valores para os seguintes parâmetros: diâmetros interno e externo do tubo, comprimento do tubo, deflexão máxima no ponto central axial para uma dada carga aplicada, fração volumétrica máxima de fibra, módulos de elasticidade da matriz e todas as fibras, massas específicas da matriz e das fibras, e custo por unidade de massa para a matriz e todas as fibras.

PROBLEMAS DE PROJETO

- 16.P1** Os materiais compósitos estão sendo empregados amplamente em equipamentos esportivos.

(a) Liste pelo menos quatro implementos esportivos diferentes que são feitos ou que contêm materiais compósitos.

(b) Para um desses implementos, escreva uma redação descrevendo o seguinte: (1) Os materiais empregados nas fases matriz e dispersa e, se possível, as proporções de cada fase; (2) a natureza da fase dispersa (ou seja, fibras contínuas); e (3) o processo pelo qual o implemento é fabricado.

Influência da Orientação e da Concentração das Fibras

- 16.P2** Deseja-se produzir um compósito em epóxi reforçado com fibras contínuas e alinhadas contendo um máximo de 40 %v de fibras. Além disso, é necessário um módulo de elasticidade longitudinal mínimo de 55 GPa (8×10^6 psi), assim como um limite de resistência à tração mínimo de 1200 MPa (175.000 psi). Entre as fibras vidro-E, carbono (PAN com módulo-padrão) e aramida, quais são as possíveis candidatas e por quê? O epóxi tem um módulo de elasticidade de 3,1 GPa ($4,5 \times 10^5$ psi) e um limite de resistência à tração de 69 MPa (11.000 psi). Também, considere os seguintes níveis de tensão sobre a matriz epóxi na falha da fibra: vidro-E, 70 MPa (10.000 psi); carbono (PAN com módulo-padrão), 30 MPa (4350 psi); e aramida, 50 MPa (7250 psi). Outros dados para as fibras estão contidos nas Tabelas B.2 e B.4 no Apêndice B. Para as fibras de aramida, use o valor mínimo da faixa de valores de resistência na Tabela B.4.

- 16.P3** Deseja-se produzir um compósito em epóxi reforçado com fibras de carbono contínuas e orientadas, com um módulo de elasticidade de pelo menos 69 GPa (10×10^6 psi) na direção de alinhamento das fibras. A massa específica máxima permitida é de 1,40. Dadas as informações da tabela a seguir, é possível obter esse compósito? Por quê? Considere que a massa específica do compósito possa ser determinada a partir de uma relação semelhante à Equação 16.10a.

	<i>Massa Específica</i>	<i>Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]</i>
Fibra de carbono	1,80	260 (37×10^6)
Epóxi	1,25	2,4 ($3,5 \times 10^5$)

- 16.P4** Deseja-se fabricar um compósito em poliéster reforçado com fibras de vidro contínuas e alinhadas, com um limite de resistência à tração de pelo menos 1250 MPa (180.000 psi) na direção longitudinal. A massa específica máxima possível é de 1,80. Considerando os dados a seguir, determine se tal compósito é possível. Justifique sua decisão. Considere um valor de 20 MPa para a tensão na matriz na falha da fibra.

	<i>Massa Específica</i>	<i>Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]</i>
Fibra de vidro	2,50	3500 (5×10^5)
Poliéster	1,35	50 ($7,25 \times 10^3$)

- 16.P5** É necessário fabricar um compósito com matriz epóxi e fibras de vidro descontínuas e alinhadas, com um limite de resistência à tração longitudinal de 1200 MPa (175.000 psi), usando uma fração volumétrica de fibras de 0,35. Calcule a resistência à fratura necessária para as fibras considerando que seu diâmetro e comprimento médios são de 0,015 mm ($5,9 \times 10^{-4}$ in) e 5,0 mm (0,20 in), respectivamente. A resistência da ligação fibra-matriz é de 80 MPa (11.600 psi) e a tensão na matriz na falha do compósito é de 6,55 MPa (950 psi).

- 16.P6** Um eixo tubular semelhante ao mostrado na Figura 16.11 deve ser projetado com um diâmetro externo de 100 mm (4 in) e um comprimento de 1,25 m (4,1 ft). A característica mecânica de maior importância é a rigidez à flexão em termos do módulo de elasticidade longitudinal. A rigidez deve ser especificada como a deflexão máxima admissível em flexão; quando submetido a uma flexão em três pontos, como na Figura 12.30, uma carga de 1700 N (380 lb_f) deve produzir uma deflexão elástica não superior a 0,20 mm (0,008 in) na posição central.

Serão empregadas fibras contínuas orientadas paralelamente ao eixo do tubo; os possíveis materiais para as fibras são vidro e carbono nos módulos classificados como padrão, intermediário e alto. O material da matriz deve ser uma resina epóxi, e a fração volumétrica da fibra 0,40.

(a) Decida quais das quatro fibras são possíveis candidatas para essa aplicação, e, para cada candidata, determine o diâmetro interno necessário consistente com os critérios estipulados.

(b) Para cada candidata, determine o custo necessário, e, com base nesse parâmetro, especifique a fibra que seria a menos cara para ser usada.

O módulo de elasticidade, a massa específica e os dados referentes aos custos para os materiais das fibras e da matriz estão incluídos na Tabela 16.6.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 16.1FE** As propriedades mecânicas de alguns metais podem ser melhoradas pela incorporação de finas partículas dos seus óxidos. Se os módulos de elasticidade de um metal hipotético e do seu óxido são de 55 e 430 GPa, respectivamente, qual é o valor para o limite superior

do módulo de elasticidade para um compósito que possui uma composição com 31 %v de partículas de óxido?

- (A) 48,8 GPa
- (B) 75,4 GPa
- (C) 138 GPa
- (D) 171 GPa

16.2FE Como as fibras *contínuas* ficam normalmente orientadas nos compósitos fibrosos?

- (A) Alinhadas
- (B) Parcialmente orientadas
- (C) Aleatoriamente orientadas
- (D) Todas as respostas acima.

16.3FE Em comparação a outros materiais cerâmicos, os compósitos com matriz cerâmica possuem melhor/mais alta:

- (A) Resistência à oxidação
- (B) Estabilidade em temperaturas elevadas
- (C) Tenacidade à fratura
- (D) Todos os itens acima.

16.4FE Um compósito híbrido com fibras contínuas e alinhadas consiste em fibras de aramida e de vidro que se encontram no interior de uma matriz de resina polimérica. Calcule o módulo de elasticidade longitudinal desse material se as respectivas frações volumétricas são de 0,24 e 0,28, sendo fornecidos os seguintes dados:

<i>Material</i>	<i>Módulo de Elasticidade (GPa)</i>
Poliéster	2,5
Fibras de aramida	131
Fibras de vidro	72,5

- (A) 5,06 GPa
- (B) 32,6 GPa
- (C) 52,9 GPa
- (D) 131 GPa

Capítulo 17 Corrosão e Degradação dos Materiais

(a) Um Ford Sedan Deluxe 1936 que possui uma carroceria feita inteiramente em aço inoxidável não pintado. Seis desses carros foram fabricados para prover um teste definitivo quanto à durabilidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Cada automóvel rodou centenas de milhares de quilômetros por dia. Embora o acabamento da superfície no aço inoxidável permanecesse essencialmente o mesmo de quando o carro deixou a linha de montagem do fabricante, outros componentes

em materiais que não o aço inoxidável, tais como motor, amortecedores, freios, molas, embreagem, transmissão e engrenagens, tiveram que ser substituídos; por exemplo, um carro teve três motores.

(b) Em contraste, um automóvel clássico do mesmo período que o apresentado em (a), que está enferrujando em um campo em Bodie, Califórnia. Sua carroceria é feita em aço-carbono comum, que um dia foi pintada. Essa tinta oferecia uma proteção limitada para o aço, que é suscetível à corrosão em ambientes atmosféricos normais.

Cortesia de Dan L. Greenfield, Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, PA



(a)



(b)

© EHStock/iStockphoto

POR QUE ESTUDAR *Corrosão e Degradação dos Materiais*?

Com um conhecimento dos tipos e uma compreensão dos mecanismos e das causas da corrosão e da degradação, é possível tomar medidas para prevenir que esses fenômenos ocorram. Por

exemplo, podemos alterar a natureza do ambiente, selecionar um material que seja relativamente não reativo, e/ou proteger o material contra uma deterioração apreciável.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Distinguir entre as reações eletroquímicas de *oxidação e de redução*.
2. Descrever par galvânico, semipilha-padrão e eletrodo-padrão de hidrogênio.
3. Calcular o potencial de uma pilha e escrever a direção espontânea da reação eletroquímica para dois metais puros que estejam conectados eletricamente e também submersos em soluções dos seus respectivos íons.
4. Determinar a taxa de oxidação de um metal, dada a densidade de corrente da reação.
5. Citar e descrever sucintamente os tipos de polarização diferentes e especificar as condições sob as quais cada uma controla a taxa de reação.
6. Para cada uma das oito formas de corrosão e de fragilização por hidrogênio, descrever a natureza do processo de deterioração e então mencionar o mecanismo proposto.
7. Listar cinco medidas comumente consideradas para prevenção da corrosão.
8. Explicar por que os materiais cerâmicos são, em geral, muito resistentes à corrosão.
9. Para os materiais poliméricos, discutir (a) dois processos de degradação que ocorrem quando eles são expostos a solventes líquidos e (b) as causas e as consequências da ruptura de ligações na cadeia molecular.

17.1 INTRODUÇÃO

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais apresenta algum tipo de interação com um grande número de ambientes diferentes. Com frequência, tais interações comprometem a utilidade de um material como resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), de outras propriedades físicas ou de sua aparência. Ocasionalmente, para o pesar de um engenheiro de projetos, o comportamento de um material à degradação para uma dada aplicação é ignorado, com consequências adversas.

corrosão

Os mecanismos de deterioração são diferentes para os três tipos de materiais. Nos metais, existe uma efetiva perda de material, quer pela dissolução (**corrosão**) ou pela formação de uma incrustação ou filme não metálico (*oxidação*). Os materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que ocorre, em geral, sob temperaturas elevadas ou em ambientes extremos; com frequência, o processo também é chamado de corrosão. Para os polímeros, os mecanismos e as consequências são diferentes daqueles exibidos pelos metais e cerâmicas, e o termo **degradação** é empregado com maior frequência. Os polímeros podem se dissolver quando expostos a um solvente líquido, ou podem absorver o solvente e inchar; além disso, a radiação eletromagnética (principalmente a ultravioleta) e o calor podem causar alterações em suas estruturas moleculares.

degradação

A deterioração de cada um desses tipos de materiais é discutida neste capítulo, com especial atenção para o mecanismo, a resistência ao ataque causado por vários ambientes, e as medidas empregadas para prevenir ou reduzir a degradação.

Corrosão de Metais

A corrosão é definida como o ataque destrutivo e não intencional de um metal; esse ataque é eletroquímico e começa normalmente na superfície. O problema da corrosão metálica é de proporções significativas; em termos econômicos, estima-se que aproximadamente 5% das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão. As consequências da corrosão são muito comuns. Um exemplo familiar é a ferrugem em carrocerias, radiadores e componentes de exaustão de automóveis.

Os processos de corrosão também são aplicados ocasionalmente para se obter proveito. Por exemplo, os procedimentos de ataque químico, como os discutidos na Seção 4.10, fazem uso da reatividade química seletiva dos contornos dos grãos ou dos vários constituintes microestruturais.

17.2 CONSIDERAÇÕES ELETROQUÍMICAS

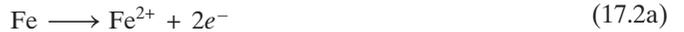
Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, ou seja, consiste em uma reação química na qual há uma transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os átomos dos metais caracterizam-se por perder ou ceder elétrons, em uma reação chamada de **oxidação**. Por exemplo, um metal hipotético M com uma valência de n (ou n elétrons de valência) pode sofrer oxidação de acordo com a reação

oxidação

Reação de oxidação para o metal M



em que M torna-se um íon carregado positivamente $n+$, que nesse processo perde seus n elétrons de valência; e^{-} é usado para simbolizar um elétron. Exemplos nos quais um metal se oxida são



anodo

O local onde ocorre a oxidação é chamado de **anodo**; a oxidação é frequentemente chamada de reação anódica.

redução

Os elétrons gerados de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para outra espécie química e tornar-se parte dela; isso é se denomina reação de **redução**. Por exemplo, alguns metais sofrem corrosão em soluções ácidas, que apresentam concentrações elevadas de íons hidrogênio (H^{+}); os íons H^{+} são reduzidos da seguinte maneira:

Redução de íons hidrogênio em uma solução ácida



e gás hidrogênio (H_2) é liberado.

Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o metal é exposto. Para uma solução ácida contendo oxigênio dissolvido, provavelmente ocorrerá uma redução conforme a reação

Reação de redução em uma solução ácida contendo oxigênio dissolvido



Para soluções aquosas neutras ou básicas nas quais também há oxigênio dissolvido, a reação mais provável será

Reação de redução em uma solução neutra ou básica contendo oxigênio dissolvido



Quaisquer íons metálicos presentes na solução podem também ser reduzidos; para íons que podem existir em mais de um estado de valência (íons multivalentes), a redução pode ocorrer segundo

Redução de um íon metálico multivalente para um estado de valência menor



em que o íon metálico diminui seu estado de valência aceitando um elétron. Um metal pode ser totalmente reduzido de um estado iônico para um estado metálico neutro, de acordo com

Redução de um íon metálico até o seu átomo eletricamente neutro



catodo

O local onde ocorre redução é chamado de **catodo**. É possível que ocorram simultaneamente duas ou mais das reações de redução precedentes.

Uma reação eletroquímica global deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma de redução, e será a soma delas; com frequência, as reações individuais de oxidação e de redução são denominadas *semirreações*. Não pode haver nenhum acúmulo líquido de cargas elétricas dos elétrons e íons; ou seja, a taxa total de oxidação deve ser igual à taxa total de redução; em outras palavras, todos os elétrons gerados na oxidação devem ser consumidos na redução.

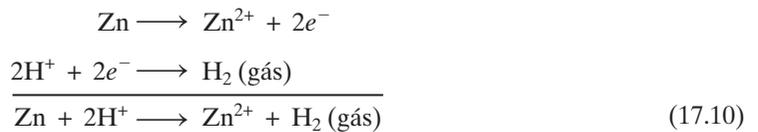
Por exemplo, considere o metal zinco imerso em uma solução ácida contendo íons H^+ . Em algumas regiões na superfície do metal, o zinco sofrerá oxidação ou corrosão, como está ilustrado na Figura 17.1, de acordo com a reação



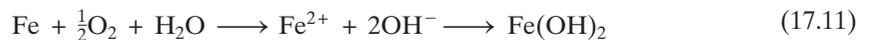
Uma vez que o zinco é um metal, e portanto um bom condutor elétrico, esses elétrons podem ser transferidos para uma região adjacente em que os íons H^+ são reduzidos de acordo com



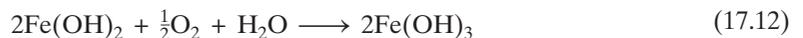
Se nenhuma outra reação de oxidação ou redução ocorrer, a reação eletroquímica total será simplesmente a soma das reações 17.8 e 17.9, ou



Outro exemplo é a oxidação ou a ferrugem do ferro em água, a qual contém oxigênio dissolvido. Esse processo ocorre em duas etapas; primeiramente, o Fe é oxidado a Fe^{2+} [como $Fe(OH)_2$],



na segunda etapa, é oxidado a Fe^{3+} [como $Fe(OH)_3$], de acordo com



O composto $Fe(OH)_3$ é a tão familiar ferrugem.

Como consequência da oxidação, os íons metálicos podem transferir-se para a solução corrosiva na forma de íons (reação 17.8), ou podem formar um composto insolúvel com elementos não metálicos, como na reação 17.12.



Verificação de Conceitos 17.1 Você esperaria que o ferro sofresse corrosão em água de alta pureza? Por que sim, ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Potenciais de Eletrodo

Nem todos os materiais metálicos se oxidam para formar íons com o mesmo grau de facilidade. Considere a pilha eletroquímica mostrada na Figura 17.2. No lado esquerdo está uma peça em ferro puro, imersa em uma solução contendo íons Fe^{2+} em uma concentração de $1 M$.¹ O outro lado da pilha consiste em um eletrodo de cobre puro em uma solução $1 M$ de íons Cu^{2+} . As semipilhas estão separadas por uma membrana, que limita a mistura das duas soluções. Se os eletrodos de ferro e de cobre forem conectados eletricamente, a redução ocorrerá sobre o cobre à custa da oxidação do ferro, da seguinte maneira:



molaridade

¹A concentração de soluções líquidas é expressa com frequência em termos da **molaridade**, M , que é o número de mols de soluto por litro (1000 cm^3) de solução.

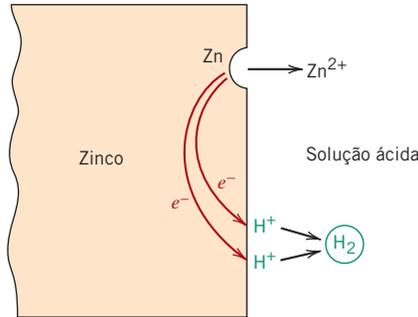


Figura 17.1 Reações eletroquímicas que estão associadas à corrosão do zinco em uma solução ácida. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

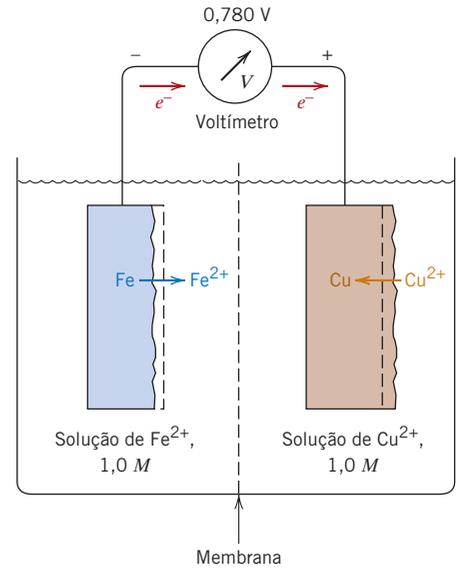


Figura 17.2 Uma pilha eletroquímica que consiste em eletrodos de ferro e cobre, cada qual imerso em uma solução 1 M dos seus íons. O ferro sofre corrosão, enquanto o cobre eletrodeposita.

ou os íons Cu^{2+} depositarão (eletrodepositarão) como cobre metálico sobre o eletrodo de cobre, enquanto o ferro irá se dissolver (corroer) no outro lado da pilha indo para a solução como íons Fe^{2+} . Dessa forma, as reações para as duas semipilhas são representadas pelas relações



Quando uma corrente passa através do circuito externo, os elétrons gerados na oxidação do ferro fluem para a pilha de cobre, para que os íons Cu^{2+} sejam reduzidos. Além disso, haverá um movimento líquido dos íons de cada pilha para a outra através da membrana. Isso é chamado de *par galvânico* — dois metais que estão conectados eletricamente em um **eletrólito** líquido, no qual um metal torna-se um anodo e sofre corrosão, enquanto o outro atua como um catodo.

Um potencial elétrico, ou voltagem, ocorrerá entre as duas semipilhas, e sua magnitude pode ser determinada se um voltímetro for conectado no circuito externo. Um potencial de 0,780 V será gerado em uma pilha galvânica cobre-ferro quando a temperatura for de 25°C (77°F).

Considere agora outro par galvânico que consiste na mesma semipilha de ferro, conectada a um eletrodo de zinco metálico que está imerso em uma solução 1 M de íons Zn^{2+} (Figura 17.3). Nesse caso, o zinco é o anodo e sofre corrosão, enquanto o Fe, agora, torna-se o catodo. A reação eletroquímica é, então,



O potencial associado a essa pilha é de 0,323 V.

Dessa forma, os diversos pares de eletrodos apresentam diferentes potenciais; a magnitude desse potencial pode ser considerada como representativa da força motriz para a reação eletroquímica de oxidação-redução. Consequentemente, os materiais metálicos podem ser classificados de acordo com sua tendência em sofrer oxidação quando são acoplados a outros metais em soluções dos seus respectivos íons. Uma semipilha semelhante às descritas anteriormente [isto é, um eletrodo de um metal puro imerso em uma solução 1 M dos seus íons e a 25°C (77°F)] é denominada uma **semipilha-padrão**.

eletrólito

semipilha-padrão

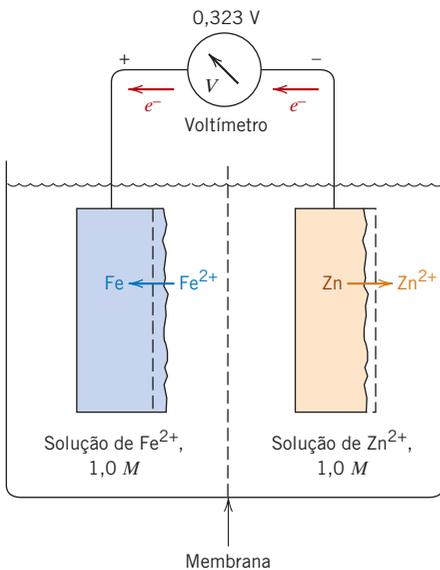


Figura 17.3 Pilha eletroquímica que consiste em eletrodos de ferro e de zinco, cada qual imerso em uma solução 1 M dos seus íons. O ferro eletrodeposita, enquanto o zinco sofre corrosão.

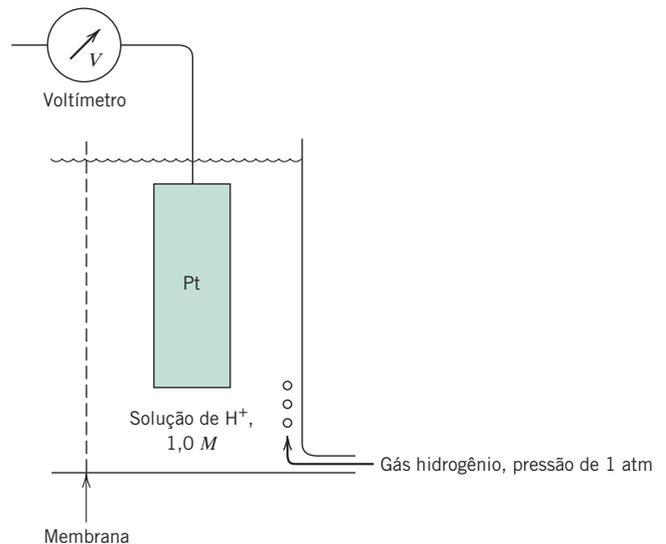


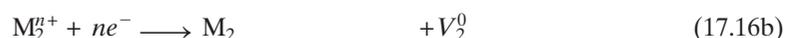
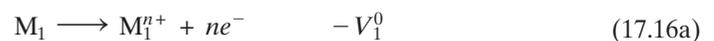
Figura 17.4 Semipilha-padrão de referência de hidrogênio.

A Série de Potenciais de Eletrodo-Padrão

As medidas de potencial de pilha representam apenas diferenças de potencial elétrico; portanto, é conveniente estabelecer um ponto de referência, ou uma pilha de referência, em relação à qual as outras semipilhas podem ser comparadas. Essa pilha de referência, escolhida arbitrariamente, é o eletrodo-padrão de hidrogênio (Figura 17.4), que consiste em um eletrodo inerte de platina imerso em uma solução 1 M de íons H^+ , saturada com gás hidrogênio. O eletrodo-padrão é borbulhado através da solução a uma pressão de 1 atm e a uma temperatura de $25^\circ C$ ($77^\circ F$). A platina propriamente dita não participa na reação eletroquímica; ela atua apenas como uma superfície sobre a qual os átomos de hidrogênio podem ser oxidados ou os íons hidrogênio podem ser reduzidos. A **série de potenciais de eletrodo** (Tabela 17.1) é gerada pelo acoplamento de semipilhas-padrão para vários metais ao eletrodo-padrão de hidrogênio, seguido pela classificação dessas semipilhas de acordo com o potencial medido. A Tabela 17.1 representa a tendência à corrosão para vários metais; aqueles na parte superior da tabela (isto é, o ouro e a platina) são *metais nobres*, ou quimicamente inertes. Ao mover-se para baixo na tabela, os metais tornam-se cada vez mais *ativos*, ou seja, ficam mais suscetíveis à oxidação. O sódio e o potássio têm as maiores reatividades.

Os potenciais na Tabela 17.1 são para as semirreações das *reações de redução*, com os elétrons no lado esquerdo da equação química; para a oxidação, a direção da reação é a inversa, e o sinal do potencial é trocado.

Considere as reações gerais envolvendo a oxidação de um metal M_1 e a redução do metal M_2 , conforme



em que V^0 são os potenciais-padrão obtidos da série de potenciais de eletrodo-padrão. Uma vez que o metal M_1 é oxidado, o sinal de V_1^0 é oposto ao apresentado na Tabela 17.1. A soma das Equações 17.16a e 17.16b fornece



série de potenciais
de eletrodo
(série de força
eletromotriz)

Tabela 17.1

A Série de Potenciais de Eletrodo-Padrão

	Reação do Eletrodo	Potencial-padrão de Eletrodo, V^0 (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1,420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	~+1,2
	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0,800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0,000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0,136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2,714
	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2,924

↑
Progressivamente
mais inerte
(catódico)

↓
Progressivamente
mais ativo
(anódico)

Potencial da pilha eletroquímica para duas semipilhas-padrão que estão acopladas eletricamente

e o potencial global para a pilha, ΔV^0 , é

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \quad (17.18)$$

Para essa reação ocorrer espontaneamente, ΔV^0 deve ser positivo; se ele for negativo, a direção espontânea para a reação da pilha é simplesmente a inversa à da Equação 17.17. Quando semipilhas-padrão são acopladas entre si, o metal localizado mais abaixo na Tabela 17.1 sofrerá oxidação (ou seja, corrosão), enquanto o posicionado mais acima na tabela será reduzido.

Influência da Concentração e da Temperatura sobre o Potencial da Pilha

A série de potenciais de eletrodo aplica-se a pilhas eletroquímicas altamente idealizadas (isto é, a metais puros em soluções 1 M dos seus íons, a 25°C). A mudança da temperatura ou da concentração da solução, ou a utilização de eletrodos feitos de ligas em vez de metais puros, mudará o potencial da pilha, e, em alguns casos, a direção da reação espontânea pode ser revertida.

Considere novamente a reação eletroquímica descrita pela Equação 17.17. Se os eletrodos M_1 e M_2 forem metais puros, o potencial da pilha dependerá da temperatura absoluta T e das concentrações molares dos íons $[M_1^{n+}]$ e $[M_2^{n+}]$, de acordo com a equação de Nernst:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (17.19)$$

Equação de Nernst — Potencial da pilha eletroquímica para duas semipilhas que estão acopladas eletricamente e para as quais as concentrações dos íons na solução são diferentes de 1 M

em que R é a constante dos gases, n é o número de elétrons que participam em cada uma das reações das semipilhas, e \mathcal{F} é a constante de Faraday, 96.500 C/mol — a magnitude de carga por mol ($6,022 \times 10^{23}$) de elétrons. A 25°C (aproximadamente a temperatura ambiente),

Forma simplificada da Equação 17.19 para $T = 25^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente)

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (17.20)$$

para fornecer ΔV em volts. Novamente, para que a reação seja espontânea, ΔV deve ser positivo. Como esperado, para concentrações de 1 M de ambos os tipos de íons (isto é, para $[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$), a Equação 17.19 simplifica-se para a Equação 17.18.



Verificação de Conceitos 17.2 Modifique a Equação 17.19 para o caso em que os metais M_1 e M_2 são ligas.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 17.1

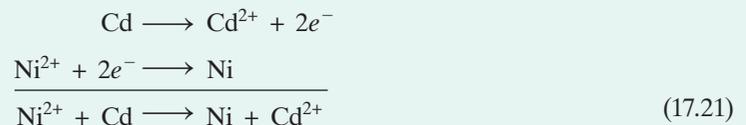
Determinação das Características da Pilha Eletroquímica

Metade de uma pilha eletroquímica consiste em um eletrodo de níquel puro em uma solução contendo íons Ni^{2+} ; a outra metade é um eletrodo de cádmio imerso em uma solução de Cd^{2+} .

- (a) Se a pilha é uma pilha-padrão, escreva a reação global espontânea e calcule o potencial gerado.
 (b) Calcule o potencial da pilha a 25°C se as concentrações de Cd^{2+} e Ni^{2+} forem de 0,5 e 10^{-3}M , respectivamente. A direção da reação espontânea ainda é a mesma que a da pilha-padrão?

Solução

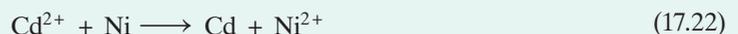
- (a) O eletrodo de cádmio será oxidado e o eletrodo de níquel reduzido, uma vez que o cádmio está mais abaixo na série de potenciais de eletrodo; dessa forma, as reações espontâneas são



A partir da Tabela 17.1, os potenciais da semipilha para o cádmio e para o níquel são, respectivamente, $-0,403\text{ V}$ e $-0,250\text{ V}$. Portanto, a partir da Equação 17.18,

$$\Delta V = V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0 = -0,250\text{ V} - (-0,403\text{ V}) = +0,153\text{ V}$$

- (b) Para essa parte do problema, a Equação 17.20 deve ser considerada, uma vez que as concentrações das soluções das semipilhas não são mais 1 M. Nesse ponto, é necessário fazer uma estimativa de qual espécie metálica irá oxidar (ou reduzir). Essa escolha será confirmada ou rejeitada com base no sinal de ΔV no final dos cálculos. Como argumentação, vamos assumir que, ao contrário do item (a), o níquel seja oxidado e o cádmio reduzido, de acordo com



Dessa forma,

$$\begin{aligned} \Delta V &= (V_{\text{Cd}}^0 - V_{\text{Ni}}^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= -0,403\text{ V} - (-0,250\text{ V}) - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{10^{-3}}{0,50} \right) \\ &= -0,073\text{ V} \end{aligned}$$

Uma vez que o valor de ΔV é negativo, a direção da reação espontânea é oposta à indicada pela Equação 17.22, ou seja,



Isto é, o cádmio é oxidado e o níquel reduzido.

série galvânica

A Série Galvânica

Embora a Tabela 17.1 tenha sido gerada sob condições altamente idealizadas e possua utilidade limitada, ela, no entanto, indica as reatividades relativas dos metais. Uma classificação mais prática e realista é, entretanto, dada pela **série galvânica**, Tabela 17.2. Ela representa as reatividades relativas de diversos metais e ligas comerciais na água do mar. As ligas próximas ao topo da lista são catódicas e não reativas, enquanto as na parte de baixo são mais anódicas; nenhum potencial é fornecido. Uma comparação entre os potenciais de eletrodo-padrão e a série galvânica revela um alto grau de correspondência entre as posições relativas dos metais puros.

A maioria dos metais e ligas está sujeita à oxidação ou à corrosão em maior ou em menor grau em uma ampla variedade de ambientes; ou seja, eles são mais estáveis em um estado iônico do que como metais. Em termos termodinâmicos, há uma diminuição líquida na energia livre ao ir de um

Tabela 17.2
A Série Galvânica

	Platina
	Ouro
	Grafite
	Titânio
	Prata
	[Aço inoxidável 316 (passivo)
	[Aço inoxidável 304 (passivo)
	[Inconel (80Ni–13Cr–7Fe) (passivo)
	[Níquel (passivo)
	[Monel (70Ni–30Cu)
	Ligas cobre-níquel
	Bronzes (ligas Cu-Sn)
	Cobre
	[Latões (ligas Cu-Zn)
	[Inconel (ativo)
	[Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
	[Aço inoxidável 316 (ativo)
	[Aço inoxidável 304 (ativo)
	[Ferro fundido
	[Ferro e aço
	Ligas de alumínio
	Cádmio
	Alumínio comercialmente puro
	Zinco
	Magnésio e ligas de magnésio

Fonte: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.

estado metálico para estados oxidados. Por consequência, essencialmente todos os metais ocorrem na natureza como compostos — por exemplo, óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfetos e sulfatos. Duas notáveis exceções são os metais nobres ouro e platina. Para eles, na maioria dos ambientes, a oxidação não é favorável; portanto, eles podem existir na natureza no estado metálico.

17.3 TAXA DE CORROSÃO

Os potenciais de semipilha listados na Tabela 17.1 são parâmetros termodinâmicos relacionados com sistemas em equilíbrio. Por exemplo, para as discussões relacionadas com as Figuras 17.2 e 17.3, foi considerado tacitamente que não existia nenhum fluxo de corrente através do circuito externo. Os sistemas reais, quando em corrosão, não estão em equilíbrio; haverá um fluxo de elétrons do anodo para o catodo (correspondente ao curto-circuito das pilhas eletroquímicas nas Figuras 17.2 e 17.3); isso significa que os parâmetros dos potenciais das semipilhas (Tabela 17.1) não podem ser aplicados.

Além disso, esses potenciais de semipilha representam a magnitude de uma força motriz ou a tendência para que ocorra a reação da semipilha específica. No entanto, embora esses potenciais possam ser usados para determinar as direções da reação espontânea, eles não fornecem nenhuma informação sobre as taxas de corrosão. Ou seja, embora um potencial ΔV calculado para uma situação de corrosão específica empregando a Equação 17.20 possa ser um número positivo relativamente grande, a reação pode ocorrer apenas em uma taxa insignificamente lenta. De uma perspectiva de engenharia, estamos interessados em estimar as taxas nas quais os sistemas corroem; isso requer a utilização de outros parâmetros, como discutido a seguir.

A taxa de corrosão, ou a taxa de remoção de material como consequência da ação química, é um importante parâmetro de corrosão, e pode ser expressa como a **taxa de penetração da corrosão (TPC)**, ou a perda de espessura do material por unidade de tempo. A fórmula para esse cálculo é

$$\text{TPC} = \frac{KW}{\rho A t} \quad (17.23)$$

em que W é a perda de peso após um tempo de exposição t ; ρ e A representam, respectivamente, a massa específica e a área exposta da amostra, e K é uma constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado. A TPC é expressa convenientemente em termos ou de mils por ano (mpa) ou milímetros por ano (mm/ano). No primeiro caso, $K = 534$ para fornecer a TPC em mpa (em que 1 mil = 0,001 in), e W , ρ , A e t são especificados em unidades de miligramas, gramas por centímetro cúbico, polegadas quadradas e horas, respectivamente. No segundo caso, $K = 87,6$ para mm/ano, e as unidades para os outros parâmetros são as mesmas que para mils por ano, exceto pelo fato de A ser dada em centímetros quadrados. Para a maioria das aplicações, uma taxa de penetração da corrosão menor que aproximadamente 20 mpa (0,50 mm/ano) é aceitável.

A seguinte tabela é um resumo das unidades para os dois esquemas de taxa de penetração da corrosão:

Unidades da TPC	Valor de K	Unidades			
		W	ρ	A	t
mpa	534	mg	g/cm ³	in ²	h
mm/ano	87,6	mg	g/cm ³	cm ²	h

Uma vez que existe uma corrente elétrica associada às reações de corrosão eletroquímicas, também podemos expressar a taxa de corrosão em termos dessa corrente ou, mais especificamente, da densidade de corrente — ou seja, da corrente por unidade de área superficial do material que está sendo corroído — a qual é designada por i . A taxa r , em unidades de mol/m² · s, é determinada levando em consideração a expressão

$$r = \frac{i}{n \mathcal{F}} \quad (17.24)$$

em que, novamente, n é o número de elétrons associados à ionização de cada átomo metálico, enquanto \mathcal{F} vale 96.500 C/mol.

taxa de penetração da corrosão (TPC)

Taxa de penetração da corrosão — em função da perda de peso da amostra, massa específica, área, e tempo de exposição

Expressão que relaciona a taxa de corrosão e a densidade de corrente

17.4 ESTIMATIVA DA TAXA DE CORROSÃO

Polarização

Considere a pilha eletroquímica padrão Zn/H₂ mostrada na Figura 17.5, colocada em curto-circuito de forma tal que oxidação do zinco e redução do hidrogênio ocorrerão nas respectivas superfícies de seus eletrodos. Os potenciais dos dois eletrodos não estarão nos valores determinados pela Tabela 17.1, pois agora o sistema não está em equilíbrio. O deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio é denominado **polarização**, e a magnitude desse deslocamento é a *sobrevoltagem*, ou sobrepotencial, representada normalmente pelo símbolo η . A sobrevoltagem é expressa em termos de mais ou menos volts (ou milivolts) em relação ao potencial de equilíbrio. Por exemplo, suponha que o eletrodo de zinco na Figura 17.5 tenha um potencial de $-0,621$ V após ter sido conectado ao eletrodo de platina. O potencial de equilíbrio é de $-0,763$ V (Tabela 17.1); portanto,

$$\eta = -0,621 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = +0,142 \text{ V}$$

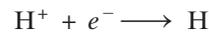
Existem dois tipos de polarização — ativação e concentração. Vamos discutir agora os seus mecanismos, uma vez que eles controlam a taxa das reações eletroquímicas.

Polarização por Ativação

Todas as reações eletroquímicas consistem em uma sequência de etapas que ocorrem em série na interface entre o eletrodo metálico e a solução eletrolítica. A **polarização por ativação** refere-se à condição na qual a taxa de reação é controlada pela etapa que ocorre na taxa mais lenta. O termo *ativação* é aplicado a esse tipo de polarização, pois uma barreira de energia de ativação está associada a essa etapa mais lenta, que limita a taxa de reação.

Para ilustrar, vamos considerar a redução de íons hidrogênio para formar bolhas de gás hidrogênio sobre a superfície de um eletrodo de zinco (Figura 17.6). É concebível que essa reação possa prosseguir de acordo com a sequência de etapas a seguir:

1. Adsorção dos íons H⁺ da solução sobre a superfície do zinco.
2. Transferência de elétrons do zinco para formar um átomo de hidrogênio



3. Combinação de dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio



4. A coalescência de muitas moléculas de hidrogênio para formar uma bolha.

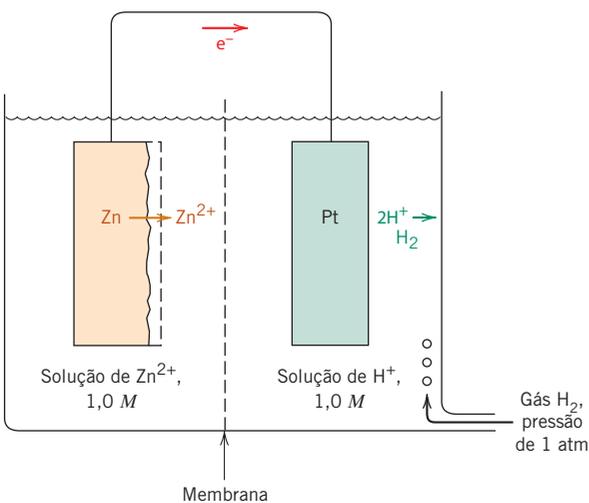


Figura 17.5 Pilha eletroquímica que consiste em eletrodos-padrão de zinco e de hidrogênio colocados em curto circuito.

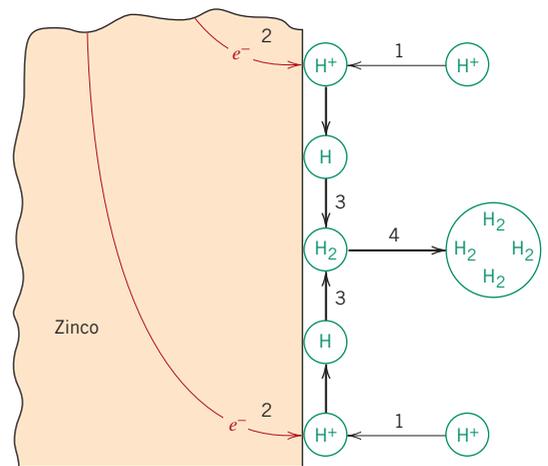


Figura 17.6 Representação esquemática de possíveis etapas na reação de redução do hidrogênio, cuja taxa é controlada pela polarização por ativação. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

polarização

polarização por ativação

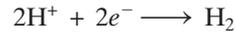
A mais lenta dessas etapas determina a taxa global da reação.

Para a polarização por ativação, a relação entre a sobretensão η_a e a densidade de corrente i é

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (17.25)$$

A relação entre a sobretensão e a densidade de corrente para a polarização por ativação

em que β e i_0 são constantes para a semipilha específica. O parâmetro i_0 é denominado *densidade de corrente de troca*, e merece uma explicação sucinta. O equilíbrio para uma reação de semipilha específica é realmente um estado dinâmico a nível atômico. Ou seja, os processos de oxidação e de redução estão ocorrendo, porém ambos à mesma taxa, de modo que não existe uma reação líquida. Por exemplo, para a pilha-padrão de hidrogênio (Figura 17.4), a redução dos íons hidrogênio que estão em solução ocorrerá na superfície do eletrodo de platina, de acordo com



com uma taxa correspondente de r_{red} . De maneira semelhante, o gás hidrogênio na solução sofrerá oxidação conforme



a uma taxa de r_{oxid} . O equilíbrio existe quando

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}}$$

Essa densidade de corrente de troca é simplesmente a densidade de corrente da Equação 17.24 em equilíbrio, ou seja,

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}} = \frac{i_0}{n\mathcal{F}} \quad (17.26)$$

Igualdade das taxas de oxidação e de redução em condições de equilíbrio e a suas relações com a densidade de corrente de troca

O emprego do termo *densidade de corrente* para i_0 é um pouco enganoso, uma vez que não existe nenhuma corrente resultante. Além disso, o valor para i_0 é determinado experimentalmente e varia de sistema para sistema.

De acordo com a Equação 17.25, quando a sobretensão é traçada como uma função do logaritmo da densidade de corrente, temos como resultado segmentos de retas; esses segmentos estão mostrados na Figura 17.7 para o eletrodo de hidrogênio. O segmento de reta com uma inclinação de $+\beta$ corresponde à semirreação de oxidação, enquanto a reta com uma inclinação de $-\beta$ corresponde à semirreação de redução. Também é importante observar que ambos os segmentos de reta têm origem em i_0 (H_2/H^+), a densidade de corrente de troca, e em uma sobretensão de zero, uma vez que nesse ponto o sistema está em equilíbrio e não há nenhuma reação resultante.

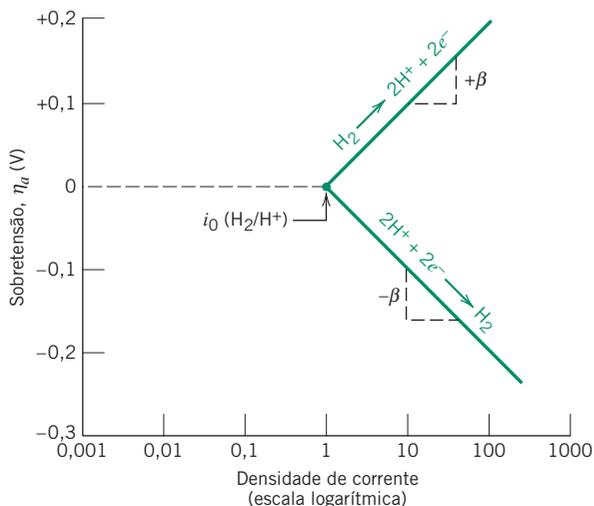


Figura 17.7 Gráfico da sobretensão da polarização por ativação em função do logaritmo da densidade de corrente para as reações de oxidação e de redução para um eletrodo de hidrogênio. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão.)

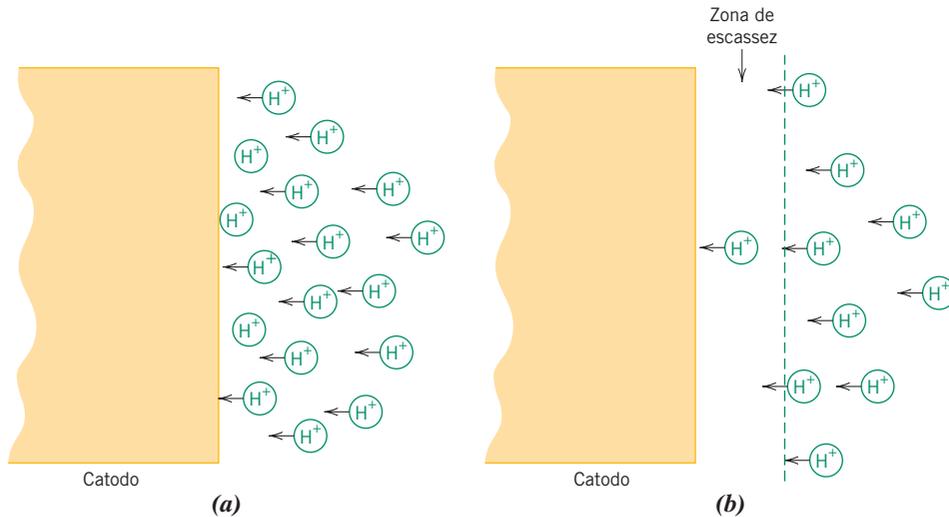


Figura 17.8 Representações esquemáticas, para a redução do hidrogênio, da distribuição de íons H^+ na vizinhança do catodo para (a) baixas taxas de reação e/ou altas concentrações e (b) altas taxas de reação e/ou baixas concentrações, em que há formação de uma zona de escassez que dá origem à polarização por concentração.

(Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão.)

Polarização por Concentração

polarização por concentração

A **polarização por concentração** existe quando a taxa da reação está limitada pela difusão na solução. Por exemplo, considere novamente a reação de redução com liberação de hidrogênio. Quando a taxa da reação é baixa e/ou a concentração de íons H^+ é alta, existe sempre um suprimento adequado de íons hidrogênio disponível na solução na região próxima à interface do eletrodo (Figura 17.8a). Por outro lado, quando as taxas são elevadas e/ou a concentração de íons H^+ é baixa, pode haver formação de uma zona com escassez de íons hidrogênio na vizinhança da interface, uma vez que os íons H^+ não são repostos segundo uma taxa suficiente para manter a reação (Figura 17.8b). Dessa forma, a difusão dos íons H^+ para a interface é o que controla a taxa, e o sistema é dito estar polarizado por concentração.

Os dados da polarização por concentração também são traçados normalmente como a sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente; um desses gráficos está representado esquematicamente na Figura 17.9a.² Pode-se observar, a partir dessa figura, que a sobrevoltagem é independente da densidade de corrente até o valor de i se aproximar de i_L ; nesse ponto, a magnitude de η_c diminui bruscamente.

Para as reações de redução, a polarização é possível tanto por concentração quanto por ativação. Sob essas circunstâncias, a sobrevoltagem total é simplesmente a soma de ambas as contribuições de sobrevoltagem. A Figura 17.9b mostra um gráfico esquemático desse tipo para η em função de $\log i$.

Verificação de Conceitos 17.3 Explique sucintamente por que a polarização por concentração em geral não é responsável pelo controle da taxa em reações de oxidação.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

²A expressão matemática que relaciona a sobretensão da polarização por concentração η_c com a densidade de corrente i é

$$\eta_c = \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (17.27)$$

em que R e T são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura absoluta, n e \mathcal{F} têm os mesmos significados dados anteriormente, e i_L é a densidade de corrente limite para difusão.

A relação entre a sobrevoltagem e a densidade de corrente para a polarização por concentração

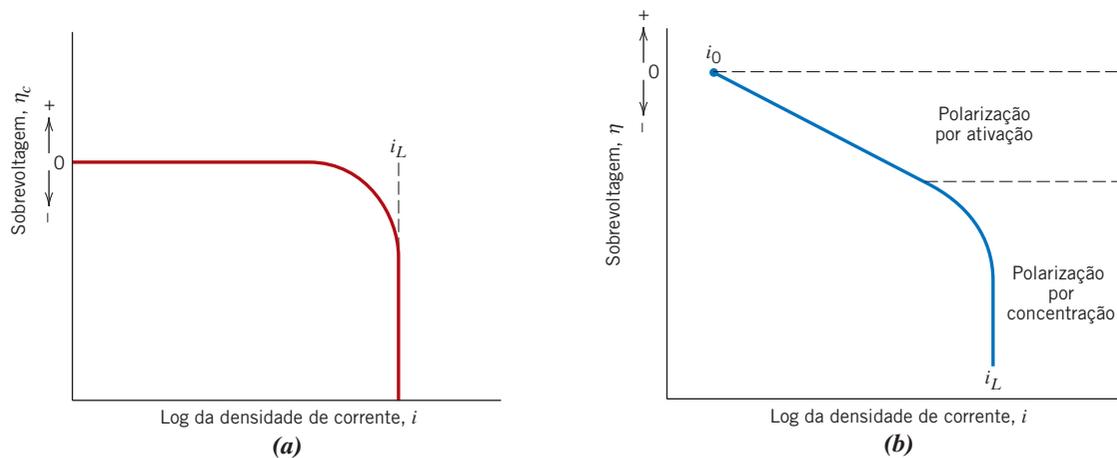
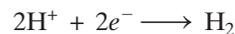


Figura 17.9 Gráficos esquemáticos, para reações de redução, da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente para (a) polarização por concentração e (b) polarização combinada por ativação e concentração.

Taxa de Corrosão a Partir de Dados de Polarização

Vamos agora aplicar os conceitos desenvolvidos anteriormente para a determinação da taxa de corrosão. Dois tipos de sistemas serão discutidos. No primeiro caso, tanto a reação de oxidação quanto a reação de redução têm sua taxa limitada pela polarização por ativação. No segundo caso, tanto a polarização por concentração quanto a polarização por ativação controlam a reação de redução, enquanto apenas a polarização por ativação é importante para a oxidação. O primeiro caso será ilustrado considerando-se a corrosão do zinco imerso em uma solução ácida (veja a Figura 17.1). A redução dos íons H^+ para formar bolhas de H_2 gasoso ocorre na superfície do zinco, de acordo com a reação 17.3,



e o zinco oxida de acordo com a reação 17.8,



Não pode haver nenhum acúmulo resultante de cargas a partir dessas duas reações; ou seja, todos os elétrons gerados pela reação 17.8 devem ser consumidos pela reação 17.3, o que significa dizer que as taxas de oxidação e de redução devem ser iguais.

A polarização por ativação para ambas as reações está expressa graficamente na Figura 17.10, na forma do potencial de eletrodo em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio (sem sobrevoltagem) em função do logaritmo da densidade de corrente. Os potenciais das semipilhas de hidrogênio e de zinco quando não estão acopladas, $V(H^+/H_2)$ e $V(Zn/Zn^{2+})$, respectivamente, estão indicados, junto com suas respectivas densidades de corrente de troca, $i_0(H^+/H_2)$ e $i_0(Zn/Zn^{2+})$. Estão mostrados segmentos de reta para a redução do hidrogênio e a oxidação do zinco. Com a imersão, tanto o hidrogênio quanto o zinco apresentam polarização por ativação ao longo de suas respectivas linhas. Além disso, as taxas de oxidação e de redução devem ser iguais, como já explicado, o que só é possível na interseção dos dois segmentos de linha; essa interseção ocorre no potencial de corrosão, designado por V_C , e na densidade de corrente de corrosão, i_C . A taxa de corrosão do zinco (que também corresponde à taxa de liberação de hidrogênio) pode, dessa forma, ser calculada pela colocação desse valor de i_C na Equação 17.24.

O segundo caso de corrosão (polarização por ativação combinada com polarização por concentração para a redução do hidrogênio e polarização por ativação para a oxidação do metal M) é tratado de maneira semelhante. A Figura 17.11 mostra ambas as curvas de polarização; como no caso anterior, o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão correspondem ao ponto em que as linhas de oxidação e de redução se cruzam.

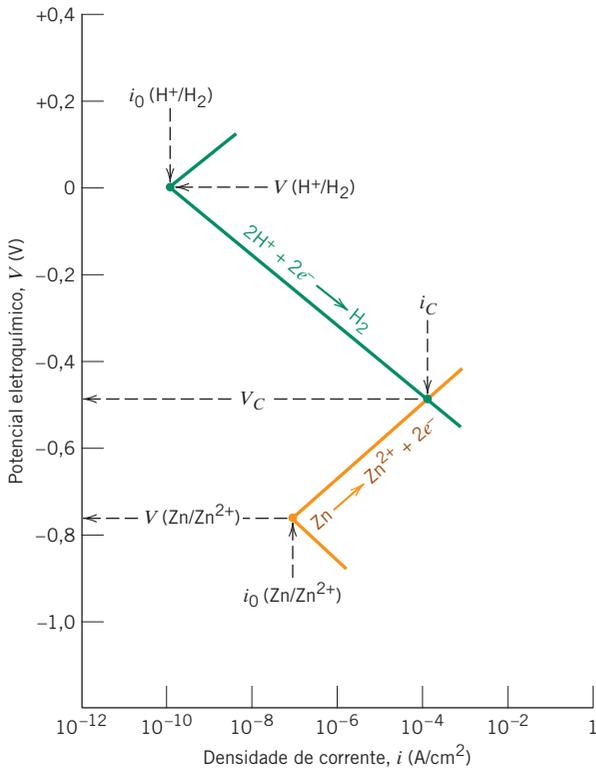


Figura 17.10 Comportamento cinético de um eletrodo de zinco em uma solução ácida; tanto a reação de oxidação quanto a de redução têm sua taxa limitada pela polarização por ativação. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão.)

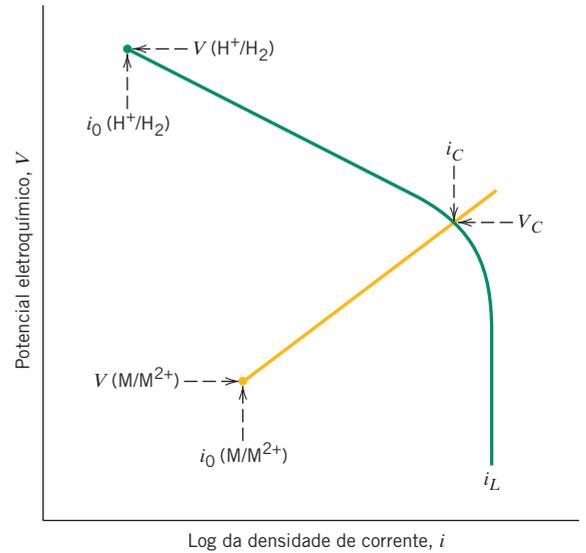


Figura 17.11 Comportamento cinético esquemático de um eletrodo do metal M; a reação de redução está sob o controle combinado de polarização por ativação e polarização por concentração.

PROBLEMA-EXEMPLO 17.2

Cálculo da Taxa de Oxidação

O zinco apresenta corrosão em uma solução ácida de acordo com a reação



As taxas para as semirreações de oxidação e de redução são controladas por polarização por ativação.

(a) Calcule a taxa de oxidação do Zn (em mol/cm² · s), dadas as seguintes informações de polarização por ativação:

Para o Zn	Para o Hidrogênio
$V_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,763 \text{ V}$	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$
$\beta = +0,09$	$\beta = -0,08$

(b) Calcule o valor do potencial de corrosão.

Solução

(a) Para calcular a taxa de oxidação para o Zn é necessário, em primeiro lugar, estabelecer relações na forma da Equação 17.25 para os potenciais das reações de oxidação e de redução. Em seguida, essas duas expressões são igualadas, e então resolvemos a equação para o valor de i , que é a densidade de corrente de corrosão, i_C . Finalmente, a taxa de corrosão pode ser calculada com o emprego da Equação 17.24. As duas expressões para os potenciais são as seguintes: Para a redução do hidrogênio,

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0H}}\right)$$

e para a oxidação do zinco,

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0Zn}}\right)$$

Agora, colocando $V_H = V_{Zn}$, temos

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0H}}\right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0Zn}}\right)$$

Resolvendo para $\log i$ (isto é, $\log i_C$), obtemos

$$\begin{aligned} \log i_C &= \left(\frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H}\right) [V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \log i_{0H} + \beta_{Zn} \log i_{0Zn}] \\ &= \left[\frac{1}{0,09 - (-0,08)}\right] [0 - (-0,763) - (-0,08)(\log 10^{-10}) \\ &\quad + (0,09)(\log 10^{-7})] \\ &= -3,924 \end{aligned}$$

ou

$$i_C = 10^{-3,924} = 1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

A partir da Equação 17.24,

$$\begin{aligned} r &= \frac{i_C}{n\mathcal{F}} \\ &= \frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ C/s} \cdot \text{cm}^2}{(2)(96.500 \text{ C/mol})} = 6,17 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

(b) Agora, torna-se necessário calcular o valor do potencial de corrosão V_C . Isso é possível pelo emprego de qualquer uma das equações anteriores para V_H ou V_{Zn} com a substituição de i pelo valor determinado anteriormente para i_C . Dessa forma, aplicando a expressão para V_H , temos

$$\begin{aligned} V_C &= V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i_C}{i_{0H}}\right) \\ &= 0 + (-0,08 \text{ V}) \log\left(\frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2}{10^{-10} \text{ A/cm}^2}\right) = -0,486 \text{ V} \end{aligned}$$

Este é o mesmo problema representado e resolvido graficamente no gráfico do potencial em função do logaritmo da densidade de corrente que está mostrado na Figura 17.10. É importante observar que os valores de i_C e de V_C obtidos por meio deste tratamento analítico estão de acordo com os valores encontrados na interseção dos dois segmentos de linha mostrados no gráfico.

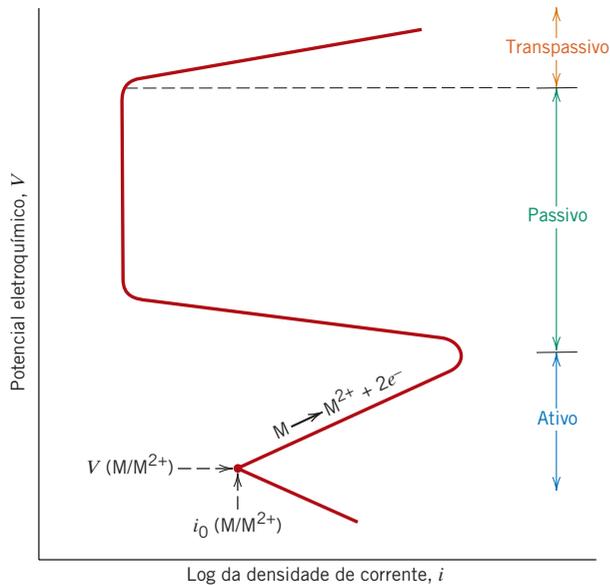


Figura 17.12 Curva de polarização esquemática para um metal que exibe uma transição ativa-passiva.

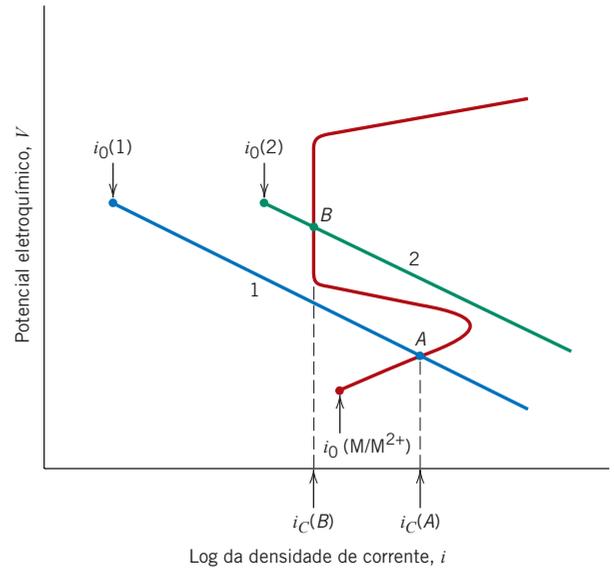


Figura 17.13 Demonstração de como um metal ativo-passivo pode exibir comportamentos à corrosão tanto ativo quanto passivo.

17.5 PASSIVIDADE

passividade

Alguns metais e ligas normalmente ativos perdem sua reatividade química e se tornam extremamente inertes sob condições ambientais específicas. Esse fenômeno, denominado **passividade**, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas das ligas desses metais. Acredita-se que esse comportamento passivo seja resultante da formação de um filme de óxido muito fino e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira de proteção contra corrosão adicional. Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em uma grande variedade de atmosferas, como resultado de passivação. Eles contêm pelo menos 11% de cromo, o qual, como um elemento de liga em solução sólida no ferro, minimiza a formação da ferrugem; em vez disso, um filme protetor superficial se forma em atmosferas oxidantes. (Os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão em alguns ambientes; portanto, não são sempre “inoxidáveis”.) O alumínio é altamente resistente à corrosão em muitos ambientes, pois também sofre passivação. Se danificado, o filme protetor em geral se refaz muito rapidamente. No entanto, uma alteração na natureza do ambiente (por exemplo, uma alteração na concentração da espécie corrosiva ativa) pode fazer com que um material passivado reverta para um estado ativo. Um dano subsequente a um filme passivo preexistente pode resultar em um aumento substancial na taxa de corrosão, por um fator de até 100 mil vezes.

Esse fenômeno de passivação pode ser explicado em termos das curvas do potencial de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente que foram discutidas na seção anterior. A curva de polarização para um metal que se passiva terá o formato geral mostrado na Figura 17.12. Em valores de potencial relativamente baixos, na região “ativa”, o comportamento é linear, como ocorre para os metais em geral. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente para um valor muito baixo, que permanece independente do potencial; essa é a região denominada “passiva”. Finalmente, em valores de potencial ainda maiores, a densidade de corrente aumenta outra vez em função do potencial, na região “transpassiva”.

A Figura 17.13 ilustra como um metal pode apresentar comportamento tanto ativo quanto passivo, dependendo do ambiente de corrosão. Na figura está incluída a curva de polarização para a oxidação, em forma de “S”, para um metal ativo-passivo M, além das curvas de polarização para a redução para duas soluções diferentes, identificadas como 1 e 2. A curva 1 intercepta a curva de polarização para a oxidação na região ativa, no ponto A, produzindo uma densidade de corrente de corrosão $i_c(A)$. A interseção da curva 2 no ponto B ocorre na região passiva, em uma densidade de corrente $i_c(B)$. A taxa de corrosão do metal M na solução 1 é maior que na solução 2, uma vez que $i_c(A)$ é maior do que $i_c(B)$, e a taxa de corrosão é proporcional à densidade de corrente de acordo com a Equação 17.24. Essa diferença na taxa de corrosão entre as duas soluções pode ser significativa — de várias ordens de grandeza — considerando-se que a escala da densidade de corrente mostrada na Figura 17.13 é logarítmica.

17.6 EFEITOS DO MEIO AMBIENTE

As variáveis no meio ambiente de corrosão, que incluem velocidade, temperatura e composição do fluido, podem ter uma influência decisiva sobre as propriedades de corrosão dos materiais que estão em contato com esse ambiente. Na maioria das situações, um aumento na velocidade do fluido aumenta a taxa de corrosão por causa de efeitos de erosão, como será discutido posteriormente neste capítulo. As taxas da maioria das reações químicas aumentam com um aumento da temperatura; isso também é válido para a maioria das situações de corrosão. O aumento da concentração da espécie corrosiva (por exemplo, os íons H^+ nos ácidos) produz, em muitas situações, uma taxa de corrosão mais elevada. No entanto, para os materiais capazes de passivação, o aumento na concentração do meio corrosivo pode resultar em uma transição ativo-passivo, com uma redução considerável na corrosão.

O trabalho a frio ou uma deformação plástica de metais dúcteis é usado para aumentar a resistência mecânica; entretanto, um metal trabalhado a frio é mais suscetível à corrosão que o mesmo material em um estado recozido. Por exemplo, os processos de deformação são empregados para conformar a cabeça e a ponta de um prego; conseqüentemente, essas posições são anódicas em relação à região da alma. Dessa forma, um trabalho a frio diferencial em uma estrutura deve ser levado em consideração sempre que um ambiente corrosivo puder ser encontrado durante o serviço.

17.7 FORMAS DE CORROSÃO

É conveniente classificar a corrosão de acordo com a maneira pela qual ela se manifesta. A corrosão metálica é algumas vezes classificada em oito formas diferentes: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, por corrosão seletiva, corrosão-erosão e corrosão sob tensão. As causas e os meios de prevenção de cada uma dessas formas de corrosão serão discutidos sucintamente. Além disso, optamos por discutir nesta seção o tópico da fragilização por hidrogênio. A fragilização por hidrogênio é, em um sentido mais correto, um tipo de falha, em vez de uma forma de corrosão; no entanto, ela é produzida, com frequência, pelo hidrogênio gerado a partir de reações de corrosão.

Ataque Uniforme (ou Generalizado)

O ataque uniforme é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre com intensidade equivalente ao longo de toda a superfície que está exposta e, frequentemente, gera uma incrustação ou um depósito. Do ponto de vista microscópico, as reações de oxidação e de redução ocorrem aleatoriamente sobre a superfície. Alguns exemplos familiares incluem a ferrugem generalizada no aço e no ferro, e o escurecimento em pratarias. Essa é provavelmente a forma mais comum de corrosão. É também a menos questionada, uma vez que pode ser prevista e levada em consideração com relativa facilidade nos projetos.

Corrosão Galvânica

corrosão galvânica

A **corrosão galvânica** ocorre quando dois metais ou ligas com composições diferentes são acoplados eletricamente enquanto são expostos a um eletrólito. Esse é o tipo de corrosão ou de dissolução que foi descrito na Seção 17.2. O metal menos nobre, ou mais reativo, naquele ambiente específico sofrerá corrosão; o metal mais nobre, o catodo, será protegido contra corrosão. Por exemplo, parafusos de aço corroem quando em contato com o latão em um ambiente marinho; ou, se tubulações de cobre e de aço são unidas em um aquecedor de água doméstico, o aço corroerá na vizinhança da junção. Dependendo da natureza da solução, uma (ou mais) das reações de redução, Equações 17.3 a 17.7, ocorrerá na superfície do material do catodo. A Figura 17.14 mostra a corrosão galvânica.

A série galvânica na Tabela 17.2 indica as reatividades relativas, na água do mar, de inúmeros metais e ligas. Quando duas ligas são unidas na água do mar, aquela localizada mais abaixo na série sofrerá corrosão. Algumas das ligas na tabela estão agrupadas por meio de colchetes. De maneira geral, o metal-base é o mesmo para essas ligas agrupadas em um mesmo colchete, e há pouco risco de corrosão se essas ligas forem unidas. Também é importante observar, a partir dessa série, que algumas ligas aparecem listadas duas vezes (por exemplo, o níquel e os aços inoxidáveis), em seus estados ativo e passivo.

A taxa do ataque galvânico depende da relação entre as áreas superficiais do anodo e do catodo que estão expostas ao eletrólito, e essa taxa está relacionada diretamente com a razão entre as áreas do catodo e do anodo; ou seja, para dada área de catodo, um anodo menor corroerá mais rapidamente que um anodo maior, uma vez que a taxa de corrosão depende da densidade de



Figura 17.14 Fotografia que mostra a corrosão galvânica ao redor da entrada de uma bomba de drenagem de estágio simples encontrada em embarcações pesqueiras. A corrosão ocorreu entre uma carcaça de magnésio que foi fundida ao redor de um núcleo de aço.

corrente (Equação 17.24), que é a corrente por unidade de área da superfície que está sendo corroída, e não apenas da corrente. Dessa forma, há uma densidade de corrente elevada para o anodo quando sua área é pequena em comparação à área do catodo.

Diversas medidas podem ser tomadas para reduzir significativamente os efeitos da corrosão galvânica. Essas medidas incluem o seguinte:

1. Se for necessária a junção de metais diferentes, selecione dois metais que estejam próximos um do outro na série galvânica.
2. Evite uma razão desfavorável entre as áreas das superfícies do anodo e do catodo; utilize uma área superficial de anodo que seja tão grande quanto possível.
3. Isole eletricamente uns dos outros os metais diferentes.
4. Conecte eletricamente um terceiro metal com características anódicas em relação aos outros dois; essa é uma forma de *proteção catódica*, que será discutida na Seção 17.9.

Verificação de Conceitos 17.4 (a) A partir da série galvânica (Tabela 17.2), cite três metais, ou ligas, que podem ser usados para proteger galvanicamente o níquel em seu estado ativo.

(b) Algumas vezes, a corrosão galvânica é prevenida fazendo-se um contato elétrico entre ambos os metais no par e um terceiro metal que seja anódico em relação a esses dois. Considerando a série galvânica, cite um metal que possa ser usado para proteger um par galvânico cobre-alumínio.

Verificação de Conceitos 17.5 Cite dois exemplos de uso benéfico da corrosão galvânica. Sugestão: Um exemplo é citado posteriormente neste capítulo.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

Figura 17.15 Sobre essa lâmina, que estava imersa na água do mar, ocorreu corrosão em frestas nas regiões que estavam cobertas por arruelas. (Esta fotografia é uma cortesia do LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)



Corrosão em Frestas

A corrosão eletroquímica também pode ocorrer como consequência de diferenças na concentração dos íons ou dos gases dissolvidos na solução eletrolítica e entre duas regiões da mesma peça metálica. Para uma *pilha de concentração* desse tipo, a corrosão ocorre no local de menor concentração. Um bom exemplo desse tipo de corrosão acontece em frestas e reentrâncias ou sob depósitos de sujeira ou de produtos de corrosão, onde a solução fica estagnada e existe uma exaustão localizada do oxigênio dissolvido. A corrosão que ocorre preferencialmente nessas posições é chamada de **corrosão em frestas** (Figura 17.15). A fresta deve ser larga o suficiente para que a solução penetre, embora estreita o suficiente para que haja estagnação; geralmente, a largura da fresta é de vários milésimos de um centímetro.

O mecanismo proposto para a corrosão em frestas está ilustrado na Figura 17.16. Após o oxigênio ter sido exaurido no interior da fresta, ocorrerá a oxidação do metal nessa posição de acordo com a Equação 17.1. Os elétrons dessa reação eletroquímica são conduzidos através do metal para regiões externas adjacentes, onde são consumidos em reações de redução — mais provavelmente de acordo com a reação 17.5. Em muitos ambientes aquosos, foi observado que a solução no interior da fresta desenvolve elevadas concentrações de íons H^+ e Cl^- , os quais são sobretudo corrosivos. Muitas ligas que podem ser passivadas são suscetíveis à corrosão em frestas, pois os filmes protetores são destruídos com frequência pelos íons H^+ e Cl^- .

A corrosão em frestas pode ser prevenida pelo uso de junções soldadas, em vez de rebatadas ou aparafusadas, pela utilização, sempre que possível, de juntas não absorventes, pela remoção frequente de depósitos acumulados e pelo projeto de vasos de contenção que evitem áreas de estagnação e que garantam uma drenagem completa.

Pites

A corrosão por **pites** é outra forma muito localizada de ataque corrosivo, na qual pequenos pites ou buracos se formam. Ordinariamente, eles penetram a partir do topo de uma superfície horizontal

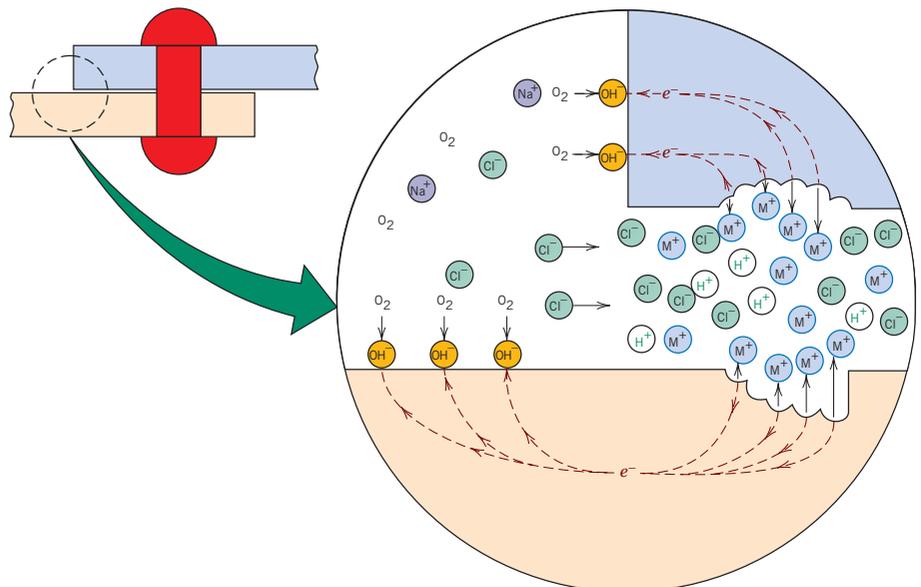
corrosão em frestas

pite

Figura 17.16

Ilustração esquemática do mecanismo da corrosão em frestas entre duas lâminas rebatadas.

(De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)



para o interior do material, em uma direção quase vertical. Esse é um tipo de corrosão extremamente traiçoeiro, que com muita frequência permanece sem ser detectado e acarreta uma perda de material muito pequena até ocorrer a falha. Um exemplo de corrosão por pites está ilustrado na Figura 17.17.

O mecanismo para a corrosão por pites é provavelmente o mesmo da corrosão em frestas, no sentido de que a oxidação ocorre no interior do próprio pite, com uma redução complementar na superfície. Supõe-se que a força da gravidade faça com que os pites cresçam para baixo, com a solução na extremidade do pite tornando-se mais concentrada e densa conforme progride o crescimento do pite. Um pite pode ser iniciado por um defeito superficial localizado, tal como um arranhão ou uma pequena variação na composição. De fato, foi observado que amostras com superfícies polidas exibem maior resistência à corrosão por pites. Os aços inoxidáveis são razoavelmente suscetíveis a essa forma de corrosão; no entanto, a adição de aproximadamente 2% de molibdênio aumenta significativamente a resistência desses aços à corrosão.

Verificação de Conceitos 17.6 A Equação 17.23 é igualmente válida para as corrosões uniforme e por pites? Por que sim ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Corrosão Intergranular

corrosão
intergranular

Como o nome sugere, a **corrosão intergranular** ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão para algumas ligas e em ambientes específicos. O resultado final desse processo é uma amostra macroscópica que se desintegra ao longo dos seus contornos de grão. Esse tipo de corrosão ocorre, principalmente, em alguns aços inoxidáveis. Quando aquecidas a temperaturas entre 500°C e 800°C (950°F e 1450°F) durante período de tempo suficientemente longo, essas ligas tornam-se sensíveis ao ataque intergranular. Acredita-se que esse tratamento térmico permita a formação de pequenas partículas de precipitados de carbeto de cromo (Cr_{23}C_6), pela reação entre o cromo e o carbono no aço inoxidável. Essas partículas se formam ao longo dos contornos de grão, como está ilustrado na Figura 17.18. Tanto o cromo quanto o carbono devem difundir-se até os contornos de grão

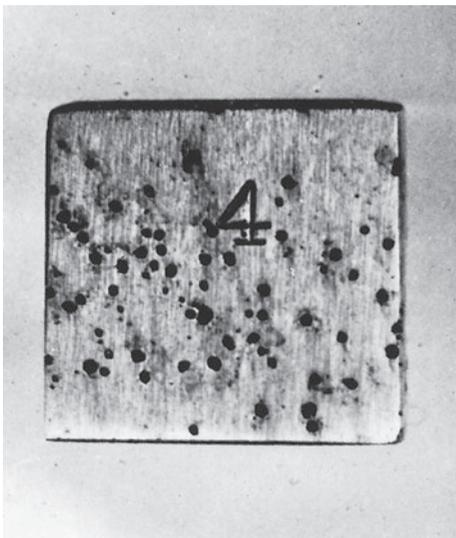


Figura 17.17 Pites em uma chapa de aço inoxidável 304 causados por uma solução contendo ácido e cloreto.

(Esta fotografia é uma cortesia de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

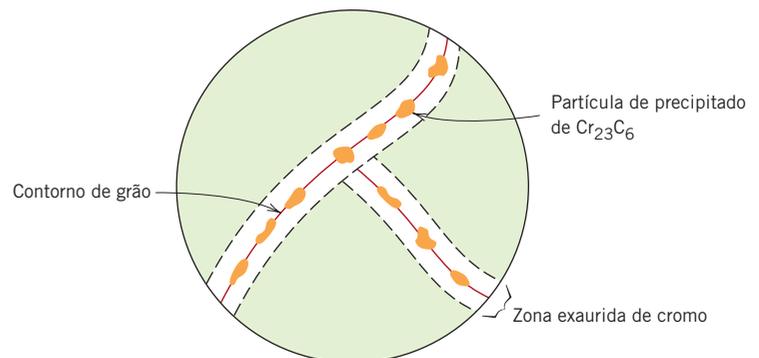
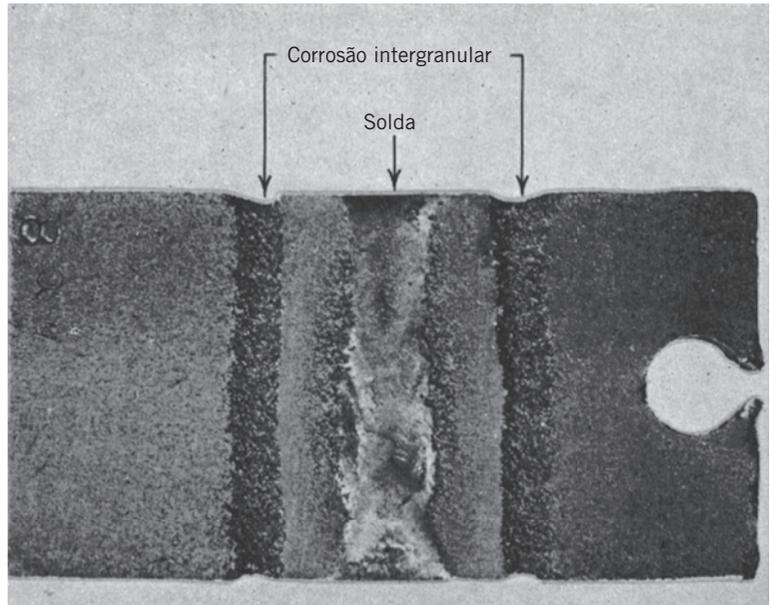


Figura 17.18 Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo que se precipitaram ao longo dos contornos de grão no aço inoxidável, e as respectivas zonas exauridas de cromo.

Figura 17.19 Corrosão em torno do cordão de solda em um aço inoxidável. As regiões ao longo das quais as ranhuras se formaram foram sensibilizadas conforme a solda esfriava.

(De H. H. Uhlig e R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edição, Fig. 2, p. 307. Copyright © 1985 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



para formar os precipitados, o que deixa pobre em cromo uma zona adjacente ao contorno de grão. Em consequência, essa região do contorno de grão fica altamente suscetível à corrosão.

A corrosão intergranular é um problema especialmente sério na soldagem de aços inoxidáveis, sendo com frequência denominada **corrosão em torno do cordão de solda**. A Figura 17.19 mostra esse tipo de corrosão intergranular.

Os aços inoxidáveis podem ser protegidos contra a corrosão intergranular pelas seguintes medidas: (1) submeter o material sensibilizado a um tratamento térmico em temperatura elevada na qual todas as partículas de carbeto de cromo são redissolvidas; (2) reduzir o teor de carbono abaixo de 0,03 %p C, de modo que a formação de carbeto seja mínima; e (3) adicionar ao aço inoxidável elementos de liga, como o nióbio ou titânio, que apresente maior tendência a formar carbetos do que o cromo, de modo que o Cr permaneça em solução sólida (são chamados aços estabilizados).

corrosão em torno do cordão de solda

Corrosão Seletiva

corrosão seletiva

A **corrosão seletiva** é encontrada em ligas formadas por solução sólida e ocorre quando um elemento ou constituinte é removido preferencialmente como consequência de processos de corrosão. O exemplo mais comum é a dezincificação do latão (liga cobre-zinco), em que o zinco é lixiviado seletivamente. As propriedades mecânicas da liga ficam significativamente comprometidas, uma vez que apenas uma massa porosa de cobre permanece na região que foi dezincificada. Além disso, o material muda de uma coloração amarela para avermelhada ou semelhante à do cobre. A corrosão seletiva também pode ocorrer com outros sistemas de ligas nos quais alumínio, ferro, cobalto, cromo e outros elementos estão vulneráveis a uma remoção preferencial.

Corrosão-Erosão

corrosão-erosão

A **corrosão-erosão** surge da ação combinada de um ataque químico e da abrasão ou desgaste mecânico causado pelo movimento de um fluido. Virtualmente, todas as ligas metálicas, em maior ou menor grau, são suscetíveis à corrosão-erosão. Ela é sobretudo prejudicial para as ligas que são passivadas pela formação de um filme superficial protetor; a ação abrasiva pode erodir esse filme, deixando exposta uma superfície nua do metal. Se o revestimento não for capaz de se refazer de maneira rápida e contínua para recompor a barreira protetora, a corrosão pode ser severa. Os metais relativamente dúcteis, tais como o cobre e o chumbo, também são sensíveis a essa forma de ataque. Em geral, esse tipo de ataque pode ser identificado pela presença de ranhuras e ondulações superficiais, com contornos que são característicos do escoamento de um fluido.

A natureza do fluido pode ter forte influência sobre o comportamento da corrosão. O aumento da velocidade do fluido geralmente aumenta a taxa de corrosão. Além disso, uma solução é mais erosiva quando estão presentes bolhas e partículas sólidas em suspensão.



Figura 17.20 Falha por impingimento de uma conexão que fazia parte de uma linha de vapor condensado. (Esta fotografia é uma cortesia de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

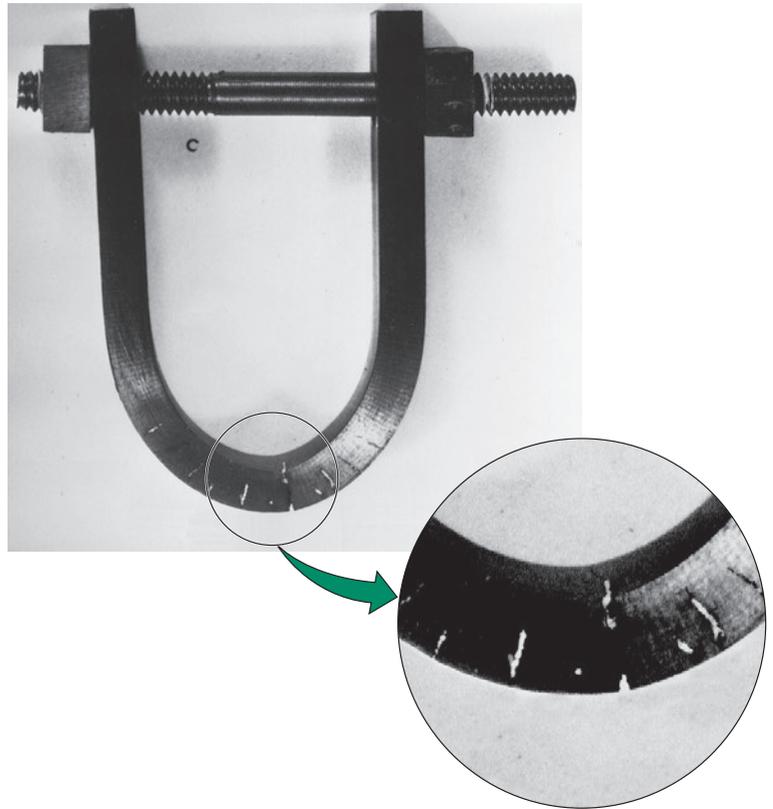


Figura 17.21 Uma barra de aço dobrada na forma de uma ferradura usando um conjunto de porca e parafuso. Enquanto imersa em água do mar, trincas de corrosão sob tensão se formaram ao longo da dobra naquelas regiões e que as tensões de tração eram maiores. (Esta fotografia é uma cortesia de F. L. LaQue. De F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright © 1975 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

A corrosão-erosão é encontrada com frequência em tubulações, principalmente em curvas, cotovelos e mudanças bruscas no diâmetro da tubulação — posições nas quais o fluido muda de direção ou o escoamento torna-se repentinamente turbulento. Rotores, palhetas de turbinas, válvulas e bombas também são suscetíveis a essa forma de corrosão. A Figura 17.20 ilustra a falha por corrosão-erosão em uma conexão em curva.

Uma das melhores maneiras de reduzir a corrosão-erosão consiste em modificar o projeto para eliminar os efeitos da turbulência e da colisão do fluido. Também podem ser utilizados outros materiais que sejam inerentemente resistentes à erosão. Além disso, a remoção de partículas e bolhas da solução reduzirá a capacidade de essa solução causar erosão.

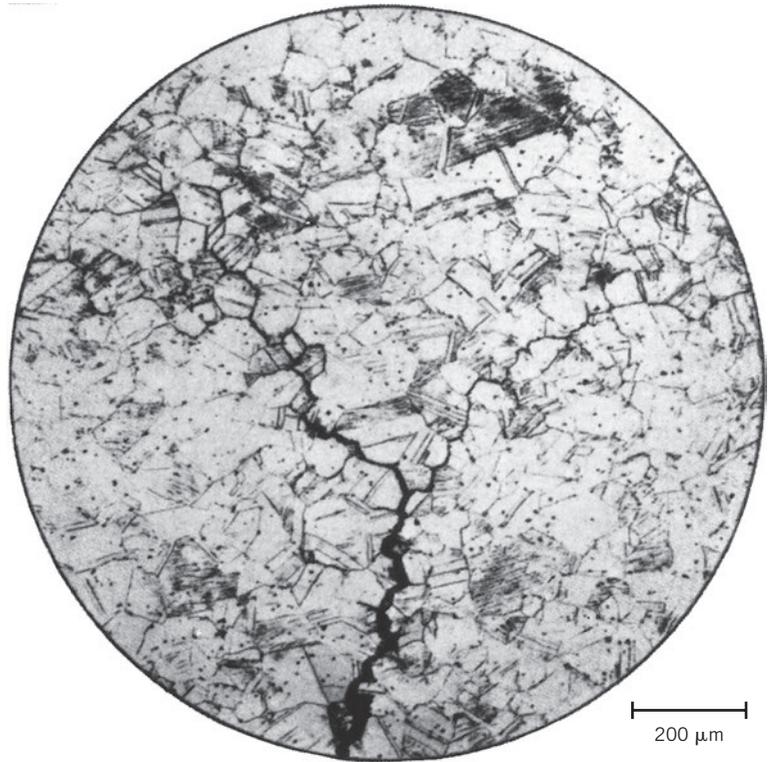
Corrosão sob Tensão

corrosão sob tensão

A **corrosão sob tensão**, algumas vezes denominada *corrosão sob tensão fraturante*, resulta da ação combinada de uma tensão de tração e de um ambiente corrosivo; ambas as influências são necessárias. De fato, alguns materiais virtualmente inertes em um meio corrosivo específico tornam-se suscetíveis a essa forma de corrosão quando uma tensão é aplicada. Pequenas trincas se formam e então se propagam em uma direção perpendicular à da tensão (Figura 17.21), com o resultado de que eventualmente poderá ocorrer uma falha. O comportamento ao ocorrer a falha é característico daquele exibido por um material frágil, apesar de a liga metálica poder ser intrinsecamente dúctil. Além disso, as trincas podem se formar sob níveis de tensão relativamente baixos, significativamente menores que o limite de resistência à tração. A maioria das ligas é suscetível à corrosão sob tensão em ambientes específicos, especialmente sob níveis de tensão moderados. Por exemplo, a maioria dos aços inoxidáveis se corrói sob tensão em soluções que contêm íons cloreto, enquanto os latões

Figura 17.22 Micrografia que mostra o trincamento por causa da corrosão sob tensão intergranular no latão.

(De H. H. Uhlig e R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edição, Fig. 5, p. 335. Copyright 1985, por John Wiley & Sons, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



são sobretudo vulneráveis quando expostos à amônia. A Figura 17.22 é uma micrografia que mostra um exemplo de trincamento intergranular por causa da corrosão sob tensão no latão.

A tensão que produz o trincamento por corrosão sob tensão não precisa ser aplicada externamente; ela pode ser uma tensão residual que resulte de variações rápidas na temperatura e de uma contração desigual, ou, no caso das ligas bifásicas, nas quais cada fase possui um coeficiente de expansão diferente. Além disso, os produtos de corrosão sólidos e gasosos que ficam presos internamente podem dar origem a tensões internas.

Provavelmente, a melhor medida a ser tomada para reduzir ou eliminar por completo a corrosão sob tensão seja diminuir a magnitude da tensão. Isso pode ser obtido pela redução da carga externa ou pelo aumento da área da seção transversal perpendicular à tensão aplicada. Além disso, um tratamento térmico apropriado pode ser usado para recozer e assim eliminar quaisquer tensões térmicas residuais.

Fragilização por Hidrogênio

Várias ligas metálicas, especificamente alguns aços, apresentam uma redução significativa na ductilidade e no limite de resistência à tração quando o hidrogênio atômico (H) penetra no material. Esse fenômeno é chamado apropriadamente de **fragilização por hidrogênio**; os termos *trincamento induzido pelo hidrogênio* e *trincamento sob tensão em razão do hidrogênio* também são por vezes empregados. Em termos objetivos, a fragilização por hidrogênio é um tipo de falha; em resposta a tensões de tração, aplicadas ou residuais, ocorre uma fratura frágil catastrófica conforme as trincas crescem e se propagam rapidamente. O hidrogênio em sua forma atômica (H, em contraste com sua forma molecular, H₂) difunde-se intersticialmente através da rede cristalina, e concentrações tão pequenas quanto algumas partes por milhão podem levar a um trincamento. Além disso, as trincas induzidas pelo hidrogênio são mais frequentemente transgranulares, embora sejam observadas fraturas intergranulares em alguns sistemas de ligas. Diversos mecanismos foram propostos para explicar a fragilização pelo hidrogênio; a maioria desses mecanismos está baseada na interferência ao movimento de discordâncias pelo hidrogênio dissolvido.

A fragilização por hidrogênio é semelhante à corrosão sob tensão, no sentido de que um metal normalmente dúctil apresenta uma fratura frágil quando exposto tanto a uma tensão de tração quanto a uma atmosfera corrosiva. No entanto, esses dois fenômenos podem ser distinguidos com

base nas suas interações com correntes elétricas aplicadas. Enquanto a proteção catódica (Seção 17.9) reduz ou causa a interrupção da corrosão sob tensão, ela pode, por outro lado, levar à iniciação ou ao aumento na fragilização por hidrogênio.

Para que ocorra a fragilização por hidrogênio, alguma fonte de hidrogênio deve estar presente e, além disso, deve haver a possibilidade de formação de sua espécie atômica. Algumas situações em que essas condições são encontradas incluem as seguintes: decapagem³ de aços em ácido sulfúrico; eletrodeposição; e presença de atmosferas que contêm hidrogênio (incluindo o vapor d'água) em temperaturas elevadas, como ocorre durante a soldagem ou em tratamentos térmicos. Além disso, a presença de compostos denominados *venenos*, tais como os compostos à base de enxofre (isto é, H₂S) e arsênio, acelera a fragilização por hidrogênio; essas substâncias retardam a formação do hidrogênio molecular e, dessa maneira, aumentam o tempo de residência do hidrogênio atômico sobre a superfície do metal. O sulfeto de hidrogênio, provavelmente o veneno mais agressivo, é encontrado em fluidos de petróleo, no gás natural, em salmouras de poços de petróleo e em fluidos geotérmicos.

Os aços de alta resistência são suscetíveis à fragilização por hidrogênio, e uma maior resistência tende a aumentar a suscetibilidade do material. Os aços martensíticos são especialmente vulneráveis a esse tipo de falha; os aços bainíticos, ferríticos e globulizados são mais resistentes. Além disso, as ligas CFC (os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas de cobre, alumínio e níquel) são relativamente resistentes à fragilização por hidrogênio, principalmente por causa de suas ductilidades inerentemente elevadas. No entanto, o endurecimento por deformação dessas ligas aumentará a suscetibilidade à fragilização.

Algumas das técnicas comumente empregadas para reduzir a probabilidade de ocorrer fragilização por hidrogênio incluem a diminuição do limite de resistência à tração da liga mediante um tratamento térmico, a remoção da fonte de hidrogênio, o “cozimento” da liga em uma temperatura elevada para eliminar qualquer hidrogênio dissolvido, e a substituição por uma liga mais resistente à fragilização.

17.8 AMBIENTES DE CORROSÃO

Os ambientes corrosivos incluem a atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos, metais líquidos e, por fim, mas não menos importante, o corpo humano. Em uma base ponderada, a corrosão atmosférica é responsável pelas maiores perdas. A umidade contendo oxigênio dissolvido é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias, incluindo os compostos à base de enxofre e o cloreto de sódio, também podem contribuir. Isso é especialmente verdadeiro em atmosferas marinhas, altamente corrosivas por causa da presença do cloreto de sódio. Soluções de ácido sulfúrico diluído (chuva ácida) em ambientes industriais também podem causar problemas de corrosão. Os metais comumente utilizados em aplicações atmosféricas incluem as ligas de alumínio e de cobre e o aço galvanizado.

Os ambientes aquosos também podem apresentar uma variedade de composições e de características de corrosão. A água doce contém normalmente oxigênio dissolvido, assim como minerais, vários dos quais são responsáveis pela dureza da água. A água do mar contém aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloreto de sódio), assim como alguns minerais e matéria orgânica. A água do mar é, em geral, mais corrosiva do que a água doce, produzindo com frequência as corrosões por pites e em frestas. Ferro fundido, aço, alumínio, cobre, latão e alguns aços inoxidáveis são, em geral, adequados para o uso em água doce, enquanto titânio, latão, alguns bronzes, ligas cobre-níquel e ligas níquel-cromo-molibdênio são altamente resistentes à corrosão em água do mar.

Os solos apresentam ampla variedade de composições e suscetibilidades à corrosão. As variáveis de composição incluem a umidade, o teor de oxigênio, os teores de sais, a alcalinidade e a acidez, assim como a presença de várias formas de bactérias. O ferro fundido e os aços-carbono comuns, com ou sem revestimentos superficiais de proteção, são os materiais mais econômicos para estruturas subterrâneas.

Como existem muitos ácidos, bases e solventes orgânicos, não será feita nenhuma tentativa de discutir essas soluções neste texto. Estão disponíveis boas referências que tratam detalhadamente desses tópicos.

17.9 PREVENÇÃO DA CORROSÃO

Alguns métodos de prevenção da corrosão foram tratados na abordagem das oito formas de corrosão; no entanto, apenas as medidas específicas para cada um dos vários tipos de corrosão foram discutidas. Agora, algumas técnicas mais gerais são apresentadas; essas incluem a seleção de materiais, a alteração do ambiente, o projeto, os revestimentos e a proteção catódica.

³A *decapagem* é um procedimento aplicado para remover incrustações superficiais de óxidos em peças de aço, pela imersão dessas peças em um tanque contendo ácido sulfúrico ou ácido clorídrico diluído e quente.

Talvez a forma mais comum e mais fácil para prevenir a corrosão seja por meio de uma seleção criteriosa dos materiais após o ambiente corrosivo ter sido caracterizado. As referências-padrão sobre corrosão são úteis nesse sentido. Nesse caso, o custo pode ser um fator significativo. Nem sempre é economicamente viável empregar o material que proporciona a resistência ótima à corrosão; algumas vezes, outra liga e/ou alguma outra medida deve ser empregada.

A mudança na natureza do ambiente, se possível, também pode influenciar significativamente a corrosão. A redução na temperatura do fluido e/ou da sua velocidade produz, em geral, uma redução da taxa na qual a corrosão ocorre. Muitas vezes, um aumento ou uma diminuição na concentração de alguma espécie na solução terá um efeito positivo; por exemplo, o metal pode apresentar passivação.

inibidor

Os **inibidores** são substâncias que, quando adicionadas ao ambiente em concentrações relativamente baixas, diminuem sua corrosividade. O inibidor específico depende tanto da liga quanto do ambiente corrosivo. Vários mecanismos podem ser responsáveis pela eficácia dos inibidores. Alguns reagem e virtualmente eliminam uma espécie quimicamente ativa presente na solução (tal como o oxigênio dissolvido). Outras moléculas de inibidores se fixam à superfície que está sendo corroída e interferem, ou na reação de oxidação ou na redução, ou formam um filme protetor muito fino. Os inibidores são usados normalmente em sistemas fechados, tais como os radiadores de automóveis e caldeiras de vapor.

Vários aspectos relacionados com considerações de projeto já foram discutidos, especialmente em relação às corrosões galvânica e em frestas e à corrosão-erosão. Além disso, o projeto deve permitir uma drenagem completa no caso de uma parada, além de facilitar a lavagem. Como o oxigênio dissolvido pode aumentar a ação corrosiva de muitas soluções, o projeto deve, se possível, incluir recursos para exclusão do ar.

Barreiras físicas à corrosão são aplicadas sobre as superfícies na forma de filmes e revestimentos. Uma grande diversidade de materiais de revestimento, metálicos e não metálicos, está disponível. É essencial que o revestimento mantenha um alto grau de adesão à superfície, o que sem dúvida requer um tratamento da superfície anterior à aplicação. Na maioria dos casos, o revestimento deve ser virtualmente não reativo no ambiente corrosivo e resistente a danos mecânicos que exponham o metal ao ambiente corrosivo. Todos os três tipos de materiais — metais, cerâmicas e polímeros — são empregados como revestimentos para os metais.

Proteção Catódica

proteção catódica

Um dos meios mais eficazes para a prevenção da corrosão é a **proteção catódica**; ela pode ser usada para prevenir todas as oito diferentes formas de corrosão discutidas anteriormente e pode, em algumas situações, interromper por completo a corrosão. Novamente, a oxidação ou a corrosão de um metal M ocorre pela reação geral 17.1,

Reação de oxidação para o metal M



A proteção catódica envolve simplesmente o suprimento, a partir de uma fonte externa, de elétrons para o metal a ser protegido, tornando-o um catodo; a reação anterior é, dessa forma, forçada a prosseguir na direção inversa (ou de redução).

Uma técnica de proteção catódica emprega um par galvânico: o metal a ser protegido é conectado eletricamente a outro metal que é mais reativo naquele ambiente específico. Esse último metal apresenta oxidação e, ao ceder elétrons, protege o primeiro metal contra corrosão.

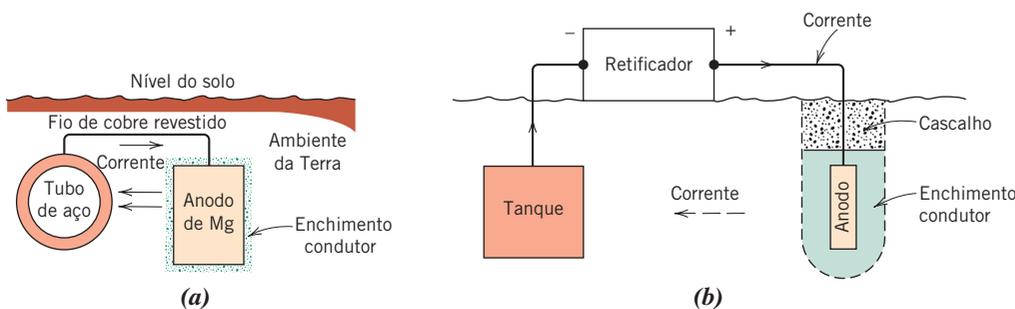


Figura 17.23 Proteção catódica (a) de uma tubulação subterrânea usando um anodo de sacrifício de magnésio e (b) um tanque subterrâneo usando uma corrente impressa.

(De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edição. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

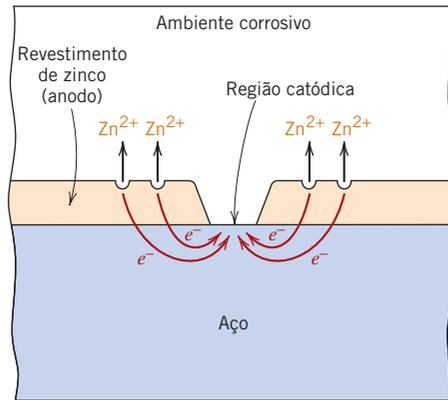


Figura 17.24 Proteção galvânica do aço proporcionada por um revestimento de zinco.

ânodo de sacrifício

O metal oxidado é, com frequência, chamado de **ânodo de sacrifício**, e o magnésio e o zinco são comumente usados para essa finalidade, visto que estão localizados na extremidade anódica da série galvânica. Essa forma de proteção galvânica, para estruturas enterradas no solo, está ilustrada na Figura 17.23a.

O processo de *galvanização* é simplesmente aquele no qual uma camada de zinco é aplicada sobre a superfície do aço por imersão a quente. Na atmosfera e na maioria dos ambientes aquosos, o zinco é anódico e, dessa forma, protegerá catodicamente o aço se houver qualquer dano superficial (Figura 17.24). Qualquer corrosão do revestimento de zinco prosseguirá a uma taxa extremamente lenta, pois a razão entre as áreas das superfícies do anodo e do catodo é bastante grande.

Em outro método de proteção catódica, a fonte dos elétrons é uma corrente imposta a partir de uma fonte de energia externa de corrente contínua, como está representado na Figura 17.23b para um tanque subterrâneo. O terminal negativo da fonte de energia está conectado à estrutura a ser protegida. O outro terminal está ligado a um ânodo inerte (comumente grafita), o qual, nesse caso, está enterrado no solo; um material de enchimento de alta condutividade proporciona um bom contato elétrico entre o ânodo e o solo ao seu redor. Existe uma passagem de corrente entre o catodo e o ânodo através do solo, completando o circuito elétrico. A proteção catódica é especialmente útil na prevenção da corrosão em aquecedores de água, tubulações e tanques subterrâneos e equipamentos marinhos.

Verificação de Conceitos 17.7 As latas para conservas são feitas a partir de um aço revestido com uma fina camada de estanho (folhas de flandres). O estanho protege o aço contra a corrosão causada pelos produtos alimentícios, da mesma maneira que o zinco protege o aço contra a corrosão atmosférica. Explique sucintamente como é possível essa proteção catódica nas latas de conservas, uma vez que o estanho é eletroquimicamente menos ativo do que o aço na série galvânica (Tabela 17.2).

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

17.10 OXIDAÇÃO

A discussão da Seção 17.2 tratou da corrosão dos materiais metálicos em termos das reações eletroquímicas que ocorrem em soluções aquosas. Além disso, a oxidação das ligas metálicas também pode ocorrer em atmosferas gasosas, normalmente ao ar, onde uma camada de óxido ou incrustação se forma sobre a superfície do metal. Esse fenômeno é, com frequência, denominado *incrustação oxidação*, ou *corrosão seca*. Nesta seção serão discutidos possíveis mecanismos para esse tipo de corrosão, os tipos de camadas de óxidos que podem se formar e a cinética da formação dos óxidos.

Mecanismos

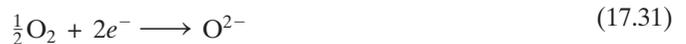
Como ocorre com a corrosão em meio aquoso, o processo de formação de uma camada de óxido é um processo eletroquímico, que pode ser expresso para o metal divalente M através da seguinte reação:⁴



A reação anterior consiste em semirreações de oxidação e de redução. A primeira, com a formação de íons metálicos,



ocorre na interface metal-incrustação. A semirreação de redução produz íons oxigênio da seguinte maneira:



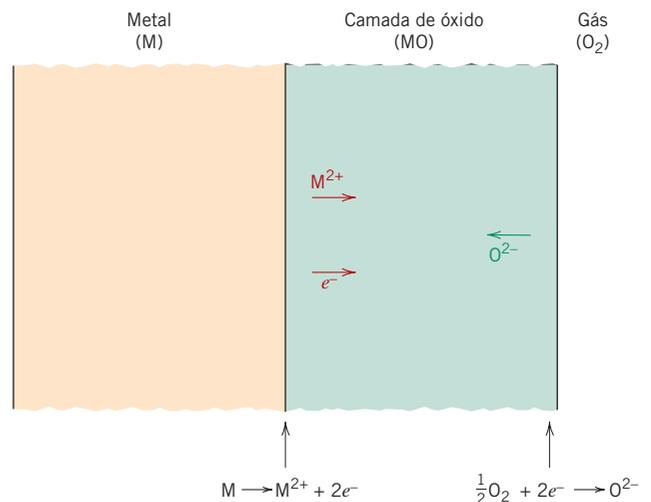
e ocorre na interface incrustação-gás. Uma representação esquemática desse sistema metal-óxido-gás está mostrada na Figura 17.25.

Para que a camada de óxido aumente em espessura de acordo com a Equação 17.28, é necessário que elétrons sejam conduzidos até a interface óxido-gás, onde ocorre a reação de redução; além disso, os íons M^{2+} devem difundir-se para longe da interface metal-óxido e/ou os íons O^{2-} devem difundir-se em direção a essa mesma interface (Figura 17.25).⁵ Dessa forma, a camada de óxido serve tanto como um eletrólito através do qual os íons se difundem quanto como um circuito elétrico para a passagem dos elétrons. Além disso, a camada de óxido pode proteger o metal contra uma oxidação rápida, quando atua como uma barreira à difusão iônica e/ou à condução elétrica; a maioria dos óxidos metálicos é um forte isolante elétrico.

Tipos de Películas de Óxidos

A taxa de oxidação (isto é, a taxa de aumento da espessura do filme) e a tendência do filme em proteger o metal contra uma oxidação adicional estão relacionadas com os volumes relativos do

Figura 17.25 Representação esquemática dos processos envolvidos na oxidação por gases sobre uma superfície metálica.



⁴Para metais que não sejam divalentes, essa reação pode ser expressa como



⁵Alternativamente, buracos eletrônicos (Seção 18.10) e lacunas podem difundir-se em vez dos elétrons e íons.

Razão de Pilling-Bedworth

Razão de Pilling-Bedworth para um metal divalente — dependência em relação às massas específicas e aos pesos atômicos/fórmula do metal e do seu óxido

óxido e do metal. A razão entre esses volumes, denominada **razão de Pilling-Bedworth**, pode ser determinada a partir da seguinte expressão:⁶

$$\text{Razão P-B} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \quad (17.32)$$

em que A_O é o peso molecular (ou peso-fórmula) do óxido, A_M é o peso atômico do metal, e ρ_O e ρ_M são, respectivamente, as massas específicas do óxido e do metal. Para os metais que possuem razões P-B menores que a unidade, o filme de óxido tende a ser poroso e não protetor, por ser insuficiente para cobrir totalmente a superfície do metal. Se essa razão for maior que a unidade, tensões de compressão resultam no filme à medida que ele se forma. Para uma razão maior que entre 2 e 3, o revestimento de óxido pode trincar e esfarelar, expondo continuamente uma superfície metálica nova e não protegida. A razão P-B ideal para a formação de um filme protetor de óxido é a unidade. A Tabela 17.3 apresenta razões P-B para metais que formam revestimentos protetores e para aqueles que não os formam. Pode-se observar, a partir desses dados, que os revestimentos protetores se formam, em geral, para os metais com razões P-B entre 1 e 2, enquanto os revestimentos não protetores resultam geralmente quando essa razão é menor que 1 ou maior que aproximadamente 2. Além da razão P-B, outros fatores também influenciam a resistência à oxidação que é conferida pelo filme; esses incluem um alto grau de aderência entre o filme e o metal, coeficientes de expansão térmica comparáveis para o metal e o óxido e, para o óxido, um ponto de fusão relativamente elevado e uma boa plasticidade em altas temperaturas.

Várias técnicas estão disponíveis para melhorar a resistência à oxidação de um metal. Uma dessas técnicas envolve a aplicação de um revestimento superficial protetor feito de outro material com boa adesão ao metal e também resistente à oxidação. Em alguns casos, a adição de elementos de liga formará uma incrustação de óxido mais aderente e protetora, em virtude da produção de uma razão mais favorável de Pilling-Bedworth e/ou pela melhoria de outras características da incrustação.

Tabela 17.3

Razões de Pilling-Bedworth para uma Variedade de Metais/Óxidos Metálicos^a

Protetor			Não Protetor		
Metal	Óxido	Razão P-B	Metal	Óxido	Razão P-B
Al	Al ₂ O ₃	1,29	K	K ₂ O	0,46
Cu	Cu ₂ O	1,68	Li	Li ₂ O	0,57
Ni	NiO	1,69	Na	Na ₂ O	0,58
Fe	FeO	1,69	Ca	CaO	0,65
Be	BeO	1,71	Ag	AgO	1,61
Co	CoO	1,75	Ti	TiO ₂	1,78
Mn	MnO	1,76	U	UO ₂	1,98
Cr	Cr ₂ O ₃	2,00	Mo	MoO ₂	2,10
Si	SiO ₂	2,14	W	WO ₂	2,10
			Ta	Ta ₂ O ₅	2,44
			Nb	Nb ₂ O ₅	2,67

^aMassas específicas dos metais e dos óxidos com base em *Handbook of Chemistry and Physics*, 85^a edição (2004-2005).

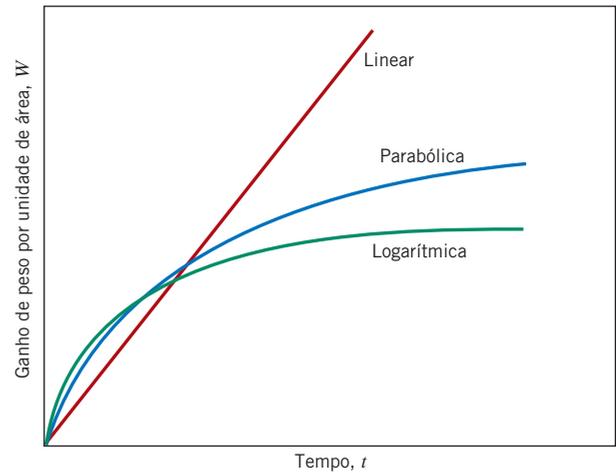
⁶Para metais que não sejam divalentes, a Equação 17.32 torna-se

$$\text{Razão P-B} = \frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O} \quad (17.33)$$

em que a é o coeficiente da espécie metálica para a reação global de oxidação descrita pela Equação 17.30.

Razão de Pilling-Bedworth para um metal que não é divalente

Figura 17.26 Curvas de crescimento para um filme de óxido para as taxas de reação linear, parabólica e logarítmica.



Cinética

Uma das principais preocupações em relação à oxidação de um metal é a taxa na qual a reação progride. Uma vez que normalmente a incrustação de óxido produzida na reação permanece sobre a superfície, a taxa da reação pode ser determinada medindo o ganho de peso por unidade de área em função do tempo.

Quando o óxido que se forma não é poroso e se adere à superfície do metal, a taxa de crescimento da camada é controlada pela difusão iônica. Existe uma relação *parabólica* entre o ganho de peso por unidade de área W e o tempo t , como a seguir:

Expressão parabólica para a taxa de oxidação de um metal — dependência do ganho de peso (por unidade de área) em relação ao tempo

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad (17.34)$$

em que, a uma dada temperatura, K_1 e K_2 são constantes independentes do tempo. Esse comportamento do ganho de peso em função do tempo está traçado esquematicamente na Figura 17.26. A oxidação do ferro, do cobre e do cobalto seguem essa expressão para a taxa de oxidação.

Na oxidação de metais em que a incrustação é porosa ou esfrela (isto é, para razões P–B menores que aproximadamente 1 ou maiores que aproximadamente 2), a expressão para a taxa de oxidação é *linear*, ou seja,

Expressão linear para a taxa de oxidação de um metal

$$W = K_3 t \quad (17.35)$$

em que K_3 é uma constante. Sob essas circunstâncias, o oxigênio está sempre disponível para a reação com uma superfície metálica não protegida, já que o óxido não atua como uma barreira à reação. Sódio, potássio e tântalo oxidam de acordo com essa expressão para a taxa de reação e, incidentalmente, apresentam razões P–B significativamente diferentes da unidade (Tabela 17.3). A cinética para a taxa de crescimento linear também está representada na Figura 17.26.

Uma terceira lei para a taxa de reação ainda tem sido observada para camadas de óxido muito finas (em geral menores que 100 nm) que se formam em temperaturas relativamente baixas. A dependência do ganho de peso em relação ao tempo é *logarítmica* e assume a forma

Expressão logarítmica para a taxa de oxidação de um metal

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \quad (17.36)$$

Novamente, os K s representam constantes. Esse comportamento de oxidação, que também está mostrado na Figura 17.26, foi observado para o alumínio, o ferro e o cobre em temperaturas próximas à ambiente.

Corrosão de Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos, por serem compostos entre elementos metálicos e não metálicos, podem ser considerados como já tendo sido corroídos. Dessa forma, eles são extremamente imunes à corrosão causada por quase todos os ambientes, sobretudo à temperatura ambiente. A corrosão dos materiais cerâmicos envolve, geralmente, uma simples dissolução química, ao contrário dos processos eletroquímicos encontrados nos metais, como descrito anteriormente.

Os materiais cerâmicos são utilizados com frequência, em virtude de sua resistência à corrosão. Por essa razão, o vidro é empregado frequentemente para armazenar líquidos. As cerâmicas refratárias não devem resistir apenas a temperaturas elevadas e proporcionar isolamento térmico, mas, em muitas situações, também devem resistir ao ataque em temperaturas elevadas por metais, sais, escórias e vidros fundidos. Algumas das novas tecnologias voltadas para a conversão de energia de uma forma em outra mais útil requerem temperaturas relativamente altas, atmosferas corrosivas e pressões acima da ambiente. Os materiais cerâmicos são muito mais adequados que os metais para suportar a maioria desses ambientes durante períodos de tempo razoáveis.

Degradação de Polímeros

Os materiais poliméricos também apresentam deterioração como consequência de interações com o ambiente. No entanto, uma interação indesejável é especificada como uma degradação, em vez de corrosão, pois esses processos são basicamente diferentes. Enquanto a maioria das reações de corrosão nos metais é eletroquímica, a degradação dos polímeros é, ao contrário, um processo físico-químico; ou seja, envolve fenômenos físicos, assim como fenômenos químicos. Além disso, é possível uma grande variedade de reações e de consequências adversas para a degradação dos polímeros. Os polímeros podem deteriorar-se por inchamento e por dissolução. Também é possível a ruptura de ligações covalentes como resultado de energia térmica, de reações químicas e da radiação, normalmente com uma redução concomitante na integridade mecânica. Por causa da complexidade química dos polímeros, seus mecanismos de degradação não são bem compreendidos.

Para citar sucintamente dois exemplos de degradação de polímeros, o polietileno, se exposto a temperaturas elevadas em uma atmosfera rica em oxigênio, sofre uma deterioração das suas propriedades mecânicas, tornando-se frágil. Também, a utilidade do poli(cloreto de vinila) pode ficar limitada pelo fato de esse material poder descolorir quando exposto a temperaturas elevadas, embora tais ambientes possam nem afetar suas características mecânicas.

17.11 INCHAMENTO E DISSOLUÇÃO

Quando os polímeros são expostos a líquidos, as principais formas de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto difunde-se e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto ajustam-se no interior do polímero e ocupam posições entre as moléculas. Isso força uma separação das macromoléculas, de forma tal que a amostra se expande ou incha. Além disso, esse aumento na separação entre as cadeias resulta em uma redução das forças de ligação secundárias intermoleculares; como consequência, o material torna-se menos resistente e mais dúctil. O soluto líquido também diminui a temperatura de transição vítrea, e se essa temperatura for reduzida para abaixo da temperatura ambiente, um material antes resistente deverá perder resistência e tornar-se borrachoso.

O inchamento pode ser considerado um processo de dissolução parcial, no qual existe apenas uma solubilidade limitada do polímero no solvente. A dissolução, que ocorre quando o polímero é completamente solúvel, pode ser considerada apenas como uma continuação do inchamento. Como regra geral, quanto maior for a semelhança entre as estruturas químicas do solvente e do polímero, maior será a probabilidade de haver inchamento e/ou dissolução. Por exemplo, muitas borrachas à base de hidrocarbonetos absorvem, de imediato, hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, mas virtualmente não absorvem nenhum tipo de água. As respostas de materiais poliméricos selecionados a solventes orgânicos estão mostradas nas Tabelas 17.4 e 17.5.

Os comportamentos ao inchamento e à dissolução também são afetados pela temperatura, assim como pelas características da estrutura molecular. Em geral, o aumento do peso molecular, o aumento do grau de ligações cruzadas e da cristalinidade, e também a diminuição da temperatura resultam em uma redução desses processos de deterioração.

Em geral, os polímeros são muito mais resistentes a ataques por soluções ácidas e alcalinas do que os metais. Por exemplo, o ácido fluorídrico (HF) corrói muitos metais, assim como ataca quimicamente e dissolve o vidro, mas pode ser armazenado em frascos de plástico. Uma comparação

qualitativa do comportamento de vários polímeros nessas soluções também está feita nas Tabelas 17.4 e 17.5. Os materiais que exibem uma resistência excepcional ao ataque por ambos os tipos de solução são o politetrafluoretileno (e outros fluorcarbonos) e a poli(éter-éter-cetona).

Tabela 17.4 Resistência à Degradação em Vários Ambientes de Materiais Plásticos Selecionados^a

<i>Material</i>	<i>Ácidos Não Oxidantes (20% H₂SO₄)</i>	<i>Ácidos Oxidantes (10% HNO₃)</i>	<i>Soluções Aquosas Salinas (NaCl)</i>	<i>Soluções Aquosas Alcalinas (NaOH)</i>	<i>Solventes Polares (C₂H₅OH)</i>	<i>Solventes Não Polares (C₆H₆)</i>	<i>Água</i>
Politetrafluoretileno	S	S	S	S	S	S	S
Náilon 6,6	I	I	S	S	Q	S	S
Policarbonato	Q	I	S	I	S	I	S
Poliéster	Q	Q	S	Q	Q	I	S
Poli(éter-éter-cetona)	S	S	S	S	S	S	S
Polietileno de baixa densidade	S	Q	S	—	S	Q	S
Polietileno de alta densidade	S	Q	S	—	S	Q	S
Poli(tereftalato de etileno)	S	Q	S	S	S	S	S
Poli(óxido de fenileno)	S	Q	S	S	S	I	S
Polipropileno	S	Q	S	S	S	Q	S
Poliestireno	S	Q	S	S	S	I	S
Poliuretano	Q	I	S	Q	I	Q	S
Epóxi	S	I	S	S	S	S	S
Silicone	Q	I	S	S	S	Q	S

^aS = satisfatório; Q = questionável; I = insatisfatório.

Fonte: Adaptada de R. B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Tabela 17.5 Resistência à Degradação em Vários Ambientes de Materiais Elastoméricos Selecionados^a

<i>Material</i>	<i>Envelhecimento por Intemperismo-Luz do Sol</i>	<i>Oxidação</i>	<i>Trincamento pelo Ozônio</i>	<i>Álcalis Diluídos/Concentrados</i>	<i>Ácidos Diluídos/Concentrados</i>	<i>Hidrocarbonetos Clorados, Desengraxantes</i>	<i>Hidrocarbonetos Alifáticos, Querosene etc.</i>	<i>Óleos Animais e Vegetais</i>
Poli(isopreno) (natural)	D	B	NR	A/C-B	A/C-B	NR	NR	D-B
Poli(isopreno) (sintético)	NR	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Butadieno	D	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Estireno-butadieno	D	C	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Neoprene	B	A	A	A/A	A/A	D	C	B
Nitrílica (alta)	D	B	C	B/B	B/B	C-B	A	B
Silicone (polissiloxano)	A	A	A	A/A	B/C	NR	D-C	A

^aA = excelente, B = bom, C = razoável, D = usar com cautela, NR = não recomendado.

Fonte: *Compound Selection and Service Guide*, Seals Eastern, Inc., Red Bank, NJ, 1977.



Verificação de Conceitos 17.8 A partir de uma perspectiva molecular, explique por que o aumento no número de ligações cruzadas e na cristalinidade de um material polimérico melhora sua resistência ao inchamento e à dissolução. Você espera que o número de ligações cruzadas ou a cristalinidade tenha a maior influência? Justifique sua escolha. Sugestão: Pode ser útil você consultar as Seções 14.7 e 14.11.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

17.12 RUPTURA DA LIGAÇÃO

cisão

Os polímeros também podem sofrer degradação por um processo denominado **cisão** — o rompimento ou a quebra de ligações nas cadeias moleculares. Isso causa uma separação de segmentos da cadeia no ponto de cisão e uma redução no peso molecular. Como discutido anteriormente (Capítulo 15), várias propriedades dos materiais poliméricos, incluindo a resistência mecânica e a resistência a ataques químicos, dependem do peso molecular. Consequentemente, algumas das propriedades físicas e químicas dos polímeros podem ser afetadas de maneira adversa por esse tipo de degradação. A ruptura da ligação pode resultar da exposição à radiação ou ao calor, assim como de uma reação química.

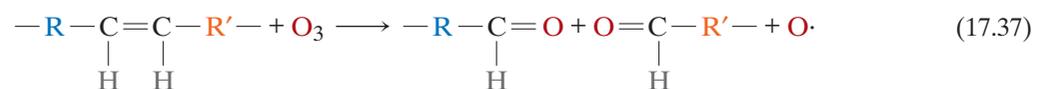
Efeitos da Radiação

Certos tipos de radiação [feixes de elétrons, raios X, raios β e γ e a radiação ultravioleta (UV)] têm energia suficiente para penetrar em uma amostra de polímero e interagir com os átomos constituintes ou seus elétrons. Uma dessas reações é a *ionização*, em que a radiação remove um elétron de um orbital de um átomo específico, convertendo aquele átomo em um íon carregado positivamente. Como consequência, uma das ligações covalentes associadas àquele átomo específico é quebrada e ocorre um rearranjo de átomos ou de grupos de átomos naquele ponto. Essa quebra de ligação leva a uma cisão ou à formação de uma ligação cruzada no local da ionização, dependendo da estrutura química do polímero e também da dose de radiação. Podem ser adicionados estabilizantes (Seção 15.21) para proteger os polímeros contra os danos causados pela radiação. No uso diário, os maiores danos causados por radiação aos polímeros são por causa da irradiação UV. Após uma exposição prolongada, a maioria dos filmes poliméricos torna-se frágil, descolore, trinca e falha. Por exemplo, as barracas de acampamento começam a rasgar, os painéis de automóveis desenvolvem trincas e as janelas de plástico ficam embaçadas. Os problemas causados pela radiação são mais graves para algumas aplicações. Os polímeros em veículos espaciais devem resistir à degradação após exposições prolongadas à radiação cósmica. De maneira semelhante, os polímeros empregados em reatores nucleares devem suportar níveis elevados de radiação nuclear. O desenvolvimento de materiais poliméricos que resistem a esses ambientes extremos é um desafio contínuo.

Nem todas as consequências da exposição à radiação são negativas. A formação de ligações cruzadas pode ser induzida por irradiação para melhorar o comportamento mecânico e as características à degradação. Por exemplo, a radiação γ é usada comercialmente para formar ligações cruzadas no polietileno a fim de melhorar sua resistência ao amolecimento e ao escoamento em temperaturas elevadas; de fato, esse processo pode ser conduzido até mesmo em produtos que já foram fabricados.

Efeitos das Reações Químicas

Oxigênio, ozônio e outras substâncias podem causar ou acelerar a cisão da cadeia como resultado de reações químicas. Esse efeito é especialmente importante nas borrachas vulcanizadas que têm átomos de carbono com ligações duplas ao longo das suas cadeias moleculares principais e que são expostas ao ozônio (O_3), um poluente encontrado na atmosfera. Uma dessas reações de cisão pode ser representada por



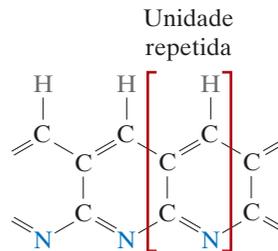
em que a cadeia é rompida no ponto da ligação dupla; R e R' representam grupos de átomos que não são afetados durante a reação. Comumente, se a borracha está em um estado sem tensões, um filme

de óxido se formará sobre a superfície, protegendo o material contra qualquer reação adicional. No entanto, quando esses materiais são submetidos a tensões de tração, trincas e frestas formam-se e crescem em uma direção perpendicular à tensão; eventualmente, pode ocorrer a ruptura do material. Essa é a razão pela qual as paredes laterais dos pneus de borracha de bicicleta desenvolvem trincas quando envelhecem. Aparentemente, essas trincas resultam de muitas cisões induzidas pelo ozônio. A degradação química é um problema particular para os polímeros usados em áreas com altos níveis de poluentes no ar, tais como *smog* e ozônio. Os elastômeros listados na Tabela 17.5 estão classificados de acordo com sua resistência à degradação pela exposição ao ozônio. Muitas dessas reações de cisão de cadeia envolvem grupos reativos denominados *radicais livres*. Estabilizantes (Seção 15.21) podem ser adicionados para proteger os polímeros contra a oxidação. Os estabilizantes tanto reagem preferencialmente e em sacrifício com o ozônio para consumi-lo, quanto reagem e eliminam os radicais livres antes que os mesmos possam causar maiores danos.

Efeitos térmicos

A degradação térmica corresponde à cisão de cadeias moleculares em temperaturas elevadas; como consequência, alguns polímeros sofrem reações químicas nas quais são produzidos gases. Essas reações ficam evidenciadas por uma perda de peso do material; a estabilidade térmica de um polímero é uma medida de sua resistência a essa decomposição. A estabilidade térmica está relacionada principalmente com a magnitude das energias de ligação entre os vários constituintes atômicos do polímero: maiores energias de ligação resultam em materiais termicamente mais estáveis. Por exemplo, a magnitude da ligação C–F é maior que a da ligação C–H, que por sua vez é maior que a magnitude da ligação C–Cl. Os fluorcarbonos, que possuem ligações C–F, estão entre os materiais poliméricos termicamente mais resistentes e podem ser usados em temperaturas relativamente elevadas. Entretanto, por causa das fracas ligações C–Cl, quando o poli(cloreto de vinila) é aquecido a 200°C, mesmo durante poucos minutos, ele descolore e libera grande quantidade de HCl, o que acelera a continuidade da decomposição. Estabilizantes (Seção 15.21), tais como o ZnO, podem reagir com o HCl, proporcionando maior estabilidade térmica para o poli(cloreto de vinila).

Alguns dos polímeros termicamente mais estáveis são os polímeros em escada.⁷ Por exemplo, o polímero em escada que apresenta a estrutura



é tão termicamente estável, que um tecido desse material pode ser aquecido diretamente em uma chama viva sem haver degradação. Os polímeros desse tipo são empregados no lugar do asbesto em luvas para uso em altas temperaturas.

17.13 INTEMPERISMO

Muitos materiais poliméricos são utilizados em aplicações que exigem sua exposição às condições de um ambiente externo. Qualquer degradação resultante é denominada *intemperismo*, que pode ser uma combinação de vários processos diferentes. Sob essas condições, a deterioração é principalmente um resultado de oxidação, iniciada pela radiação ultravioleta do Sol. Alguns polímeros, tais como o náilon e a celulose, também são suscetíveis à absorção de água, o que produz uma redução em sua dureza e rigidez. A resistência ao intemperismo entre os vários polímeros é bastante diversa. Os fluorcarbonos são virtualmente inertes sob essas condições; no entanto, alguns materiais, incluindo o poli(cloreto de vinila) e o poliestireno, são suscetíveis ao intemperismo.

⁷A estrutura da cadeia de um *polímero em escada* consiste em dois conjuntos de ligações covalentes ao longo de todo o seu comprimento, unidos por ligações cruzadas.



Verificação de Conceitos 17.9 Liste três diferenças entre a corrosão nos metais e cada um dos seguintes:

- (a) a corrosão nas cerâmicas
- (b) a degradação dos polímeros.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

RESUMO

Considerações Eletroquímicas

- A corrosão metálica é tipicamente eletroquímica, envolvendo reações tanto de oxidação quanto de redução.
 - A oxidação é a perda dos elétrons de valência do átomo de um metal e ocorre no anodo; os íons metálicos resultantes podem ir para a solução corrosiva ou formar um composto insolúvel.
 - Durante a redução (que ocorre no catodo), esses elétrons são transferidos para pelo menos outra espécie química. A natureza do ambiente corrosivo estabelece qual, entre várias possíveis reações de redução, ocorrerá.
- Nem todos os metais se oxidam com o mesmo grau de facilidade, o que é demonstrado com um par galvânico.
 - Em um eletrólito, um metal (o anodo) sofrerá corrosão, enquanto uma reação de redução ocorrerá no outro metal (o catodo).
 - A magnitude do potencial elétrico estabelecido entre o anodo e o catodo é indicativo da força motriz para a reação de corrosão.
- A série de potenciais de eletrodo-padrão e a série galvânica são classificações dos materiais metálicos com base em sua tendência de corroer quando são acoplados a outros metais.
 - Para a série de potenciais de eletrodo-padrão, a classificação está baseada na magnitude da voltagem gerada quando a pilha-padrão de um metal é acoplada ao eletrodo-padrão de hidrogênio a 25°C (77°F).
 - A série galvânica consiste nas reatividades relativas dos metais e ligas na água do mar.
- Os potenciais de semipilha na série de potenciais de eletrodo-padrão são parâmetros termodinâmicos, válidos apenas em equilíbrio; os sistemas em que está havendo corrosão não estão em equilíbrio. Além disso, as magnitudes desses potenciais não fornecem nenhuma indicação em relação às taxas nas quais ocorrem as reações de corrosão.

Taxa de Corrosão

- A taxa de corrosão pode ser expressa como uma taxa de penetração da corrosão, ou seja, a perda de espessura de um material por unidade de tempo; a TPC pode ser determinada usando a Equação 17.23. Milésimos de polegada por ano e milímetros por ano são as unidades comuns para esse parâmetro.
- Alternativamente, a taxa é proporcional à densidade de corrente associada à reação eletroquímica, de acordo com a Equação 17.24.

Estimativa das Taxas de Corrosão

- Os sistemas em corrosão apresentarão polarização, que é o deslocamento de cada um dos potenciais de eletrodo do seu valor de equilíbrio; a magnitude do deslocamento é denominada *sobrevoltagem* ou *sobrepotencial*.
- A taxa de corrosão de uma reação é limitada pela polarização, para a qual existem dois tipos — ativação e concentração.
 - A polarização por ativação está relacionada com sistemas em que a taxa de corrosão é determinada por aquela etapa que ocorre mais lentamente na série. Para a polarização por ativação, um gráfico da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente parecerá com a Figura 17.7.
 - A polarização por concentração prevalece quando a taxa de corrosão é limitada pela difusão na solução. Quando a sobrevoltagem é representada em função do logaritmo da densidade de corrente, a curva resultante parecerá com a que está apresentada na Figura 17.9a.
- A taxa de corrosão para uma reação específica pode ser calculada aplicando-se a Equação 17.24, incorporando a densidade de corrente associada ao ponto de interseção entre as curvas de polarização para a oxidação e a redução.

Passividade

- Diversos metais e ligas sofrem passivação, ou perdem sua reatividade química, sob algumas circunstâncias do ambiente. Acredita-se que esse fenômeno envolva a formação de um fino filme protetor de óxido. Os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio exibem esse tipo de comportamento.

- O comportamento de transição ativo-passivo pode ser explicado pela curva em forma de “S” do potencial eletroquímico da liga em função do logaritmo da densidade de corrente (Figura 17.12). As interseções com as curvas de polarização para a reação de redução nas regiões ativa e passiva correspondem, respectivamente, a uma alta e uma baixa taxa de corrosão (Figura 17.13).

Formas de Corrosão

- A corrosão metálica é algumas vezes classificada em nove formas diferentes:
 - Ataque uniforme — o grau de corrosão é relativamente uniforme ao longo de toda a superfície exposta.
 - Corrosão galvânica — ocorre quando dois metais ou ligas diferentes são unidos eletricamente enquanto expostos a uma solução eletrolítica.
 - Corrosão em frestas — é a situação em que a corrosão ocorre sob frestas ou em outras áreas em que existe uma exaustão localizada de oxigênio.
 - Corrosão por pites — é um tipo de corrosão localizada na qual pites ou orifícios se formam a partir do topo de superfícies horizontais.
 - Corrosão intergranular — ocorre preferencialmente ao longo de contornos de grão para metais/ligas específicas (por exemplo, alguns aços inoxidáveis).
 - Corrosão seletiva — caso em que um elemento/constituente de uma liga é removido seletivamente pela ação da corrosão.
 - Corrosão-erosão — ação combinada de um ataque químico e um desgaste mecânico como consequência do movimento de um fluido.
 - Corrosão sob tensão — formação e propagação de trincas (e uma possível falha) resultante dos efeitos combinados de corrosão e da aplicação de uma tensão de tração.
 - Fragilização por hidrogênio — redução significativa na ductilidade que acompanha a penetração de hidrogênio atômico no interior de um metal/liga.

Prevenção da Corrosão

- Várias medidas podem ser tomadas para prevenir, ou pelo menos reduzir, a corrosão. Essas medidas incluem seleção do material, alterações no ambiente, uso de inibidores, mudanças no projeto, aplicação de revestimentos e proteção catódica.
- Com a proteção catódica, o metal a ser protegido torna-se um catodo pelo suprimento de elétrons de uma fonte externa.

Oxidação

- A oxidação de materiais metálicos pela ação eletroquímica também é possível em atmosferas gasosas secas (Figura 17.25).
- Um filme de óxido forma-se sobre a superfície, o qual pode atuar como uma barreira contra uma oxidação adicional, se os volumes de metal e do filme de óxido forem semelhantes, ou seja, se a razão de Pilling-Bedworth (Equações 17.32 e 17.33) estiver próxima da unidade.
- A cinética da formação do filme pode seguir relações para a taxa com característica parabólica (Equação 17.34), linear (Equação 17.35) ou logarítmica (Figura 17.36).

Corrosão de Materiais Cerâmicos

- Os materiais cerâmicos, inerentemente resistentes à corrosão, são empregados com frequência em temperaturas elevadas e/ou em ambientes extremamente corrosivos.

Degradação de Polímeros

- Os materiais poliméricos deterioram-se por meio de processos não corrosivos. Com sua exposição a líquidos, esses materiais podem sofrer degradação por inchamento ou por dissolução.
 - No inchamento, as moléculas de soluto, na realidade, posicionam-se no interior da estrutura molecular.
 - A dissolução pode ocorrer quando o polímero é completamente solúvel no líquido.
- A *cisão*, ou o rompimento das ligações da cadeia molecular, pode ser induzida por radiação, reações químicas ou calor. Isso resulta em uma redução do peso molecular e uma deterioração das propriedades físicas e químicas do polímero.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
17.18	$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0$	Potencial da pilha eletroquímica para duas semipilhas-padrão	631
17.19	$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$	Potencial da pilha eletroquímica para duas semipilhas não padrão	631

Continua

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
17.20	$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$	Potencial da pilha eletroquímica para duas semipilhas não padrão à temperatura ambiente	632
17.23	$TPC = \frac{KW}{\rho At}$	Taxa de penetração da corrosão	634
17.24	$r = \frac{i}{n\mathcal{F}}$	Taxa de corrosão	634
17.25	$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$	Sobrevoltagem para polarização por ativação	636
17.27	$\eta_c = \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$	Sobrevoltagem para polarização por concentração	637
17.32	Razão P-B = $\frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O}$	Razão de Pilling-Bedworth para metais divalentes	653
17.33	Razão P-B = $\frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O}$	Razão de Pilling-Bedworth para outros metais que não divalentes	653
17.34	$W^2 = K_1 t + K_2$	Expressão parabólica para a taxa de oxidação de um metal	654
17.35	$W = K_3 t$	Expressão linear para a taxa de oxidação de um metal	654
17.36	$W = K_4 \log(K_5 t + K_6)$	Expressão logarítmica para a taxa de oxidação de um metal	654

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
A	Área superficial exposta
A_M	Peso atômico do metal M
A_O	Peso formal do óxido do metal M
\mathcal{F}	Constante de Faraday (96.500 C/mol)
i	Densidade de corrente
i_L	Densidade de corrente limite para difusão
i_0	Densidade de corrente de troca
K	Constante da TPC
$K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$	Constantes independentes do tempo
$[M_1^{n+}], [M_2^{n+}]$	Concentrações iônicas molares para os metais 1 e 2 (Reação 17.17)
n	Número de elétrons que participam em cada uma das reações de semipilha
R	Constante dos gases (8,31 J/mol · K)
T	Temperatura (K)
t	Tempo
V_1^0, V_2^0	Potenciais de eletrodo de semipilha-padrão (Tabela 17.1) para os metais 1 e 2 (Reação 17.17)
W	Perda de peso (Equação 17.23); ganho de peso por unidade de área (Equações 17.34, 17.35, 17.36)
β	Constante da semipilha
ρ	Massa específica
ρ_M	Massa específica do metal M
ρ_O	Massa específica do óxido do metal M

Termos e Conceitos Importantes

anodo	corrosão seletiva	polarização
anodo de sacrifício	corrosão sob tensão	polarização por ativação
catodo	degradação	polarização por concentração
cisão	eletrólito	proteção catódica
corrosão	fragilização por hidrogênio	razão de Pilling-Bedworth
corrosão em frestas	inibidor	redução
corrosão em torno da solda	molaridade	semipilha-padrão
corrosão-erosão	oxidação	série de potenciais de eletrodo
corrosão galvânica	passividade	série galvânica
corrosão intergranular	pite	taxa de penetração da corrosão

REFERÊNCIAS

- ASM Handbook, Vol. 13A, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
- ASM Handbook, Vol. 13B, *Corrosion: Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- ASM Handbook, Vol. 13C, *Corrosion: Environments and Industries*, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- Craig, B. D., and D. Anderson (Editors), *Handbook of Corrosion Data*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- Gibala, R., and R. F. Hehemann, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ASM International, Materials Park, OH, 1984.
- Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 1996.
- Marcus, P. (Editor), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- Revie, R. W., and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, 4th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2008.
- Revie, R. W., (Editor), *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2011.
- Roberge, P. R., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 2008.
- Roberge, P. R., *Handbook of Corrosion Engineering*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 2012.
- Schweitzer, P. A., *Atmospheric Degradation and Corrosion Control*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
- Schweitzer, P. A. (Editor), *Corrosion Engineering Handbook*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007. Three-volume set.
- Talbot, E. J., and D. R. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Considerações Eletroquímicas

17.1 (a) Explique sucintamente a diferença entre as reações eletroquímicas de oxidação e redução.

(b) Qual reação ocorre no anodo e qual ocorre no catodo?

17.2 (a) Escreva as possíveis semirreações de oxidação e de reação que ocorrem quando o magnésio é imerso em cada uma das seguintes soluções: (i) HCl, (ii) uma solução de HCl contendo oxigênio dissolvido e (iii) uma solução de HCl contendo oxigênio dissolvido e íons Fe^{2+} .

(b) Em qual dessas soluções você esperaria que o magnésio oxidasse mais rapidamente? Por quê?

17.3 Demonstre o seguinte:

(a) O valor de n na Equação 17.19 é de 96.500 C/mol.

(b) A 25°C (298 K),

$$\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln x = \frac{0,0592}{n} \log x$$

17.4 (a) Calcule o potencial a 25°C de uma pilha eletroquímica que consiste em chumbo puro imerso em uma solução $5 \times 10^{-2} M$ de íons Pb^{2+} e estanho puro em uma solução $0,25 M$ de íons Sn^{2+} .

(b) Escreva a reação eletroquímica espontânea.

17.5 Uma pilha de concentração Fe/Fe^{2+} é construída com ambos os eletrodos de ferro puro. A concentração de Fe^{2+} para uma das semipilhas é de $0,5 M$, enquanto para a outra é de $2 \times 10^{-2} M$. Será gerado um potencial entre as duas semipilhas? Se esse for o caso, qual será sua magnitude e qual eletrodo oxidará? Se nenhuma diferença de potencial for produzida, explique esse resultado.

17.6 Uma pilha eletroquímica é composta por eletrodos de cobre puro e cádmio puro imersos em soluções dos seus respectivos íons divalentes. Para uma concentração de Cd^{2+} de $6,5 \times 10^{-2} M$, o eletrodo de cádmio é oxidado, gerando um potencial da pilha de 0,775 V. Calcule a concentração de íons Cu^{2+} se a temperatura é de 25°C.

17.7 Uma pilha eletroquímica é construída de tal modo que, em um dos lados, um eletrodo de zinco puro está em contato com uma solução contendo íons Zn^{2+} em uma concentração de $10^{-2} M$. A outra semipilha consiste em um eletrodo de Pb puro imerso em uma solução de íons Pb^{2+} com concentração de $10^{-4} M$. Em qual temperatura o potencial gerado entre os dois eletrodos será de +0,568 V?

17.8 Para os seguintes pares de ligas que estão acoplados na água do mar, antecipe a possibilidade de corrosão; se a corrosão for provável, cite qual metal/liga sofrerá corrosão.

- (a) Alumínio e ferro fundido
- (b) Inconel e níquel
- (c) Cádmi e zinco
- (d) Latão e titânio
- (e) Aço com baixo teor de carbono e cobre

- 17.9 (a)** A partir da série galvânica (Tabela 17.2), cite três metais, ou ligas, que podem ser usados para proteger galvanicamente o ferro fundido.
- (b)** Como observado na Verificação de Conceitos 17.4(b), a corrosão galvânica é prevenida fazendo-se um contato elétrico entre ambos os metais no par e um terceiro metal que é anódico em relação aos outros dois. Considerando a série galvânica, cite um metal que poderia ser empregado para proteger um par galvânico níquel-aço.

Taxa de Corrosão

- 17.10** Demonstre que a constante K na Equação 17.23 terá valores de 534 e 87,6 para a TPC em unidades de mpa e mm/ano, respectivamente.
- 17.11** Uma peça em liga metálica corroída foi encontrada em um navio submerso no oceano. Foi estimado que a área original da peça era de 800 cm² e que aproximadamente 7,6 kg foram corroídos durante o tempo de submersão. Supondo uma taxa de penetração da corrosão de 4 mm/ano para essa liga na água do mar, estime em anos o tempo que a peça permaneceu submersa. A massa específica da liga é de 4,5 g/cm³.
- 17.12** Uma chapa grossa de aço com área de 100 in² está exposta ao ar próximo ao oceano. Após o período de um ano, verificou-se que a placa perdeu 485 g por causa da corrosão. Isso corresponde a qual taxa de corrosão, tanto em mpa quanto em mm/ano?
- 17.13 (a)** Demonstre que a TPC está relacionada com a densidade de corrente de corrosão i (A/cm²) por meio da expressão

$$TPC = \frac{KAi}{n\rho} \quad (7.38)$$

em que K é uma constante, A é o peso atômico do metal que está sofrendo corrosão, n é o número de elétrons associados à ionização de cada átomo metálico e ρ é a massa específica do metal.

- (b)** Calcule o valor da constante K para a TPC em mpa e i em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (10^{-6} A/cm²).
- 17.14** Usando os resultados do Problema 17.13, calcule a taxa de penetração da corrosão, em mpa, para a corrosão do ferro no ácido clorídrico (para formar íons Fe²⁺), se a densidade de corrente de corrosão é de 8×10^{-5} A/cm².

Estimativa da Taxa de Corrosão

- 17.15 (a)** Cite as principais diferenças entre as polarizações por ativação e por concentração.
- (b)** Sob quais condições a polarização por ativação controla a taxa de reação?
- (c)** Sob quais condições a polarização por concentração controla a taxa de reação?
- 17.16 (a)** Descreva o fenômeno do equilíbrio dinâmico em relação às reações eletroquímicas de oxidação e de redução.
- (b)** O que é a densidade de corrente de troca?

- 17.17** O níquel sofre corrosão em uma solução ácida de acordo com a reação



As taxas das semirreações de oxidação e redução são controladas pela polarização por ativação.

- (a)** Calcule a taxa de oxidação do Ni (em mol/cm² · s) com base nos seguintes valores para a polarização por ativação:

Para o Níquel	Para o Hidrogênio
$V_{(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+})} = -0,25$ V	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-8}$ A/cm ²	$i_0 = 6 \times 10^{-7}$ A/cm ²
$\beta = +0,12$	$\beta = -0,10$

- (b)** Calcule o valor do potencial de corrosão.

- 17.18** A taxa de corrosão para um dado metal divalente M em uma solução contendo íons hidrogênio deve ser determinada. Os seguintes dados de corrosão são conhecidos para o metal e a solução:

Para o Metal	Para o Hidrogênio
$V_{(\text{M}/\text{M}^{2+})} = -0,90$ V	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-12}$ A/cm ²	$i_0 = 10^{-10}$ A/cm ²
$\beta = +0,10$	$\beta = -0,15$

- (a)** Considerando que a polarização por ativação controla tanto a reação de oxidação quanto a de redução, determine a taxa de corrosão para o metal M (em mol/cm² · s).

- (b)** Calcule o potencial de corrosão para essa reação.

- 17.19** A influência do aumento da velocidade da solução sobre o comportamento da sobrevoltagem em relação ao logaritmo da densidade de corrente para uma solução que apresenta uma polarização combinada por ativação e por concentração está indicada na Figura 17.27. Com base nesse comportamento, faça um gráfico esquemático da taxa de corrosão em função da velocidade da solução para a oxidação de um metal; considere que a reação de oxidação é controlada pela polarização por ativação.

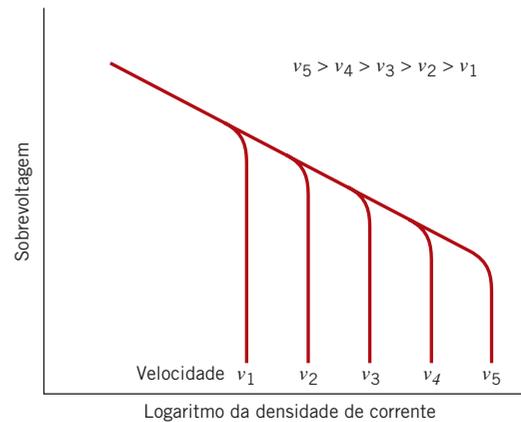


Figura 17.27 Gráfico da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente para uma solução que apresenta polarização combinada por ativação e por concentração em várias velocidades da solução.

Passividade

- 17.20** Descreva sucintamente o fenômeno da *passividade*. Cite dois tipos comuns de ligas que sofrem passivação.
- 17.21** Por que o cromo nos aços inoxidáveis torna esses aços mais resistentes à corrosão do que os aços-carbono comuns em muitos ambientes?

Formas de Corrosão

- 17.22** Para cada forma de corrosão, excluindo a uniforme:
- (a) Descreva por que, onde e sob quais condições a corrosão ocorre.
- (b) Cite três medidas que podem ser tomadas para prevenir ou controlar a corrosão.
- 17.23** Explique sucintamente por que os metais trabalhados a frio são mais suscetíveis à corrosão do que os metais que não foram trabalhados a frio.
- 17.24** Explique sucintamente por que, para uma pequena razão entre as áreas do anodo e do catodo, a taxa de corrosão será maior que para uma grande razão entre essas áreas.
- 17.25** Para uma pilha de concentração, explique sucintamente por que a corrosão ocorre naquela região com menor concentração.

Prevenção da Corrosão

- 17.26 (a)** O que são inibidores?
- (b) Quais são os possíveis mecanismos responsáveis pela eficiência dos inibidores?
- 17.27** Descreva sucintamente as duas técnicas empregadas para proteção galvânica.

Oxidação

- 17.28** Para cada um dos metais mencionados na tabela a seguir, calcule a razão de Pilling-Bedworth. Além disso, com base nesse valor, especifique se você espera que a camada de óxido que se forma sobre a superfície seja protetora e, então, justifique sua decisão. Os dados para a massa específica tanto do metal quanto do seu óxido também estão listados na tabela.

<i>Metal</i>	<i>Massa Específica do Metal (g/cm³)</i>	<i>Óxido Metálico</i>	<i>Massa Específica do Óxido (g/cm³)</i>
Mg	1,74	MgO	3,58
V	6,11	V ₂ O ₅	3,36
Zn	7,13	ZnO	5,61

- 17.29** De acordo com a Tabela 17.3, o filme de óxido formado sobre a prata deve ser não protetor, mas ainda assim a Ag não se oxida de maneira apreciável à temperatura ambiente e ao ar. Como você explica essa aparente discrepância?
- 17.30** Na tabela a seguir são apresentados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação do níquel em uma temperatura elevada.

<i>W (mg/cm²)</i>	<i>Tempo (min)</i>
0,527	10
0,857	30
1,526	100

- (a) Determine se a cinética de oxidação obedece a uma expressão linear, parabólica ou logarítmica.
- (b) Então, calcule o valor de *W* após um período de 600 minutos.

- 17.31** Na tabela a seguir são apresentados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação de determinado metal em uma temperatura elevada.

<i>W (mg/cm²)</i>	<i>Tempo (min)</i>
6,16	100
8,59	250
12,72	1000

- (a) Determine se a cinética de oxidação obedece a uma expressão linear, parabólica ou logarítmica.
- (b) Agora, calcule o valor de *W* após um período de 5 mil minutos.

- 17.32** Na tabela a seguir são apresentados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação de determinado metal em uma temperatura elevada.

<i>W (mg/cm²)</i>	<i>Tempo (min)</i>
1,54	10
23,24	150
95,37	620

- (a) Determine se a cinética de oxidação obedece a uma expressão linear, parabólica ou logarítmica.
- (b) Agora, calcule o valor de *W* após um período de 1200 minutos.

Problemas com Planilha Eletrônica

- 17.1PE** Gere uma planilha eletrônica que determinará a taxa de oxidação (em mol/cm²·s) e o potencial de corrosão para um metal que está imerso em uma solução ácida. O usuário deve poder entrar com os seguintes parâmetros para cada uma das duas semipilhas: o potencial de corrosão, a densidade de corrente de troca e o valor de β .
- 17.2PE** Para a oxidação de determinado metal, dado um conjunto de valores de ganho de peso e seus tempos correspondentes (pelo menos três valores), gere uma planilha eletrônica que permitirá ao usuário determinar:
- (a) se a cinética de oxidação obedece a uma expressão para a taxa de reação linear, parabólica ou logarítmica.
- (b) os valores das constantes na expressão apropriada para a taxa de reação.
- (c) o ganho de peso após um dado tempo.

PROBLEMAS DE PROJETO

- 17.P1** Uma solução de salmoura é usada como meio de resfriamento em um trocador de calor fabricado em aço. A salmoura é circulada no interior do trocador de calor e contém algum oxigênio dissolvido. Sugira três métodos, excluindo a proteção catódica, para reduzir a corrosão do aço pela salmoura. Explique o raciocínio para cada sugestão.

17.P2 Sugira um material apropriado para cada uma das seguintes aplicações e, se necessário, recomende medidas que devam ser tomadas para prevenção da corrosão. Justifique suas sugestões.

(a) Frascos de laboratório para acondicionar soluções relativamente diluídas de ácido nítrico.

(b) Tonéis para armazenar benzeno.

(c) Tubulação para o transporte de soluções alcalinas (básicas) quentes.

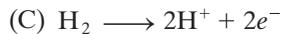
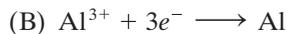
(d) Tanques subterrâneos para armazenagem de grande quantidade de água de alta pureza.

(e) Remates de arquitetura para prédios muito altos.

17.P3 Cada aluno (ou grupo de alunos) deve encontrar um problema de corrosão da vida real que ainda não tenha sido resolvido, conduzir uma investigação completa sobre a(s) causa(s) e o(s) tipo(s) de corrosão e, finalmente, propor possíveis soluções para o problema, indicando qual das soluções é a melhor e por quê. Entregue um relatório abordando essas questões.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

17.1FE Qual (ou quais), das seguintes reações é(são) reação(ões) de redução?



(D) Ambas A e C

17.2FE Uma pilha eletroquímica é composta por eletrodos de níquel puro e de ferro puro imersos em soluções dos seus respectivos íons divalentes. Se as concentrações dos íons Ni^{2+} e Fe^{2+} são de 0,002 M e 0,40 M, respecti-

vamente, qual é a tensão gerada a 25°C? (Os respectivos potenciais-padrão de redução para o Ni e o Fe são de -0,250 V e -0,440 V.)

(A) -0,76 V

(B) -0,26 V

(C) +0,12 V

(D) +0,76 V

17.3FE Qual das seguintes afirmações descreve a corrosão em frestas?

(A) Corrosão que ocorre preferencialmente ao longo dos contornos dos grãos.

(B) Corrosão que resulta da ação combinada de uma tensão de tração que está sendo aplicada e de um ambiente corrosivo.

(C) Corrosão localizada que pode ser iniciada em um defeito da superfície.

(D) Corrosão que é produzida por uma diferença na concentração de íons ou de gases dissolvidos no eletrólito.

17.4FE A deterioração de polímeros por inchamento pode ser reduzida por qual dos procedimentos a seguir?

(A) Aumento da quantidade de ligações cruzadas, aumento do peso molecular e aumento do grau de cristalinidade.

(B) Diminuição da quantidade de ligações cruzadas, diminuição do peso molecular e diminuição do grau de cristalinidade.

(C) Aumento da quantidade de ligações cruzadas, aumento do peso molecular e diminuição do grau de cristalinidade.

(D) Diminuição da quantidade de ligações cruzadas, aumento do peso molecular e aumento do grau de cristalinidade.

Capítulo 18 Propriedades Elétricas



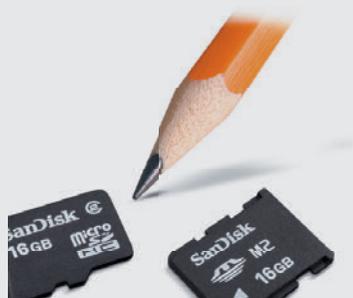
(a) 100 μm

O funcionamento dos cartões de memória modernos (e *pen drives*) usados para armazenar informações digitais depende das propriedades elétricas especiais do silício, um material semiconductor. (A memória *flash* será discutida na Seção 18.15.)

(a) Micrografia eletrônica de varredura de um circuito integrado, o qual é composto por silício e interconexões metálicas. Os componentes do circuito integrado são utilizados para armazenar informações em formato digital.

(b) Fotografias de três tipos diferentes de cartões de memória.

(c) Fotografia mostrando uma memória *flash* sendo inserida em uma câmera digital. Essa memória armazenará imagens fotográficas (e em alguns casos, a localização GPS).



Cortesia da SanDisk Corporation

(b)



(c)

POR QUE ESTUDAR *Propriedades Elétricas dos Materiais*?

Considerações sobre propriedades elétricas dos materiais são importantes durante o projeto de um componente ou estrutura, quando fazemos a seleção de materiais e quando decidimos a técnica de processamento. Por exemplo, quando consideramos uma placa de circuito integrado, os

comportamentos elétricos dos vários materiais são distintos. Alguns precisam ser excelentes condutores elétricos (por exemplo, os fios de conexão), enquanto outros devem ser isolantes (por exemplo, o encapsulamento de proteção de circuitos).

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Descrever as quatro estruturas possíveis das bandas eletrônicas para os materiais sólidos.
2. Descrever sucintamente os eventos de excitação eletrônica que produzem elétrons livres/buracos (a) nos metais, (b) nos semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e (c) nos isolantes.
3. Calcular a condutividade elétrica de metais, semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e isolantes, considerando a densidade e a mobilidade de seus portadores de cargas.
4. Distinguir entre os materiais semicondutores intrínsecos e extrínsecos.
5. (a) Em um gráfico do logaritmo da concentração do portador (elétron, buraco) em função da temperatura absoluta, traçar curvas esquemáticas para materiais semicondutores tanto intrínsecos quanto extrínsecos.
(b) Na curva para o semicondutor extrínseco, determinar as regiões de congelamento (*freeze-out*) extrínseca e intrínseca.
6. Para uma junção *p-n*, explicar o processo de retificação em termos dos movimentos de elétrons e buracos.
7. Calcular a capacitância de um capacitor de placas paralelas.
8. Definir a constante dielétrica em termos das permissividades.
9. Explicar sucintamente como a capacidade de armazenamento de cargas de um capacitor pode ser aumentada pela inserção e pela polarização de um material dielétrico entre suas placas.
10. Citar e descrever os três tipos de polarização.
11. Descrever sucintamente os fenômenos da *ferroeletricidade* e da *piezoeletricidade*.

18.1 INTRODUÇÃO

O principal objetivo deste capítulo é explorar as propriedades elétricas dos materiais, ou seja, suas respostas à aplicação de um campo elétrico. Começamos com o fenômeno da condução elétrica: os parâmetros pelos quais ela é expressa, o mecanismo da condução por elétrons e como a estrutura da banda de energia eletrônica de um material influencia sua habilidade de condução elétrica. Esses princípios são estendidos aos metais, aos semicondutores e aos isolantes. Atenção particular é dada às características dos semicondutores, e então aos dispositivos semicondutores. Também são tratadas as características dielétricas dos materiais isolantes. As seções finais são dedicadas aos fenômenos peculiares da ferroeletricidade e da piezoeletricidade.

Condução Elétrica

18.2 LEI DE OHM

Lei de Ohm

Uma das características elétricas mais importantes de um material sólido é a facilidade com que ele transmite uma corrente elétrica. A **Lei de Ohm** relaciona a corrente I — ou taxa de passagem de cargas ao longo do tempo — com a voltagem aplicada V da seguinte maneira:

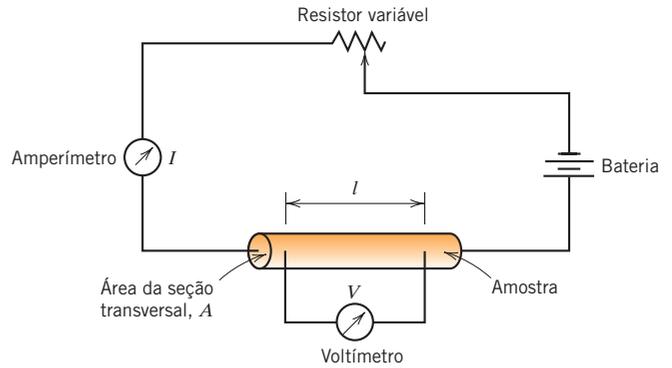
Expressão da Lei de Ohm

$$V = IR \quad (18.1)$$

resistividade elétrica

em que R é a resistência do material por meio do qual a corrente está passando. As unidades para V , I e R são, respectivamente, volt (J/C), ampère (C/s) e ohm (V/A). O valor de R é influenciado pela configuração da amostra e, para muitos materiais, é independente da corrente. A **resistividade elétrica** ρ é independente da geometria da amostra, mas está relacionada com R pela expressão

Figura 18.1 Representação esquemática de um sistema usado para medir a resistividade elétrica.



Resistividade elétrica
— dependência em relação à resistência, à área da seção transversal da amostra e à distância entre os pontos de medição

Resistividade elétrica
— dependência em relação à voltagem aplicada, à corrente, à área da seção transversal da amostra e à distância entre os pontos de medição

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (18.2)$$

em que l é a distância entre os dois pontos em que a voltagem é medida, e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente. A unidade para ρ é o ohm-metro ($\Omega \cdot \text{m}$). A partir da expressão para a Lei de Ohm e da Equação 18.2, obtém-se

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (18.3)$$

A Figura 18.1 é um diagrama esquemático de um arranjo experimental para medição da resistividade elétrica.

18.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

condutividade elétrica

Relação inversa entre a condutividade elétrica e a resistividade

Expressão da Lei de Ohm — em termos da densidade de corrente, condutividade e campo elétrico aplicado

Intensidade do campo elétrico

Algumas vezes, a **condutividade elétrica** σ é considerada para especificar a natureza elétrica de um material. Ela é simplesmente o inverso da resistividade, ou seja,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (18.4)$$

e é um indicativo da facilidade pela qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A unidade para σ é o inverso de ohm-metro [$(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, ou mho/m].¹ As discussões a seguir sobre as propriedades elétricas utilizam tanto a resistividade quanto a condutividade.

Além da Equação 18.1, a Lei de Ohm pode ser expressa como

$$J = \sigma \mathcal{E} \quad (18.5)$$

em que J é a densidade de corrente — a corrente por unidade de área da amostra I/A — e \mathcal{E} é a intensidade do campo elétrico, ou a diferença de voltagem entre dois pontos dividida pela distância que os separa, ou seja,

$$\mathcal{E} = \frac{V}{l} \quad (18.6)$$

A demonstração da equivalência entre as duas expressões da Lei de Ohm (Equações 18.1 e 18.5) é deixada como um exercício.

¹A unidade SI para a condutividade elétrica é o siemens por metro (S/m), em que $1 \text{ S/m} = 1 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Por convenção, optamos por usar $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ — essa unidade é usada tradicionalmente em textos introdutórios de ciência e engenharia de materiais.

Os materiais sólidos exibem uma faixa surpreendente de condutividades elétricas, estendendo-se por 27 ordens de grandeza; provavelmente, nenhuma outra propriedade física apresenta essa amplitude de variação. De fato, uma forma de classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade pela qual eles conduzem uma corrente elétrica; nesse esquema de classificação, existem três grupos: *condutores*, *semicondutores* e *isolantes*. Os **metais** são bons condutores, apresentando tipicamente condutividades da ordem de $10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. No outro extremo estão materiais com condutividades muito baixas, variando entre 10^{-10} e $10^{-20} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; esses materiais são os **isolantes** elétricos. Os materiais com condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, são denominados **semicondutores**. As faixas de condutividade elétrica para os vários tipos de materiais estão comparadas no gráfico de barras da Figura 1.8.

metal

isolante

semicondutor

18.4 CONDUÇÃO ELETRÔNICA E IÔNICA

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças que atuam sobre elas a partir de um campo elétrico externamente aplicado. As partículas carregadas positivamente são aceleradas na direção do campo, enquanto as partículas carregadas negativamente são aceleradas na direção oposta. Na maioria dos materiais sólidos, uma corrente tem origem a partir do fluxo de elétrons, o que é denominado *condução eletrônica*. Além disso, nos materiais iônicos, é possível haver um movimento resultante de íons carregados, o que produz uma corrente; esse fenômeno é denominado **condução iônica**. A presente discussão trata da condução eletrônica; a condução iônica está tratada sucintamente na Seção 18.16.

condução iônica

18.5 ESTRUTURAS DAS BANDAS DE ENERGIA DOS SÓLIDOS

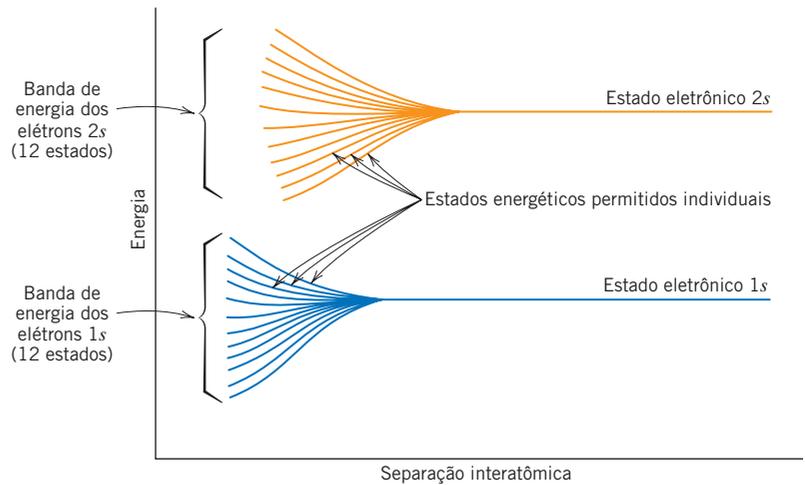
Em todos os condutores, semicondutores e em muitos materiais isolantes existe apenas a condução eletrônica; a magnitude da condutividade elétrica é altamente dependente do número de elétrons disponível para participar no processo de condução. No entanto, nem todos os elétrons em cada átomo serão acelerados na presença de um campo elétrico. O número de elétrons disponíveis para a condução elétrica em um material particular está relacionado com o arranjo dos estados ou níveis eletrônicos no que se refere à energia e, então, à maneira como esses estados estão ocupados pelos elétrons. Uma exploração aprofundada desses tópicos é complicada e envolve princípios da mecânica quântica, que estão além do escopo deste livro; o desenvolvimento a seguir omite alguns conceitos e simplifica outros.

Os conceitos relacionados com os estados de energia dos elétrons, suas ocupações e as configurações eletrônicas resultantes para átomos isolados foram discutidos na Seção 2.3. Para fins de revisão, para cada átomo individual existem níveis discretos de energia que podem ser ocupados pelos elétrons, os quais estão arranjados em camadas e subcamadas. As camadas são designadas por números inteiros (1, 2, 3 etc.), e as subcamadas, por letras (*s*, *p*, *d* e *f*). Para cada uma das subcamadas *s*, *p*, *d* e *f* existem, respectivamente, um, três, cinco e sete estados. Os elétrons na maioria dos átomos preenchem somente aqueles estados que possuem as energias mais baixas: dois elétrons com *spins* opostos por estado, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. A configuração eletrônica de um átomo isolado representa o arranjo dos elétrons nos estados permitidos.

Vamos agora fazer uma extrapolação de alguns desses conceitos aos materiais sólidos. Um sólido pode ser considerado como consistindo em um grande número, digamos *N*, de átomos que se encontram inicialmente separados uns dos outros e que são subsequentemente agrupados e ligados para formar o arranjo atômico ordenado encontrado no material cristalino. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os demais e possuirá os níveis de energia atômica e a configuração eletrônica que teria se estivesse isolado. Entretanto, conforme os átomos ficam mais próximos uns dos outros, os elétrons são influenciados, ou *perturbados*, pelos elétrons e núcleos de átomos adjacentes. Essa influência é tal que, no sólido, cada estado atômico distinto pode ser dividido em uma série de estados eletrônicos espaçados, mas próximos entre si, para formar o que é denominado **banda de energia eletrônica**. A extensão dessa divisão depende da separação interatômica (Figura 18.2) e começa com as camadas eletrônicas mais externas, uma vez que são as primeiras a serem perturbadas conforme os átomos coalescem. Em cada banda, os estados de energia são discretos, porém a diferença de energia entre os estados adjacentes é muito pequena. No espaçamento de equilíbrio, pode não ocorrer a formação de bandas para as subcamadas eletrônicas mais próximas ao núcleo, como está ilustrado na Figura 18.3*b*. Além disso, podem existir espaçamentos entre bandas adjacentes, como também está indicado na figura; normalmente, as energias dentro desses espaçamentos entre bandas não estão disponíveis para ocupação por elétrons. A maneira convencional de representar as estruturas das bandas eletrônicas nos sólidos está mostrada na Figura 18.3*a*.

banda de energia eletrônica

Figura 18.2 Gráfico esquemático da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$). Conforme os átomos se aproximam, cada um dos estados atômicos $1s$ e $2s$ se divide para formar uma banda de energia eletrônica consistindo em 12 estados.



O número de estados em cada banda será igual ao total da contribuição de todos os estados pelos N átomos. Por exemplo, uma banda s consistirá em N estados, e uma banda p em $3N$ estados. Em relação à ocupação, cada estado de energia pode acomodar dois elétrons, que devem ter *spins* em direções opostas. Além disso, as bandas conterão os elétrons que estavam localizados nos níveis correspondentes dos átomos isolados; por exemplo, uma banda de energia $4s$ no sólido conterá aqueles elétrons $4s$ dos átomos isolados. Obviamente, haverá bandas vazias e, possivelmente, bandas que estão apenas parcialmente preenchidas.

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência da estrutura da sua banda eletrônica — ou seja, do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira pela qual elas são preenchidas com elétrons.

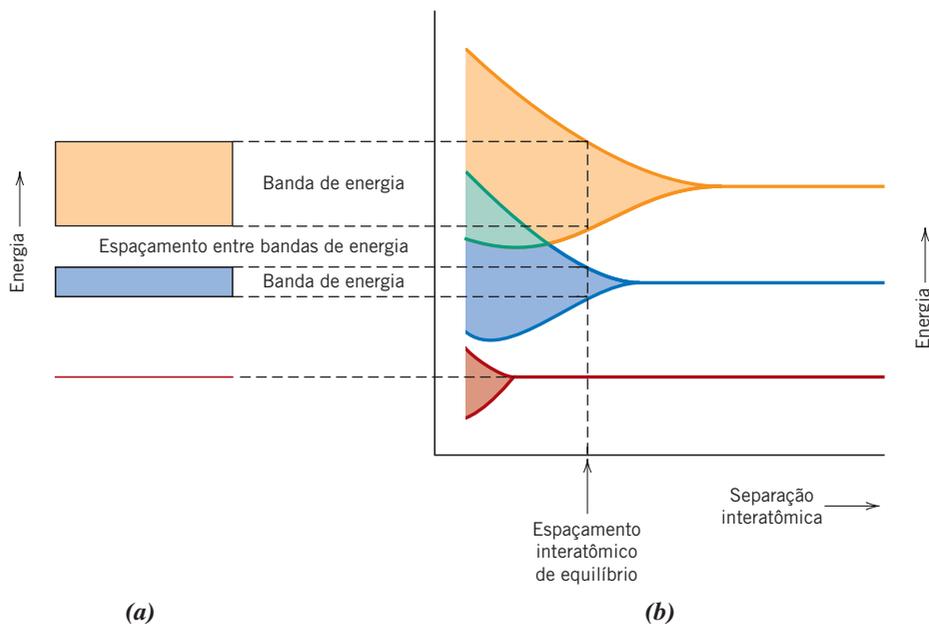


Figura 18.3 (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a).

(De Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edição. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

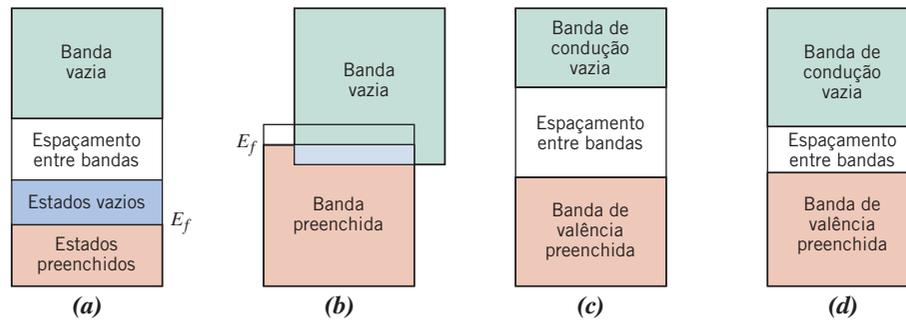


Figura 18.4 As várias estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K. (a) Estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o cobre, em que existem, na mesma banda, estados eletrônicos disponíveis acima dos estados preenchidos e adjacentes a esses estados preenchidos. (b) Estrutura de banda eletrônica de metais como o magnésio, em que existe uma superposição das bandas mais externas, preenchidas e vazias. (c) Estrutura de banda eletrônica característica dos isolantes; a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas relativamente grandes (> 2 eV). (d) Estrutura de banda eletrônica encontrada nos semicondutores, a mesma exibida pelos isolantes, exceto pelo fato de que o espaçamento entre bandas é relativamente estreito (< 2 eV).

energia de Fermi

Quatro tipos diferentes de estruturas de bandas são possíveis a 0 K. Na primeira (Figura 18.4a), uma banda mais externa está apenas parcialmente preenchida com elétrons. A energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K é chamada de **energia de Fermi**, E_f , como indicado na figura. Essa estrutura de banda de energia é característica de alguns metais, em particular daqueles com um único elétron de valência s (por exemplo, o cobre). Cada átomo de cobre tem um único elétron $4s$; entretanto, para um sólido composto por N átomos, a banda $4s$ é capaz de acomodar $2N$ elétrons. Dessa forma, apenas metade das posições eletrônicas disponíveis nessa banda $4s$ está preenchida.

Para a segunda estrutura de banda, também encontrada nos metais (Figura 18.4b), existe uma superposição de uma banda vazia com uma banda preenchida. O magnésio possui essa estrutura de banda. Cada átomo isolado de Mg tem dois elétrons $3s$. Entretanto, quando um sólido é formado, as bandas $3s$ e $3p$ se superpõem. Nesse caso e a 0 K, a energia de Fermi é considerada como aquela energia abaixo da qual, para N átomos, N estados estão preenchidos, com dois elétrons por estado.

banda de valência banda de condução espaçamento entre bandas de energia

As duas últimas estruturas de banda são semelhantes; uma banda (a **banda de valência**) que está completamente preenchida com elétrons está separada de uma **banda de condução** vazia, e existe um **espaçamento entre bandas de energia** entre elas. Nos materiais muito puros, os elétrons não podem ter energias dentro desse espaçamento. A diferença entre as duas estruturas de banda está na magnitude do espaçamento entre as bandas; nos materiais isolantes, o espaçamento entre as bandas é relativamente amplo (Figura 18.4c), enquanto nos semicondutores ele é estreito (Figura 18.4d). A energia de Fermi para essas duas estruturas de banda está localizada dentro do espaçamento entre as bandas — próximo à região central.

18.6 CONDUÇÃO EM TERMOS DE BANDAS E MODELOS DE LIGAÇÃO ATÔMICA

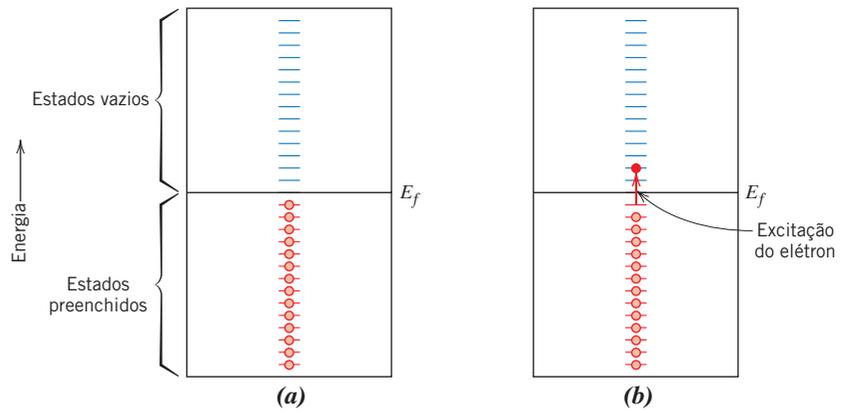
elétron livre buraco

Neste ponto da discussão, é vital a compreensão de outro conceito — o de que apenas os elétrons com energias maiores que a energia de Fermi podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico. Esses são os elétrons que participam do processo de condução, os quais são denominados **elétrons livres**. Outra entidade eletrônica carregada, chamada de **buraco**, é encontrada nos semicondutores e isolantes. Os buracos têm energias menores que E_f e também participam da condução eletrônica. Conforme a discussão a seguir vai revelar, a condutividade elétrica é uma função direta dos números de elétrons livres e de buracos. Além disso, a diferença entre condutores e não condutores (isolantes e semicondutores) está na quantidade desses portadores de carga, os elétrons livres e os buracos.

Metais

Para que um elétron se torne livre, ele deve ser excitado ou promovido para um dos estados de energia vazios e disponíveis acima de E_f . Para os metais com qualquer uma das estruturas de banda mostradas nas Figuras 18.4a e 18.4b, existem estados de energia vazios adjacentes ao estado preenchido mais elevado em E_f . Dessa forma, muito pouca energia é necessária para promover os elétrons para

Figura 18.5 Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons em um metal.



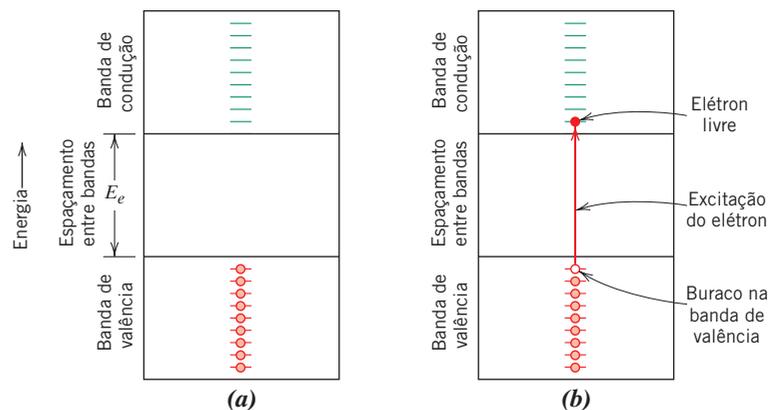
os estados de energia mais baixos que estão vazios, como mostrado na Figura 18.5. Geralmente, a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente para excitar grandes números de elétrons para dentro desses estados de condução.

Para o modelo de ligação metálica discutido na Seção 2.6, foi considerado que todos os elétrons de valência apresentam liberdade de movimento e formam um *gás eletrônico* que está distribuído uniformemente por toda a rede de núcleos iônicos. Embora esses elétrons não estejam ligados localmente a nenhum átomo específico, eles devem sofrer alguma excitação para se tornarem elétrons de condução que sejam realmente livres. Dessa forma, apesar de apenas uma fração desses elétrons ser excitada, isso ainda dá origem a um número relativamente grande de elétrons livres e, conseqüentemente, a uma alta condutividade.

Isolantes e Semicondutores

Para os isolantes e semicondutores, os estados vazios adjacentes ao topo da banda de valência preenchida não estão disponíveis. Portanto, para se tornarem livres, os elétrons devem ser promovidos através do espaçamento entre bandas de energia para estados vazios na parte inferior da banda de condução. Isso só é possível fornecendo a um elétron a diferença de energia entre esses dois estados, que é aproximadamente igual à energia do espaçamento entre as bandas, E_e . Esse processo de excitação está demonstrado na Figura 18.6.² Para muitos materiais, esse espaçamento entre bandas

Figura 18.6 Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para dentro da banda de condução para um isolante ou semicondutor, no qual tanto um elétron livre quanto um buraco são gerados.



²As magnitudes da energia do espaçamento entre bandas e das energias entre níveis adjacentes, tanto na banda de valência quanto na banda de condução na Figura 18.6, não estão em escala. Enquanto a energia do espaçamento entre bandas é da ordem de 1 elétron-volt, esses níveis estão separados por energias da ordem de 10^{-10} e V.

tem uma largura equivalente a vários elétrons-volt. Frequentemente, a energia de excitação vem de uma fonte não elétrica, como o calor ou a luz, geralmente a primeira.

O número de elétrons termicamente excitados (por energia térmica) para a banda de condução depende da largura do espaçamento entre as bandas de energia, assim como da temperatura. Em dada temperatura, quanto maior for o valor de E_g , menor será a probabilidade de um elétron de valência ser promovido para um estado de energia dentro da banda de condução; isso resulta em menos elétrons de condução. Em outras palavras, quanto maior for o espaçamento entre as bandas, menor será a condutividade elétrica em uma dada temperatura. Dessa forma, a diferença entre semicondutores e isolantes está na largura do espaçamento entre as bandas; nos semicondutores esse espaçamento é estreito, enquanto nos isolantes ele é relativamente largo.

O aumento da temperatura tanto de semicondutores quanto de isolantes resulta em um aumento na energia térmica disponível para a excitação dos elétrons. Assim, mais elétrons são promovidos para a banda de condução, o que dá origem a uma maior condutividade.

A condutividade dos isolantes e semicondutores também pode ser vista a partir da perspectiva dos modelos de ligação atômica discutidos na Seção 2.6. Nos materiais isolantes elétricos, a ligação interatômica é iônica ou fortemente covalente. Dessa forma, os elétrons de valência estão firmemente ligados ou são compartilhados entre os átomos individuais. Em outras palavras, esses elétrons estão fixos e não estão, em qualquer sentido, livres para vagar pelo cristal. A ligação nos semicondutores é covalente (ou predominantemente covalente) e relativamente fraca, o que significa que os elétrons de valência não estão tão firmemente ligados aos átomos. Como consequência, esses elétrons são mais facilmente removidos por excitação térmica do que aqueles nos isolantes.

18.7 MOBILIDADE ELETRÔNICA

Quando um campo elétrico é aplicado, uma força atua sobre os elétrons livres; consequentemente, todos eles sofrem aceleração em uma direção oposta à do campo, em virtude de sua carga negativa. De acordo com a mecânica quântica, não existe nenhuma interação entre um elétron em aceleração e átomos em uma rede cristalina perfeita. Sob tais circunstâncias, todos os elétrons livres devem acelerar enquanto o campo elétrico estiver sendo aplicado, o que deveria originar uma corrente elétrica continuamente crescente ao longo do tempo. Entretanto, sabemos que uma corrente atinge um valor constante no instante em que um campo é aplicado, indicando que existe o que pode ser denominado *forças de fricção*, as quais se contrapõem a essa aceleração devida ao campo externo. Essas forças de fricção resultam do espalhamento dos elétrons por imperfeições da rede cristalina, que incluem átomos de impurezas, lacunas, átomos intersticiais, discordâncias e até mesmo vibrações térmicas dos próprios átomos. Cada evento de espalhamento faz com que um elétron perca energia cinética e mude a direção do seu movimento, como representado esquematicamente na Figura 18.7. Existe, no entanto, um movimento resultante dos elétrons na direção oposta ao campo, e esse fluxo de carga é a corrente elétrica.

O fenômeno do espalhamento manifesta-se como uma resistência à passagem de uma corrente elétrica. Vários parâmetros são considerados para descrever a extensão desse espalhamento; esses parâmetros incluem a *velocidade de arraste* e a **mobilidade** de um elétron. A velocidade de arraste v_a representa a velocidade média do elétron na direção da força imposta pelo campo elétrico aplicado. Ela é diretamente proporcional ao campo elétrico, de acordo com a equação

$$v_a = \mu_e \mathcal{E} \quad (18.7)$$

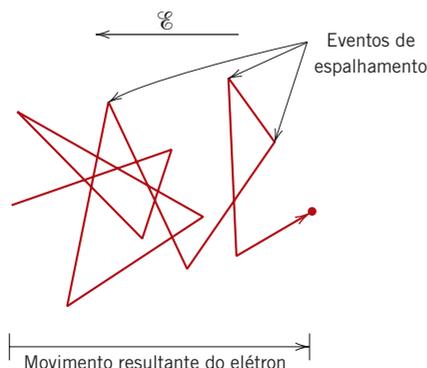


Figura 18.7 Diagrama esquemático que mostra a trajetória de um elétron defletido por eventos de espalhamento.

mobilidade

Velocidade de arraste do elétron — dependência em relação à mobilidade do elétron e à intensidade do campo elétrico

Condutividade elétrica — dependência em relação à concentração, carga e mobilidade dos elétrons

A constante de proporcionalidade μ_e é chamada de mobilidade eletrônica, e é uma indicação da frequência dos eventos de espalhamento; sua unidade é metro quadrado por volt-segundo ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

A condutividade σ para a maioria dos materiais pode ser expressa como

$$\sigma = n |e| \mu_e \quad (18.8)$$

em que n é o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume (por exemplo, por metro cúbico) e $|e|$ é a magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). Assim, a condutividade elétrica é proporcional tanto ao número de elétrons livres quanto à mobilidade dos elétrons.



Verificação de Conceitos 18.1 Se um material metálico for resfriado por meio da sua temperatura de fusão a uma taxa extremamente rápida, ele formará um sólido não cristalino (isto é, um vidro metálico). A condutividade elétrica do metal não cristalino será maior ou menor do que a do seu análogo cristalino? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

18.8 RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS METAIS

Como mencionado anteriormente, os metais são, em sua maioria, extremamente bons condutores de eletricidade; as condutividades à temperatura ambiente para vários dos metais mais comuns estão apresentadas na Tabela 18.1. (A Tabela B.9 no Apêndice B lista as resistividades elétricas de um grande número de metais e ligas.) Novamente, os metais têm altas condutividades em razão do grande número de elétrons livres que foram excitados para os estados vazios acima da energia de Fermi. Dessa forma, n apresenta um valor elevado na expressão para a condutividade, Equação 18.8.

Neste ponto, é conveniente discutir a condução nos metais em termos da resistividade, que é o inverso da condutividade; a razão para essa mudança deve ficar aparente durante a discussão que se segue.

Uma vez que os defeitos cristalinos servem como centros de espalhamento para os elétrons de condução nos metais, o aumento de seu número aumenta a resistividade (ou diminui a condutividade). A concentração dessas imperfeições depende da temperatura, da composição e do grau de trabalho a frio da amostra do metal. De fato, observa-se experimentalmente que a resistividade total de um metal é a soma das contribuições das vibrações térmicas, das impurezas e da deformação

Tabela 18.1

Condutividades Elétricas à Temperatura Ambiente para Nove Metais e Ligas Comuns

<i>Metal</i>	<i>Condutividade Elétrica</i> [$(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$]
Prata	$6,8 \times 10^7$
Cobre	$6,0 \times 10^7$
Ouro	$4,3 \times 10^7$
Alumínio	$3,8 \times 10^7$
Latão (70 Cu-30 Zn)	$1,6 \times 10^7$
Ferro	$1,0 \times 10^7$
Platina	$0,94 \times 10^7$
Aço-carbono comum	$0,6 \times 10^7$
Aço inoxidável	$0,2 \times 10^7$

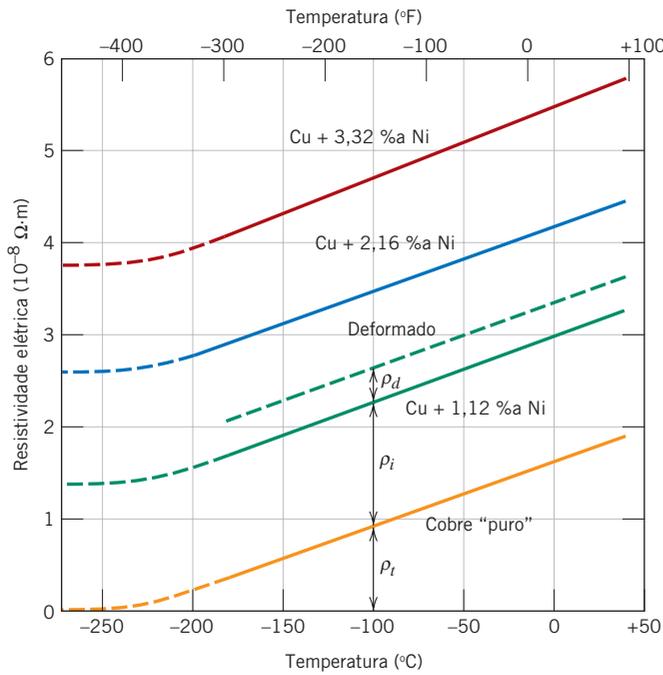


Figura 18.8 Resistividade elétrica em função da temperatura para o cobre e três ligas cobre-níquel, uma das quais foi deformada. As contribuições térmica, das impurezas e das deformações para a resistividade estão indicadas para -100°C . [Adaptada de J. O. Linde, *Ann. Physik*, **5**, 219 (1932); e de C. A. Wert e R. M. Thomson, *Physics of Solids*, 2ª edição, McGraw-Hill Book Company, Nova York, 1970.]

Regra de Matthiessen — para um metal, a resistividade elétrica total é igual à soma das contribuições térmicas e em razão das impurezas e das deformações

regra de Matthiessen

plástica; ou seja, os mecanismos de espalhamento atuam de maneira independente uns dos outros. Isso pode ser representado em termos matemáticos da seguinte forma:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \tag{18.9}$$

em que ρ_t , ρ_i e ρ_d representam, respectivamente, as contribuições individuais da resistividade térmica e das resistividades devidas às impurezas e às deformações. A Equação 18.9 é algumas vezes conhecida como **regra de Matthiessen**. A influência de cada variável ρ sobre a resistividade total está demonstrada na Figura 18.8, na forma de um gráfico da resistividade em função da temperatura para o cobre e várias ligas cobre-níquel nos estados recozido e deformado. A natureza aditiva das contribuições resistivas individuais está demonstrada a -100°C .

Influência da Temperatura

Para o metal puro e para todas as ligas cobre-níquel mostradas na Figura 18.8, a resistividade aumenta linearmente com a temperatura acima de cerca de -200°C . Dessa forma,

$$\rho_t = \rho_0 + aT \tag{18.10}$$

em que ρ_0 e a são constantes para cada metal específico. Essa dependência do componente térmico da resistividade em relação à temperatura deve-se ao aumento das vibrações térmicas e de outras irregularidades da rede (por exemplo, lacunas), que servem como centros de espalhamento dos elétrons, com o aumento da temperatura.

Influência das Impurezas

Para as adições de uma única impureza que forma uma solução sólida, a resistividade em razão das impurezas ρ_i está relacionada com a concentração das impurezas c_i em termos da fração atômica (%a/100), da seguinte maneira:

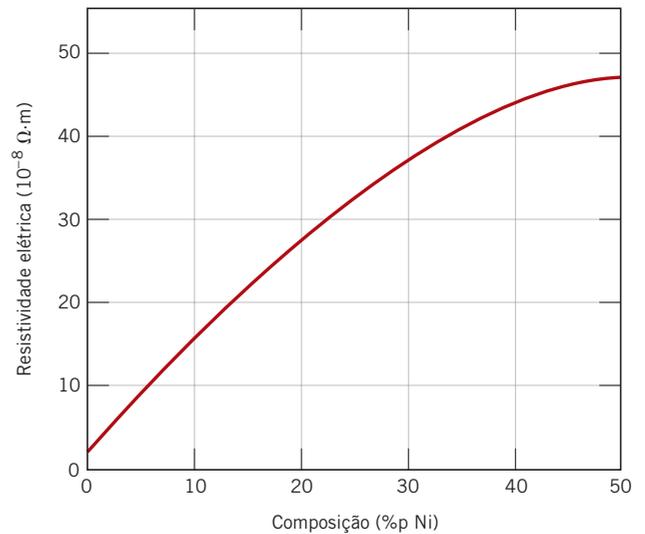
$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i) \tag{18.11}$$

em que A é uma constante independente da composição, que é uma função tanto do metal hospedeiro quanto da impureza. A influência de adições de impurezas de níquel na resistividade do

Dependência da contribuição da resistividade térmica em relação à temperatura

Contribuição da resistividade em razão das impurezas (para soluções sólidas) — dependência em relação à concentração de impurezas (fração atômica)

Figura 18.9 Resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para ligas cobre-níquel.



cobre à temperatura ambiente está demonstrada na Figura 18.9 para até 50 %p Ni; nessa faixa de composições, o níquel é completamente solúvel no cobre (Figura 9.3a). Novamente, os átomos de níquel no cobre atuam como centros de espalhamento, e um aumento da concentração do níquel no cobre resulta em um aumento da resistividade.

Para uma liga bifásica que consista nas fases α e β , uma expressão do tipo regra das misturas pode ser usada para aproximar a resistividade, da seguinte maneira:

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta$$

em que V e ρ representam as frações volumétricas e as resistividades individuais para as respectivas fases.

Influência da Deformação Plástica

A deformação plástica também aumenta a resistividade elétrica como resultado do maior número de discordâncias, que causam o espalhamento dos elétrons. O efeito da deformação sobre a resistividade também está representado na Figura 18.8. Além disso, sua influência é muito mais fraca do que o aumento da temperatura ou a presença de impurezas.

Contribuição da resistividade em razão das impurezas (para ligas bifásicas) — dependência em relação às frações volumétricas e às resistividades das duas fases



Verificação de Conceitos 18.2 As resistividades elétricas à temperatura ambiente do chumbo puro e do estanho puro são de $2,06 \times 10^{-7}$ e $1,11 \times 10^{-7}$ $\Omega \cdot m$, respectivamente.

- Trace um gráfico esquemático da resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para todas as composições entre o chumbo puro e o estanho puro.
- Nesse mesmo gráfico, trace esquematicamente a resistividade elétrica em função da composição a $150^\circ C$.
- Explique as formas dessas duas curvas, assim como quaisquer diferenças que existam entre elas.

Sugestão: Você pode consultar o diagrama de fases chumbo-estanho, Figura 9.8.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

18.9 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE LIGAS COMERCIAIS

As propriedades elétricas, assim como outras propriedades, tornam o cobre o condutor metálico mais amplamente utilizado. O cobre de alta condutividade isento de oxigênio (OFHC — *oxygen-free high-conductivity*), que apresenta teores de oxigênio e de outras impurezas extremamente baixos, é produzido para muitas aplicações elétricas. O alumínio, com uma condutividade de apenas metade da do cobre, também é empregado com frequência como condutor elétrico. A prata tem uma condutividade elétrica maior do que o cobre e o alumínio; entretanto, seu uso é restrito em razão de seu custo.

Ocasionalmente, é necessário melhorar a resistência mecânica de uma liga metálica sem comprometer de maneira significativa sua condutividade elétrica. Tanto a formação de ligas por solução sólida (Seção 7.9) quanto o trabalho a frio (Seção 7.10) melhoram a resistência, porém à custa de perda da condutividade; portanto, deve haver um equilíbrio entre essas duas propriedades. Com maior frequência, a resistência é melhorada pela introdução de uma segunda fase que não tenha um efeito tão adverso sobre a condutividade. Por exemplo, as ligas cobre-berílio são endurecidas por precipitação (Seção 11.9); porém, mesmo assim, a condutividade é reduzida por um fator de aproximadamente 5 em relação ao cobre de alta pureza.

Para algumas aplicações, tais como nos elementos de aquecimento de fornos, é desejável uma resistividade elétrica elevada. A perda de energia pelos elétrons que são espalhados é dissipada como energia térmica. Tais materiais não devem apresentar apenas resistividade elevada, mas também resistência à oxidação em temperaturas elevadas e, obviamente, ponto de fusão elevado. O nicromo, uma liga níquel-cromo, é empregado comumente em elementos de aquecimento.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Fios Elétricos de Alumínio

O cobre é empregado normalmente nas fiações elétricas em prédios residenciais e comerciais. No entanto, entre 1965 e 1973, o preço do cobre aumentou de maneira significativa e, conseqüentemente, foram instaladas fiações de alumínio em muitos prédios construídos ou reformados durante aquele período, pois o alumínio era um condutor elétrico mais barato. Um número extraordinariamente grande de incêndios ocorreu nesses prédios, e as investigações revelaram que a fiação de alumínio representava um risco maior de incêndios em relação à fiação de cobre.

Quando corretamente instalada, a fiação de alumínio pode ser tão segura quanto a de cobre. Esses problemas de segurança surgiram em pontos de conexão entre o alumínio e o cobre; a fiação de cobre foi usada para os terminais de conexão nos equipamentos elétricos (disjuntores, tomadas, interruptores etc.) aos quais a fiação de alumínio foi fixada.

Conforme os circuitos elétricos são ligados e desligados, a fiação elétrica aquece e depois resfria. Esse ciclo térmico faz com que os fios alternadamente se expandam e se contraíam. As intensidades da expansão e da contração para o alumínio são maiores que para o cobre, já que o alumínio tem um coeficiente de expansão térmica maior que o cobre (Seção 19.3).³ Conseqüentemente, essas diferenças na expansão e na contração entre os fios de alumínio e de cobre

podem causar o afrouxamento das conexões. Outro fator que contribui para o afrouxamento das conexões das fiações de cobre e de alumínio é a fluência (Seção 8.12); existem tensões mecânicas nessas conexões das fiações, e o alumínio é mais suscetível que o cobre à deformação por fluência à temperatura ambiente ou em temperaturas próximas a ela. Esse afrouxamento das conexões compromete o contato elétrico fio a fio, o que aumenta a resistência elétrica na conexão e leva a um maior aquecimento. O alumínio oxida-se com maior facilidade que o cobre, e esse revestimento de óxido aumenta ainda mais a resistência elétrica na conexão. Por fim, uma conexão pode deteriorar-se até o ponto de faíscas elétricas e/ou o acúmulo de calor levarem à ignição qualquer material combustível na vizinhança da junção. Uma vez que a maioria das tomadas, dos interruptores e de outras conexões estão fora de visão, esses materiais podem arder lentamente, ou a chama pode espalhar-se sem ser detectada durante um período de tempo prolongado.

Os sinais de alerta que sugerem possíveis problemas com as conexões incluem interruptores ou tomadas com espelhos quentes, odor de plástico queimado próximo às saídas ou interruptores, luzes que piscam ou que queimam rapidamente, estática anormal em rádios/televisões e disjuntores que desarmam sem nenhuma razão aparente.

³Os valores para o coeficiente de expansão térmica, assim como as composições e outras propriedades de ligas de alumínio e de cobre empregadas em fiações elétricas, estão apresentados na Tabela 18.2.

Tabela 18.2 Composições, Condutividades Elétricas e Coeficientes de Expansão Térmica para Ligas de Alumínio e de Cobre Empregadas em Fiações Elétricas

Nome da Liga	Designação da Liga	Composição (%p)	Condutividade Elétrica [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]	Coefficiente de Expansão Térmica ($^{\circ}C)^{-1}$
Alumínio (grau para condutor elétrico)	1350	99,50 Al, 0,10 Si, 0,05 Cu, 0,01 Mn, 0,01 Cr, 0,05 Zn, 0,03 Ga, 0,05 B	$3,57 \times 10^7$	$23,8 \times 10^{-6}$
Cobre (eletrolítico)	C11000	99,90 Cu, 0,04 O	$5,88 \times 10^7$	$17,0 \times 10^{-6}$

Várias opções estão disponíveis para tornar seguros os prédios com fiações de alumínio.⁴ A opção mais óbvia (e também a mais cara) é substituir todos os fios de alumínio por fios de cobre. A segunda melhor opção é a instalação de uma unidade de reparo com conector de plissagem em cada conexão alumínio-cobre. Com essa técnica, uma peça de fio de cobre é presa ao ramal de fiação de alumínio existente usando uma luva metálica especialmente projetada e uma ferramenta de plissagem; a luva metálica é chamada um “conector de emenda paralela” (COPALUM). A ferramenta de plissagem faz essencialmente uma solda a frio entre dois fios. Finalmente, a conexão é encapsulada em uma luva isolante. Uma representação esquemática de um dispositivo COPALUM está mostrada na Figura 18.10. Apenas eletricistas qualificados e especialmente

treinados estão habilitados a instalar esses conectores COPALUM.

Duas outras opções menos desejáveis são os dispositivos CO/ALR e a emenda das extremidades. Um dispositivo CO/ALR é simplesmente um interruptor, ou uma tomada de parede, projetado para ser usado com fiação de alumínio. Na emenda das extremidades, uma conexão ou junção flexível dos fios, do tipo de torção, é usada, a qual emprega uma graxa que inibe a corrosão ao mesmo tempo que mantém uma alta condutividade elétrica na junção.

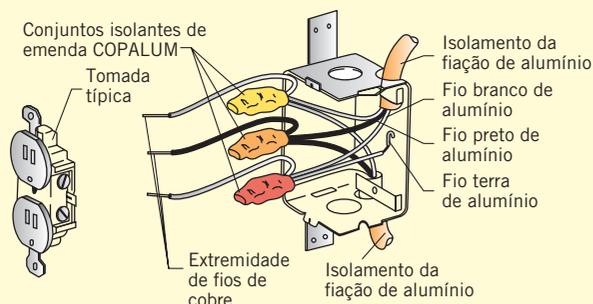
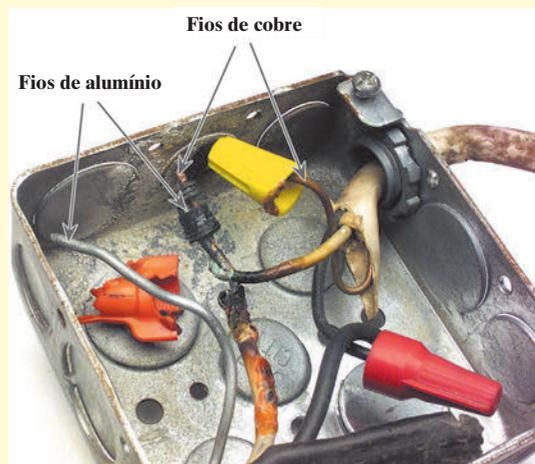


Figura 18.10 Diagrama esquemático de um dispositivo conector COPALUM usado em circuitos elétricos com fiação de alumínio. (Reimpresa com permissão da U.S. Consumer Product Safety Commission.)



Cortesia de John Fernez

Fotografia de duas junções fio de cobre-fio de alumínio (localizadas em uma caixa de junções) que sofreram aquecimento excessivo. A da direita (dentro do conector da torção para fiação amarela) falhou completamente.

⁴Uma discussão das várias opções de reparos pode ser baixada da seguinte página na internet: <<http://www.cpsc.gov/cpscpub/pubs/516.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

Semicondutividade

semicondutor intrínseco

semicondutor extrínseco

A condutividade elétrica dos materiais semicondutores não é tão elevada quanto a dos metais; entretanto, eles apresentam algumas características elétricas especiais que os tornam especialmente úteis. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo que em concentrações muito pequenas. Os **semicondutores intrínsecos** são aqueles nos quais o comportamento elétrico tem por base a estrutura eletrônica inerente ao metal puro. Quando as características elétricas são ditadas pelos átomos de impurezas, o semicondutor é dito ser **extrínseco**.

18.10 SEMICONDUÇÃO INTRÍNSECA

Os semicondutores intrínsecos são caracterizados pela estrutura de banda eletrônica mostrada na Figura 18.4d: a 0 K, uma banda de valência completamente preenchida, está separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas proibido relativamente estreito, geralmente menor que 2 eV. Os dois semicondutores elementares são o silício (Si) e o germânio (Ge), que apresentam energias de espaçamento entre bandas de aproximadamente 1,1 eV e 0,7 eV, respectivamente. Ambos estão no Grupo IVA da tabela periódica (Figura 2.8) e se ligam por ligações covalentes.⁵ Além disso, uma gama de materiais semicondutores compostos também exibe comportamento intrínseco. Um desses grupos é formado entre elementos dos Grupos IIIA e VA, por exemplo, o arseneto de gálio (GaAs) e o antimoneto de índio (InSb); esses são, com frequência, chamados de compostos III-V. Os compostos constituídos por elementos dos Grupos IIB e VIA também exibem comportamento semicondutor; esses incluem o sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de zinco (ZnTe). Conforme os dois elementos que formam esses compostos ficam mais separados em relação às suas posições relativas na tabela periódica (isto é, as eletronegatividades tornam-se mais diferentes, Figura 2.9), a ligação atômica torna-se mais iônica, e a magnitude da energia do espaçamento entre as bandas aumenta — os materiais tendem a tornar-se mais isolantes. A Tabela 18.3 fornece os espaçamentos entre bandas para alguns compostos semicondutores.

Tabela 18.3

Energias dos Espaçamentos entre Bandas, Mobilidades dos Elétrons e dos Buracos, e Condutividades Elétricas Intrínsecas à Temperatura Ambiente para Materiais Semicondutores

Material	Espaçamento entre Bandas (eV)	Mobilidade do Elétron ($m^2/V \cdot s$)	Mobilidade do Buraco ($m^2/V \cdot s$)	Condutividade Elétrica (Intrínseca) ($\Omega \cdot m$) ⁻¹
Elementos				
Ge	0,67	0,39	0,19	2,2
Si	1,11	0,145	0,050	$3,4 \times 10^{-4}$
Compostos III-V				
AlP	2,42	0,006	0,045	—
AlSb	1,58	0,02	0,042	—
GaAs	1,42	0,80	0,04	3×10^{-7}
GaP	2,26	0,011	0,0075	—
InP	1,35	0,460	0,015	$2,5 \times 10^{-6}$
InSb	0,17	8,00	0,125	2×10^4
Compostos II-VI				
CdS	2,40	0,040	0,005	—
CdTe	1,56	0,105	0,010	—
ZnS	3,66	0,060	—	—
ZnTe	2,4	0,053	0,010	—

Fonte: Esse material é reproduzido com permissão da John Wiley & Sons, Inc.

⁵As bandas de valência no silício e no germânio correspondem a níveis de energia híbridos sp^3 para o átomo isolado; essas bandas de valência hibridizadas estão completamente preenchidas a 0 K.



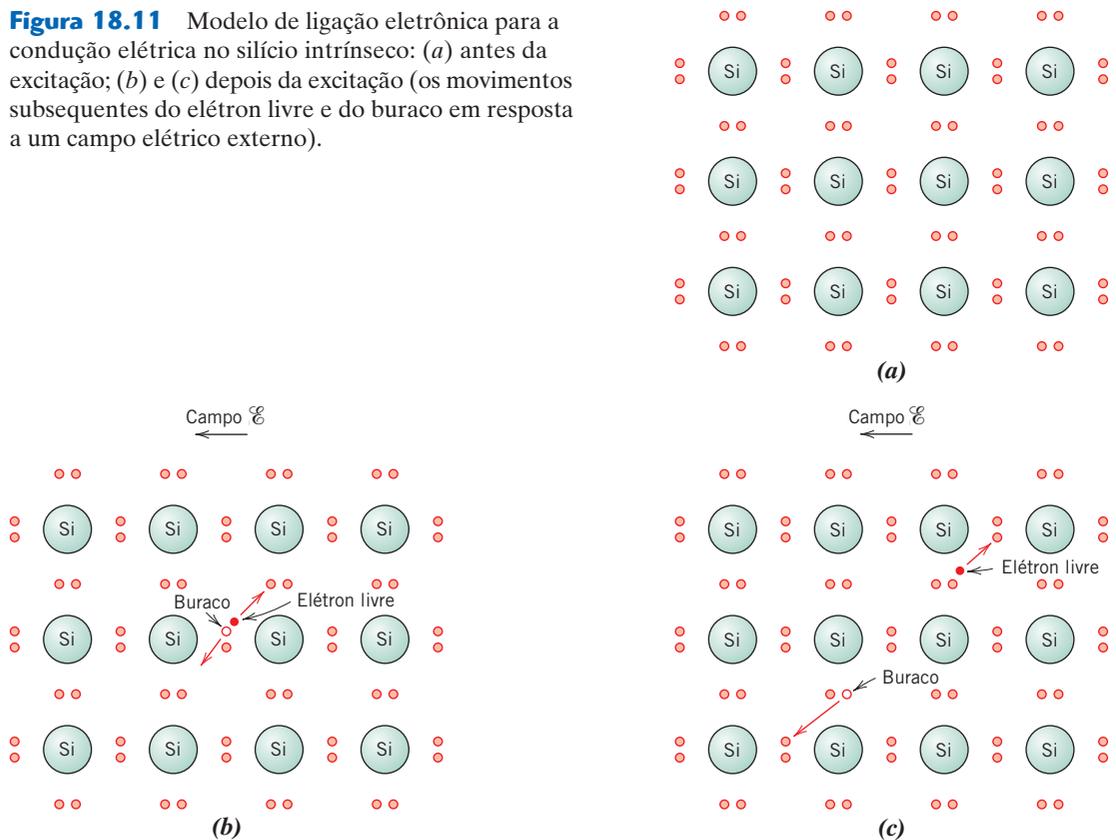
Verificação de Conceitos 18.3 Dentre o ZnS e o CdSe, qual possui a maior energia de espaçamento entre bandas E_g ? Cite a razão (ou as razões) para a escolha.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Conceito de um Buraco

Nos semicondutores intrínsecos, cada elétron excitado para a banda de condução resulta na falta de um elétron em uma das ligações covalentes, ou, no esquema de bandas, há um estado eletrônico vazio na banda de valência, como mostrado na Figura 18.6b.⁶ Sob a influência de um campo elétrico, a posição desse elétron ausente na rede cristalina pode ser considerada como estivesse se movendo por causa do movimento de outros elétrons de valência que preenchem repetidamente a ligação incompleta (Figura 18.11). Esse processo pode ser compreendido mais simplesmente se o elétron ausente na banda de valência for tratado como uma partícula carregada positivamente, chamada de *buraco*. Considera-se que um buraco tem uma carga com a mesma magnitude daquela de um elétron, porém com o sinal oposto ($+1,6 \times 10^{-19}$ C). Dessa forma, na presença de um campo elétrico, os elétrons excitados e os buracos movem-se em direções opostas. Além disso, nos semicondutores, tanto os elétrons quanto os buracos são espalhados pelas imperfeições na rede.

Figura 18.11 Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica no silício intrínseco: (a) antes da excitação; (b) e (c) depois da excitação (os movimentos subsequentes do elétron livre e do buraco em resposta a um campo elétrico externo).



⁶Os buracos (além dos elétrons livres) são criados nos semicondutores e isolantes quando ocorrem transições eletrônicas de estados preenchidos na banda de valência para estados vazios na banda de condução (Figura 18.6). Nos metais, as transições eletrônicas ocorrem normalmente de estados vazios para estados preenchidos *dentro da mesma banda* (Figura 18.5), sem a criação de buracos.

Condutividade Intrínseca

Uma vez que existem dois tipos de portadores de carga (os elétrons livres e os buracos) em um semicondutor intrínseco, a expressão para a condução elétrica, Equação 18.8, precisa ser modificada para incluir um termo que leve em consideração a contribuição da corrente devida aos buracos. Portanto, podemos escrever

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b \quad (18.13)$$

em que p é o número de buracos por metro cúbico e μ_b é a mobilidade dos buracos. A magnitude de μ_b é sempre menor que a de μ_e para os semicondutores. Para os semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido através do espaçamento entre bandas deixa para trás um buraco na banda de valência; dessa forma,

$$n = p = n_i \quad (18.14)$$

em que n_i é conhecido como a *concentração de portadores intrínsecos*. Além disso,

$$\begin{aligned} \sigma &= n|e|(\mu_e + \mu_b) = p|e|(\mu_e + \mu_b) \\ &= n_i|e|(\mu_e + \mu_b) \end{aligned} \quad (18.15)$$

As condutividades intrínsecas à temperatura ambiente e as mobilidades dos elétrons e dos buracos para vários materiais semicondutores também estão apresentadas na Tabela 18.3.

Condutividade elétrica para um semicondutor intrínseco — dependência em relação às concentrações de elétrons/buracos e às mobilidades dos elétrons/buracos

Condutividade elétrica para um semicondutor intrínseco — dependência em relação às concentrações de elétrons/buracos e às mobilidades dos elétrons/buracos

PROBLEMA-EXEMPLO 18.1**Cálculo da Concentração de Portadores Intrínsecos à Temperatura Ambiente para o Arseneto de Gálio**

Para o arseneto de gálio intrínseco, a condutividade elétrica à temperatura ambiente é de $3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; as mobilidades dos elétrons e dos buracos são, respectivamente, de 0,80 e 0,04 $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Calcule a concentração de portadores intrínsecos n_i à temperatura ambiente.

Solução

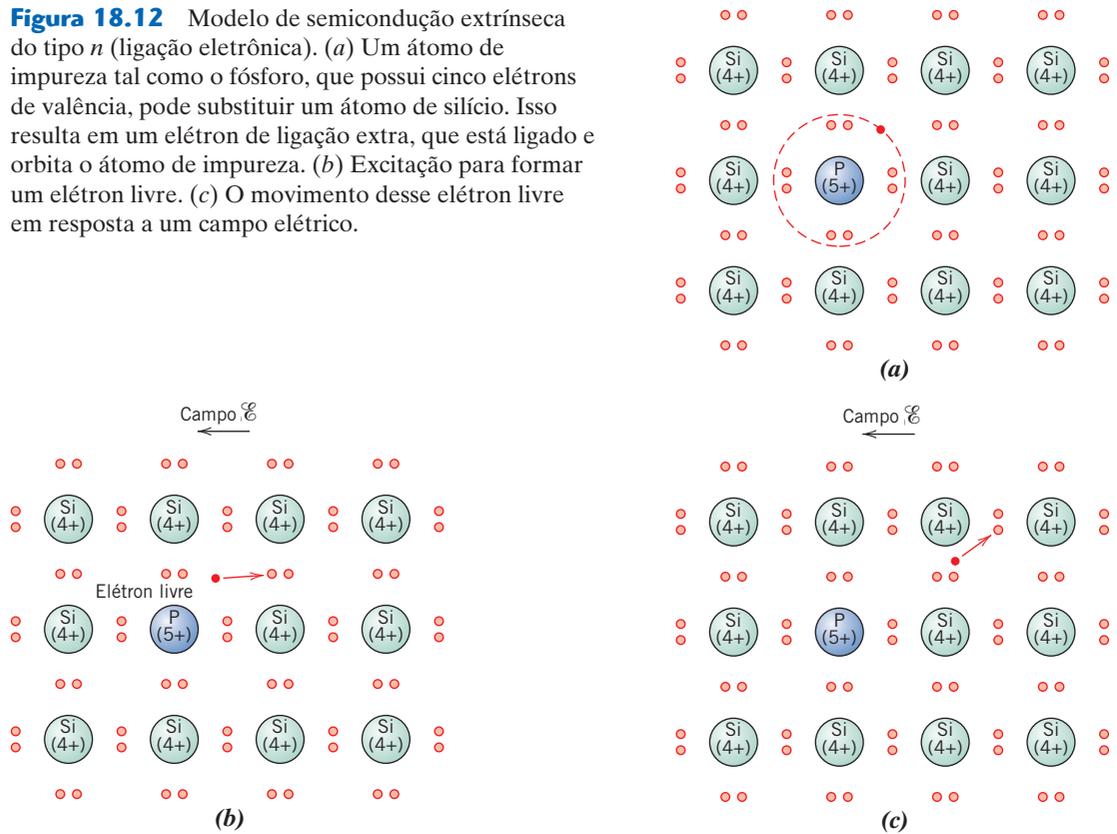
Uma vez que o material é intrínseco, a concentração de portadores pode ser calculada usando a Equação 18.15, como

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\sigma}{|e|(\mu_e + \mu_b)} \\ &= \frac{3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}}{(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,80 + 0,04) \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}} \\ &= 2,2 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

18.11 SEMICONDUÇÃO EXTRÍNSECA

Virtualmente, todos os semicondutores comerciais são *extrínsecos*; ou seja, o comportamento elétrico é determinado pelas impurezas, as quais, quando presentes mesmo em concentrações mínimas, introduzem um excesso de elétrons ou de buracos. Por exemplo, uma concentração de impurezas de um átomo em cada 10^{12} átomos é suficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente.

Figura 18.12 Modelo de semicondução extrínseca do tipo n (ligação eletrônica). (a) Um átomo de impureza tal como o fósforo, que possui cinco elétrons de valência, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta em um elétron de ligação extra, que está ligado e orbita o átomo de impureza. (b) Excitação para formar um elétron livre. (c) O movimento desse elétron livre em resposta a um campo elétrico.



Semicondução Extrínseca do Tipo n

Para ilustrar como a semicondução extrínseca é obtida, considere novamente o semicondutor elementar de silício. Um átomo de Si apresenta quatro elétrons, cada um dos quais está ligado covalentemente a um entre quatro átomos de Si adjacentes. Agora, suponha que um átomo de impureza com valência 5 seja adicionado como uma impureza substitucional; as possibilidades incluem os átomos da coluna do Grupo VA da tabela periódica (por exemplo, P, As e Sb). Apenas quatro dos cinco elétrons de valência desses átomos de impurezas podem participar da ligação, pois existem apenas quatro ligações possíveis com átomos vizinhos. O elétron adicional, que não forma ligações, fica fracamente preso à região em torno do átomo de impureza, por uma atração eletrostática fraca, como ilustrado na Figura 18.12a. A energia de ligação desse elétron é relativamente pequena (da ordem de 0,01 eV); dessa forma, ele é removido com facilidade do átomo de impureza, e se torna um elétron livre ou de condução (Figuras 18.12b e 18.12c).

O estado de energia de um elétron desse tipo pode ser visto a partir da perspectiva do esquema do modelo de bandas eletrônicas. Para cada um dos elétrons fracamente ligados existe um único nível de energia, ou estado de energia, que está localizado dentro do espaçamento proibido entre bandas, imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução (Figura 18.13a). A energia de ligação do elétron corresponde à energia necessária para excitar o elétron desde um desses estados da impureza até um estado dentro da banda de condução. Cada evento de excitação (Figura 18.13b) fornece ou doa um único elétron para a banda de condução; uma impureza desse tipo é chamada apropriadamente de *doadora*. Uma vez que cada elétron doado é excitado a partir de um nível da impureza, nenhum buraco correspondente é criado na banda de valência.

À temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar um grande número de elétrons a partir dos **estados doadores**; além disso, ocorrem algumas transições intrínsecas da banda de valência para a de condução, como mostrado na Figura 18.6b, mas em intensidade desprezível. Dessa forma, o número de elétrons na banda de condução excede em muito o número de buracos na banda de valência (ou $n \gg p$), e o primeiro termo no lado direito da Equação 18.13 suplanta o segundo; ou seja,

estado doador

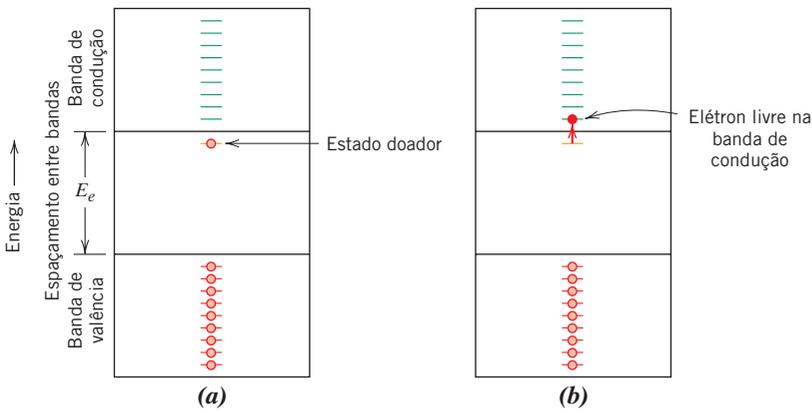


Figura 18.13 (a) Esquema da banda de energia eletrônica para um nível de impureza doadora localizado dentro do espaçamento entre bandas e imediatamente abaixo do nível inferior da banda de condução. (b) Excitação a partir de um estado doador no qual um elétron livre é gerado na banda de condução.

Dependência da condutividade em relação à concentração e à mobilidade dos elétrons para um semiconductor extrínseco do tipo *n*

$$\sigma \cong n|e|\mu_b \tag{18.16}$$

Um material desse tipo é dito ser um semiconductor extrínseco do *tipo n*. Os elétrons são os *portadores majoritários* em virtude de sua densidade ou concentração; os buracos, por outro lado, são os *portadores de carga minoritários*. Nos semicondutores do tipo *n*, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas, até a vizinhança do estado doador; sua posição exata é uma função tanto da temperatura quanto da concentração de doadores.

Semicondução Extrínseca do Tipo *p*

Um efeito oposto é produzido pela adição, ao silício ou ao germânio, de impurezas substitucionais trivalentes, tais como alumínio, boro e gálio, do Grupo IIIA da tabela periódica. Uma das ligações covalentes ao redor de cada um desses átomos fica deficiente em um elétron; tal deficiência pode ser vista como um buraco que está fracamente ligado ao átomo de impureza. Esse buraco pode ser liberado do átomo de impureza pela transferência de um elétron de uma ligação adjacente, como ilustrado na Figura 18.14. Essencialmente, o elétron e o buraco trocam de posição. Um buraco em movimento é considerado como estando em um estado excitado, e participa no processo de condução de maneira análoga à de um elétron doador excitado, como descrito anteriormente.

As excitações extrínsecas, nas quais são gerados os buracos, também podem ser representadas usando o modelo de bandas. Cada átomo de impureza desse tipo introduz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado acima, porém muito próximo, da parte superior da banda de valência (Figura 18.15a). Imagina-se que um buraco seja criado na banda de valência pela excitação térmica de um elétron da banda de valência para esse estado eletrônico da impureza, como

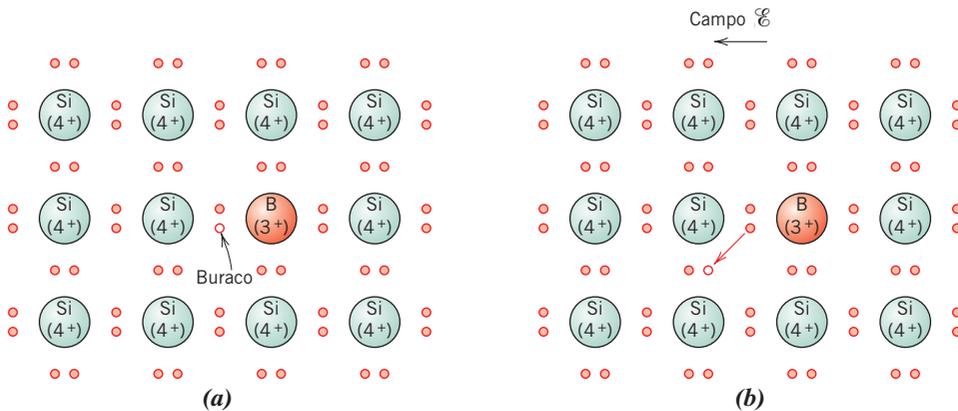
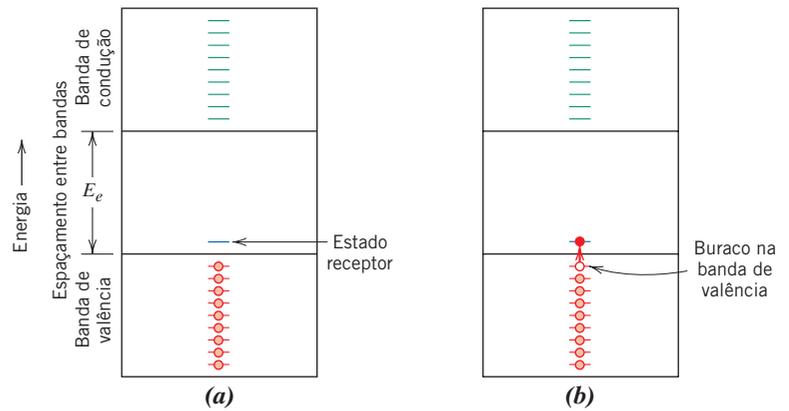


Figura 18.14 Modelo de semicondução extrínseca do tipo *p* (ligação eletrônica). (a) Um átomo de impureza, tal como o boro, com três elétrons de valência, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta na falta de um elétron de valência, ou um buraco, que está associado ao átomo de impureza. (b) O movimento desse buraco em resposta a um campo elétrico.

Figura 18.15 (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas e imediatamente acima do topo da banda de valência. (b) Excitação de um elétron para dentro do nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.



demonstrado na Figura 18.15b. Em uma transição desse tipo, apenas um portador é produzido — um buraco na banda de valência; um elétron livre *não* é criado nem no nível da impureza nem na banda de condução. Uma impureza desse tipo é chamada de *receptora*, pois é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, deixando para trás um buraco. Segue-se que o nível de energia introduzido no espaçamento entre bandas por esse tipo de impureza é chamado de **estado receptor**.

Para esse tipo de condução extrínseca, os buracos estão presentes em concentrações muito maiores que os elétrons (isto é, $p \gg n$), e sob essas circunstâncias um material é conhecido como sendo do *tipo p*, pois partículas carregadas positivamente são as principais responsáveis pela condução elétrica. Obviamente, os buracos são os portadores majoritários, enquanto os elétrons estão presentes em concentrações minoritárias. Isso dá origem a uma predominância do segundo termo no lado direito da Equação 18.13, ou seja,

$$\sigma \cong p|e|\mu_b \quad (18.17)$$

Nos semicondutores do tipo *p*, o nível de Fermi está posicionado dentro do espaçamento entre bandas e próximo ao nível do receptor.

Os semicondutores extrínsecos (tanto do tipo *n* quanto do tipo *p*) são produzidos a partir de materiais que, inicialmente, apresentam purezas extremamente elevadas, contendo geralmente teores totais de impurezas da ordem de 10^{-7} %a. Concentrações controladas de doadores ou receptores específicos são então adicionadas intencionalmente, usando diferentes técnicas. Tal processo de formação de ligas em materiais semicondutores é denominado **dopagem**.

Nos semicondutores extrínsecos, grande número de portadores de carga (elétrons ou buracos, dependendo do tipo de impureza) são criados à temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Como consequência, nos semicondutores extrínsecos são obtidas condutividades elétricas relativamente elevadas à temperatura ambiente. A maioria desses materiais é projetada para aplicações em dispositivos eletrônicos que operam em condições ambientes.

estado receptor

Dependência da condutividade em relação à concentração e à mobilidade dos buracos para um semicondutor extrínseco do tipo *p*

dopagem



Verificação de Conceitos 18.4 Em temperaturas relativamente elevadas, tanto os materiais semicondutores dopados com doadores quanto aqueles com receptores exibirão comportamento intrínseco (Seção 18.12). Com base nas discussões da Seção 18.5 e desta seção, trace um gráfico esquemático da energia de Fermi em função da temperatura para um semicondutor do tipo *n* até uma temperatura na qual ele se torna intrínseco. Anote também nesse gráfico as posições de energia correspondentes ao topo da banda de valência e à parte inferior da banda de condução.

Verificação de Conceitos 18.5 O Zn atuará como um doador ou um receptor quando for adicionado ao composto semicondutor GaAs? Por quê? (Considere o Zn como uma impureza substitucional.)

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

18.12 DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES EM RELAÇÃO À TEMPERATURA

A Figura 18.16 traça o logaritmo da concentração de portadores *intrínsecos* n_i em função da temperatura tanto para o silício quanto para o germânio. Duas características nesse gráfico merecem ser comentadas. Em primeiro lugar, as concentrações de elétrons e de buracos aumentam com a temperatura, pois, dessa forma, mais energia térmica está disponível para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução (de acordo com a Figura 18.6b). Além disso, em todas as temperaturas, a concentração de portadores no Ge é maior do que no Si. Esse efeito é causado pelo menor espaçamento entre bandas do germânio (0,67 eV contra 1,11 eV, Tabela 18.3); dessa forma, para o Ge, em qualquer temperatura dada, mais elétrons serão excitados através do seu espaçamento entre bandas.

Por outro lado, o comportamento da concentração de portadores em função da temperatura para um semiconductor *extrínseco* é muito diferente. Por exemplo, o gráfico da concentração de elétrons em função da temperatura para o silício dopado com 10^{21} m^{-3} átomos de fósforo está traçado na Figura 18.17. [Para comparação, a curva tracejada mostrada na figura representa o Si intrínseco (tirada da Figura 18.16).]⁷ Três regiões podem ser observadas na curva para o material extrínseco. Nas temperaturas intermediárias (entre aproximadamente 150 K e 475 K), o material é do tipo *n* (uma vez que P é uma impureza doadora), e a concentração de elétrons é constante; essa é a denominada *região de temperatura extrínseca*.⁸ Os elétrons na banda de condução são excitados a partir

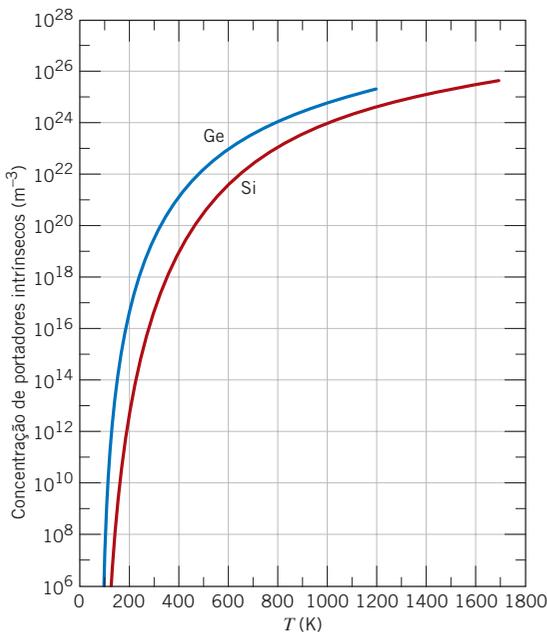


Figura 18.16 Concentração de portadores intrínsecos (escala logarítmica) em função da temperatura para o germânio e o silício. (De C. D. Thurmond, “The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP”, *Journal of The Electrochemical Society*, **122**, [8], 1139 (1975). Reimpressa com permissão de The Electrochemical Society, Inc.)

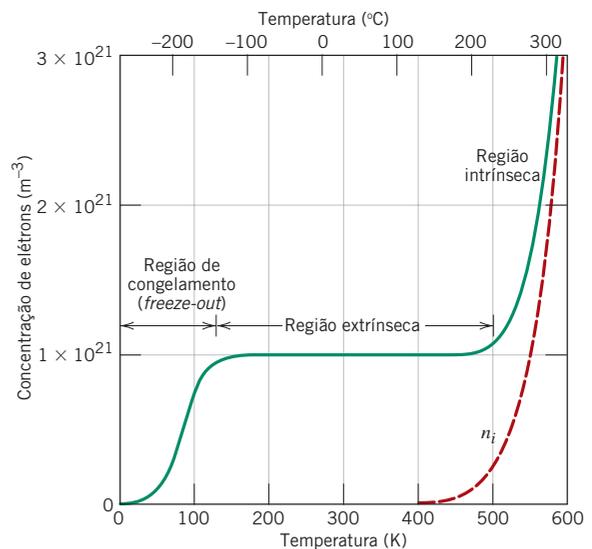


Figura 18.17 Concentração de elétrons em função da temperatura para o silício (do tipo *n*) dopado com 10^{21} m^{-3} átomos de uma impureza doadora e para o silício intrínseco (linha tracejada). Os regimes de temperaturas de congelamento (*freeze out*), extrínsecas e intrínsecas, estão indicados no gráfico. (De S. M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. Copyright © 1985 por Bell Telephone Laboratories, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

⁷Observe que as formas da curva para o Si na Figura 18.16 e da curva para n_i na Figura 18.17 não são as mesmas, embora parâmetros idênticos estejam sendo traçados em ambos os casos. Essa disparidade se deve às escalas dos eixos dos gráficos: os eixos da temperatura (isto é, horizontais) em ambos os gráficos estão em escala linear; no entanto, o eixo da concentração de portadores na Figura 18.16 é logarítmico, enquanto esse mesmo eixo na Figura 18.17 é linear.

⁸Para semicondutores dopados com doadores, essa região é algumas vezes chamada de região de *saturação*; para os materiais dopados com receptores, ela é, com frequência, denominada região de *exaustão*.

do estado doador do fósforo (conforme a Figura 18.13b), e uma vez que a concentração de elétrons é aproximadamente igual ao teor de P (10^{21} m^{-3}), virtualmente todos os átomos de fósforo foram ionizados (isto é, doaram elétrons). Além disso, as excitações intrínsecas através do espaçamento entre bandas são insignificantes em comparação com essas excitações em razão dos doadores extrínsecos. A faixa de temperaturas ao longo da qual essa região extrínseca existe dependerá da concentração de impurezas; além disso, a maioria dos dispositivos de estado sólido é projetada para operar dentro dessa faixa de temperaturas.

Em baixas temperaturas, abaixo de aproximadamente 100 K (Figura 18.17), a concentração de elétrons cai drasticamente com a diminuição da temperatura e se aproxima de zero em 0 K. Ao longo dessas temperaturas, a energia térmica é insuficiente para excitar os elétrons do nível doador do P para a banda de condução. Essa é denominada *região de temperatura de congelamento* (*freeze out*), uma vez que os portadores carregados (isto é, os elétrons) estão “congelados” junto aos átomos de dopagem.

Finalmente, na extremidade superior da escala de temperaturas na Figura 18.17, a concentração de elétrons aumenta acima do teor de P e aproxima-se assintoticamente da curva para o material intrínseco conforme a temperatura aumenta. Essa é denominada a *região de temperatura intrínseca*, uma vez que nessas temperaturas elevadas o semiconductor torna-se intrínseco; ou seja, conforme a temperatura aumenta, as concentrações de portadores de carga resultantes das excitações dos elétrons através do espaçamento entre bandas primeiro tornam-se iguais, e então superam por completo a contribuição por causa dos portadores doadores.



Verificação de Conceitos 18.6 Com base na Figura 18.17, conforme o nível de dopagem aumenta, você espera que a temperatura na qual um semiconductor torna-se intrínseco aumente, permaneça essencialmente a mesma, ou diminua? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

18.13 FATORES QUE AFETAM A MOBILIDADE DOS PORTADORES

A condutividade (ou resistividade) de um material semiconductor, além de depender das concentrações de elétrons e/ou buracos, também é uma função das mobilidades dos portadores de carga (Equação 18.13) — ou seja, da facilidade com que os elétrons e os buracos são transportados através do cristal. Além disso, as magnitudes das mobilidades dos elétrons e dos buracos são influenciadas pela presença daqueles mesmos defeitos cristalinos que são responsáveis pelo espalhamento dos elétrons nos metais — as vibrações térmicas (isto é, a temperatura) e os átomos de impurezas. Vamos explorar agora a maneira pela qual o teor de impurezas dopantes e a temperatura influenciam as mobilidades, tanto dos elétrons quanto dos buracos.

Influência do Teor de Dopante

A Figura 18.18 representa a dependência das mobilidades dos elétrons e dos buracos no silício em função do teor de dopante (tanto receptor quanto doador) à temperatura ambiente; note que nesse gráfico ambos os eixos estão em escala logarítmica. Em concentrações de dopante menores que aproximadamente 10^{20} m^{-3} , as mobilidades de ambos os portadores estão em seus níveis máximos e são independentes da concentração de dopante. Além disso, ambas as mobilidades diminuem com o aumento do teor de impurezas. Também é importante observar que a mobilidade dos elétrons é sempre maior que a mobilidade dos buracos.

Influência da Temperatura

As dependências em relação à temperatura das mobilidades dos elétrons e dos buracos para o silício estão apresentadas nas Figuras 18.19a e 18.19b, respectivamente. As curvas para vários teores de impurezas dopantes estão mostradas para ambos os tipos de portadores; note que ambos os conjuntos de eixos estão em escala logarítmica. A partir desses gráficos, é possível observar que, para concentrações de dopante iguais ou menores que 10^{24} m^{-3} , a mobilidade tanto dos elétrons quanto dos buracos diminui em magnitude com o aumento da temperatura; novamente, esse efeito se deve

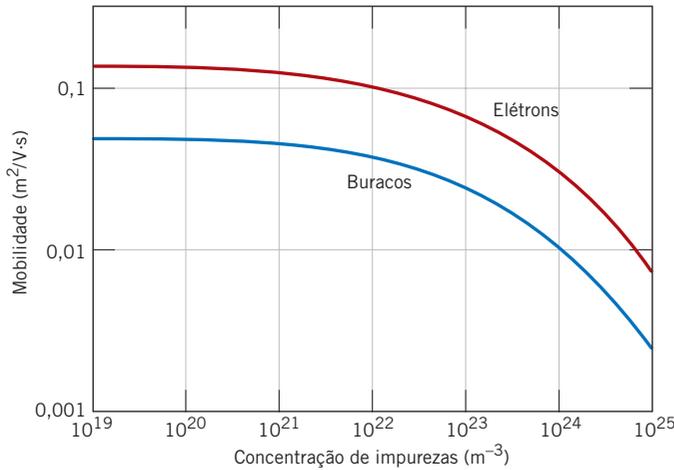


Figura 18.18 Dependência das mobilidades dos elétrons e dos buracos (escala logarítmica) em relação à concentração de dopante (escala logarítmica) para o silício à temperatura ambiente.

(Adaptada de W. W. Gärtner, “Temperature Dependence of Junction Transistor Parameters”, *Proc. of the IRE*, **45**, 667, 1957. Copyright © 1957 IRE, agora IEEE.)

ao maior espalhamento térmico dos portadores. Tanto para os elétrons quanto para os buracos, em níveis de dopante menores que 10^{20} m^{-3} , a dependência da mobilidade em relação à temperatura é independente da concentração de receptores/doadores (ou seja, é representada por uma única curva). Além disso, para concentrações maiores que 10^{20} m^{-3} , as curvas em ambos os gráficos são deslocadas para valores de mobilidade progressivamente mais baixos com o aumento do nível de dopante. Esses dois últimos efeitos são consistentes com os dados apresentados na Figura 18.18.

As abordagens anteriores discutiram a influência da temperatura e do teor de dopante sobre a concentração de portadores e a mobilidade dos portadores. Uma vez que os valores de n , p , μ_e e μ_b tenham sido determinados para uma concentração específica de doadores/receptores e uma temperatura específica (usando as Figuras 18.16 a 18.19), o cálculo de σ é possível com o emprego das Equações 18.15, 18.16 ou 18.17.

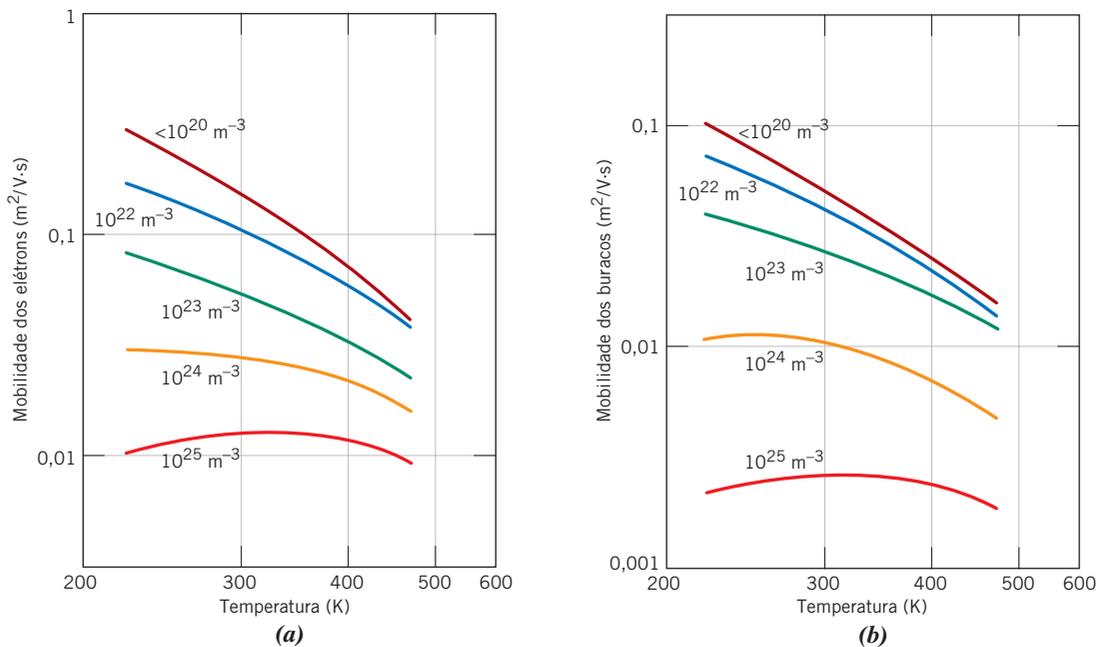


Figura 18.19 Dependência em relação à temperatura das mobilidades (a) dos elétrons e (b) dos buracos para o silício dopado com várias concentrações de doadores e receptores. Ambos os conjuntos de eixos estão em escala logarítmica.

(De W. W. Gärtner, “Temperature Dependence of Junction Transistor Parameters”, *Proc. of the IRE*, **45**, 667, 1957. Copyright © 1957 IRE, agora IEEE.)



Verificação de Conceitos 18.7 Com base na curva para a concentração de elétrons em função da temperatura para o silício do tipo n mostrada na Figura 18.17, e na dependência do logaritmo da mobilidade dos elétrons em função da temperatura (Figura 18.19a), trace um gráfico esquemático do logaritmo da condutividade elétrica em função da temperatura para o silício que foi dopado com 10^{21} m^{-3} de uma impureza doadora. Em seguida, explique sucintamente a forma dessa curva. Lembre que a Equação 18.16 expressa a dependência da condutividade em relação à concentração de elétrons e à mobilidade dos elétrons.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 18.2

Determinação da Condutividade Elétrica para o Silício Intrínseco a 150°C

Calcule a condutividade elétrica do silício intrínseco a 150°C (423 K).

Solução

Esse problema pode ser resolvido considerando-se a Equação 18.15, que requer a especificação dos valores para n_i , μ_e e μ_b . A partir da Figura 18.16, o valor de n_i para o Si a 423 K é de $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Além disso, as mobilidades intrínsecas dos elétrons e dos buracos são tomadas a partir das curvas para $< 10^{20} \text{ m}^{-3}$ nas Figuras 18.19a e 18.19b, respectivamente; a 423 K, $\mu_e = 0,06 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e $\mu_b = 0,022 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (levando-se em consideração que tanto o eixo da mobilidade quanto o da temperatura estão em escala logarítmica). Finalmente, a partir da Equação 18.15, a condutividade é igual a

$$\begin{aligned}\sigma &= n_i |e| (\mu_e + \mu_b) \\ &= (4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,06 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s} + 0,022 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \\ &= 0,52 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}\end{aligned}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 18.3

Cálculos da Condutividade Elétrica à Temperatura Ambiente e em Temperatura Elevada para o Silício Extrínseco

Átomos de arsênio na proporção de 10^{23} m^{-3} são adicionados ao silício de alta pureza.

- Esse material é do tipo n ou do tipo p ?
- Calcule a condutividade elétrica desse material à temperatura ambiente.
- Calcule a condutividade a 100°C (373 K).

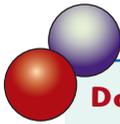
Solução

- O arsênio é um elemento do Grupo VA (Figura 2.8) e, portanto, atua como um doador no silício, o que significa que esse material é do tipo n .
- À temperatura ambiente (298 K), estamos na região de temperatura extrínseca da Figura 18.17; isso significa que virtualmente todos os átomos de arsênio doaram elétrons (isto é, $n = 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Além disso, uma vez que esse material é extrínseco do tipo n , a condutividade pode ser calculada usando a Equação 18.16. Consequentemente, é necessário determinar a mobilidade dos elétrons para uma concentração de doadores de 10^{23} m^{-3} . Podemos fazer isso usando a Figura 18.18: para 10^{23} m^{-3} , $\mu_e = 0,07 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (lembre que ambos os eixos na Figura 18.18 estão em escala logarítmica). Dessa forma, a condutividade é simplesmente

$$\begin{aligned}\sigma &= n |e| \mu_e \\ &= (10^{23} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,07 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \\ &= 1120 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}\end{aligned}$$

(c) Para determinar a condutividade desse material a 373 K, usamos novamente a Equação 18.16 com a mobilidade dos elétrons nessa temperatura. A partir da curva para 10^{23} m^{-3} na Figura 18.19a, a 373 K, $\mu_e = 0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, que leva a

$$\begin{aligned}\sigma &= n |e| \mu_e \\ &= (10^{23} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \\ &= 640 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}\end{aligned}$$



EXEMPLO DE PROJETO 18.1

Dopagem com Impureza Receptora no Silício

Deseja-se um silício extrínseco do tipo p com condutividade à temperatura ambiente de $50 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$. Especifique um tipo de impureza receptora que possa ser empregada, assim como sua concentração em porcentagem atômica, para produzir essas características elétricas.

Solução

Em primeiro lugar, os elementos que ao serem adicionados ao silício o tornam do tipo p estão localizados um grupo à esquerda do silício na tabela periódica. Tais elementos incluem os do Grupo IIIA (Figura 2.8): boro, alumínio, gálio e índio.

Uma vez que esse material é extrínseco e do tipo p (isto é, $p \gg n$), a condutividade elétrica é uma função tanto da concentração de buracos quanto da mobilidade dos buracos, de acordo com a Equação 18.17. Além disso, considera-se que à temperatura ambiente todos os átomos do dopante receptor tenham recebido elétrons para formar buracos (ou seja, que estamos na *região extrínseca* da Figura 18.17); isso significa que o número de buracos é aproximadamente igual ao número de impurezas receptoras N_r .

Esse problema é complicado pelo fato de que μ_b depende do teor de impurezas, de acordo com a Figura 18.18. Consequentemente, um método para resolver esse problema é por “tentativa e erro”: supõe-se uma concentração de impurezas e então calculam-se a condutividade, considerando esse valor, e a mobilidade dos buracos correspondente a partir da sua curva na Figura 18.18. Então, com base nesse resultado, repete-se o processo, supondo outra concentração de impurezas.

Por exemplo, vamos selecionar um valor de N_r (isto é, um valor de p) de 10^{22} m^{-3} . Nessa concentração, a mobilidade do buraco é de aproximadamente $0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Figura 18.18); esses valores levam a uma condutividade de

$$\begin{aligned}\sigma &= p |e| \mu_b = (10^{22} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \\ &= 64 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}\end{aligned}$$

que está um pouco acima do valor desejado. A diminuição do teor de impurezas em uma ordem de grandeza, para 10^{21} m^{-3} , resulta apenas em um pequeno aumento em μ_b , para aproximadamente $0,045 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Figura 18.18); dessa forma, a condutividade resultante é de

$$\begin{aligned}\sigma &= (10^{21} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,045 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \\ &= 7,2 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}\end{aligned}$$

Com algum ajuste fino desses números, uma condutividade de $50 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$ é obtida quando $N_r = p \cong 8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$; nesse valor de N_r , μ_b permanece aproximadamente igual a $0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Em seguida, torna-se necessário calcular a concentração de impurezas receptoras em porcentagem atômica. Esse cálculo requer primeiro que o número de átomos de silício por metro cúbico, N_{Si} , seja determinado com o auxílio da Equação 4.2, que fornece o seguinte:

$$\begin{aligned}N_{\text{Si}} &= \frac{N_A \rho_{\text{Si}}}{A_{\text{Si}}} \\ &= \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})(2,33 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{28,09 \text{ g/mol}} \\ &= 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

A concentração de impurezas receptoras em percentagem atômica (C'_r) é simplesmente a razão entre N_r e $N_r + N_{Si}$ multiplicada por 100, ou seja

$$C'_r = \frac{N_r}{N_r + N_{Si}} \times 100$$

$$= \frac{8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}}{(8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}) + (5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})} \times 100 = 1,60 \times 10^{-5}$$

Dessa forma, para que o silício tenha uma condutividade elétrica do tipo p de $50 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ à temperatura ambiente, ele deve conter $1,60 \times 10^{-5} \%$ de boro, alumínio, gálio ou índio.

18.14 O EFEITO HALL

efeito Hall

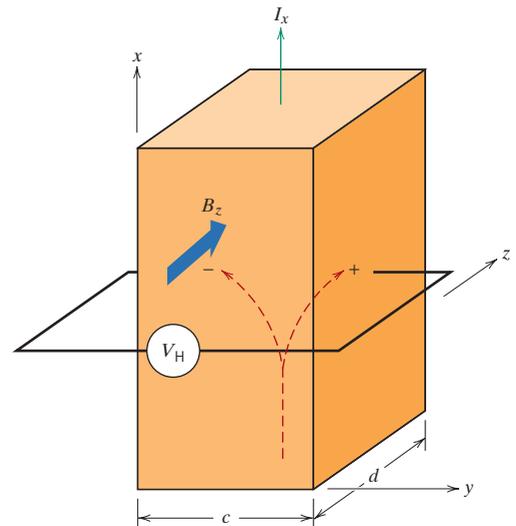
Para alguns materiais, deseja-se eventualmente determinar o tipo, a concentração e a mobilidade do portador de cargas majoritário. Tais determinações não são possíveis a partir de uma simples medição da condutividade elétrica; um experimento para o **efeito Hall** também deve ser realizado. Esse efeito Hall é resultado do fenômeno pelo qual um campo magnético aplicado perpendicularmente à direção do movimento de uma partícula carregada exerce uma força sobre a partícula que é perpendicular às direções tanto do campo magnético quanto do movimento da partícula.

Para demonstrar o efeito Hall, considere a geometria de amostra apresentada na Figura 18.20: um paralelepípedo com um dos seus vértices localizado na origem de um sistema de coordenadas cartesianas. Em resposta à aplicação de um campo elétrico externo, os elétrons e/ou buracos movem-se na direção x e dão origem a uma corrente I_x . Quando um campo magnético é imposto na direção z positiva (representado como B_z), a força resultante que atua sobre os portadores de carga faz com que eles sejam defletidos na direção y — os buracos (portadores com cargas positivas) para a face direita da amostra, e os elétrons (portadores com cargas negativas) para a face esquerda, como indicado na figura. Dessa forma, uma voltagem, denominada *voltagem de Hall* V_H , será estabelecida na direção y . A magnitude de V_H dependerá de I_x , B_z e da espessura da amostra d , de acordo com:

Dependência da voltagem de Hall em relação ao coeficiente de Hall, à espessura da amostra e aos parâmetros da corrente e do campo magnético mostrados na Figura 18.20

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (18.18)$$

Figura 18.20 Demonstração esquemática do efeito Hall. Portadores de carga positivos e/ou negativos que são parte da corrente I_x são defletidos pelo campo magnético B_z e dão origem à voltagem de Hall, V_H .



Nessa expressão, R_H é denominado *coeficiente de Hall*, que é uma constante para um dado material. Para os metais, nos quais a condução se dá por meio de elétrons, R_H é negativo e igual a

Coeficiente de Hall
para metais

$$R_H = \frac{1}{n|e|} \quad (18.19)$$

Dessa forma, n pode ser determinado, uma vez que R_H pode ser medido com o auxílio da Equação 18.18, e a magnitude de e , a carga de um elétron, é conhecida.

Além disso, a partir da Equação 18.8, a mobilidade do elétron μ_e é simplesmente

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n|e|} \quad (18.20a)$$

Mobilidade dos
elétrons em termos
do coeficiente
de Hall e da
condutividade para
os metais

ou, usando a Equação 18.19,

$$\mu_e = |R_H|\sigma \quad (18.20b)$$

Assim, a magnitude de μ_e também pode ser determinada se a condutividade σ também tiver sido medida.

Para materiais semicondutores, a determinação do tipo de portador majoritário e o cálculo da concentração e da mobilidade dos portadores são mais complicados, e não serão discutidos aqui.

PROBLEMA-EXEMPLO 18.4

Cálculo da Voltagem de Hall

A condutividade elétrica e a mobilidade dos elétrons para o alumínio são de $3,8 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ e $0,0012 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectivamente. Calcule a voltagem de Hall para uma amostra de alumínio com 15 mm de espessura para uma corrente de 25 A e um campo magnético de 0,6 tesla (imposto em uma direção perpendicular à corrente).

Solução

A voltagem de Hall V_H pode ser determinada com o auxílio da Equação 18.18. No entanto, primeiro é necessário calcular o coeficiente de Hall (R_H) a partir da Equação 18.20b, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} R_H &= -\frac{\mu_e}{\sigma} \\ &= -\frac{0,0012 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}}{3,8 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}} = -3,16 \times 10^{-11} \text{ V} \cdot \text{m}/\text{A} \cdot \text{tesla} \end{aligned}$$

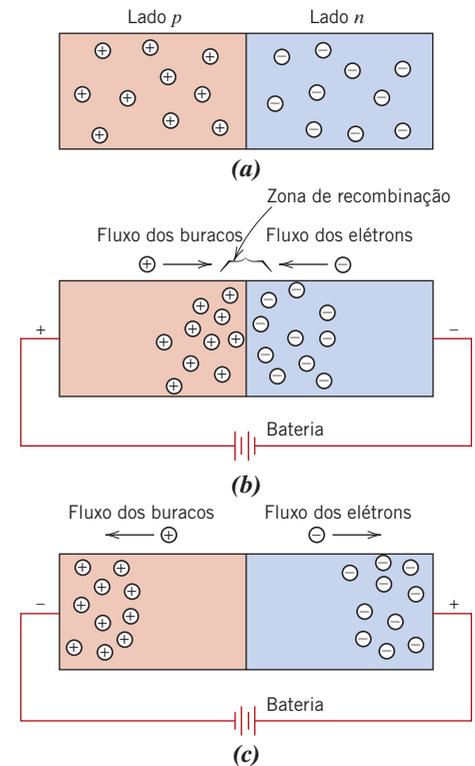
Agora, a aplicação da Equação 18.18 leva a

$$\begin{aligned} V_H &= \frac{R_H I_x B_z}{d} \\ &= \frac{(-3,16 \times 10^{-11} \text{ V} \cdot \text{m}/\text{A} \cdot \text{tesla})(25 \text{ A})(0,6 \text{ tesla})}{15 \times 10^{-3} \text{ m}} \\ &= -3,16 \times 10^{-8} \text{ V} \end{aligned}$$

18.15 DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

As propriedades elétricas especiais dos semicondutores permitem seu emprego em dispositivos para executar funções eletrônicas específicas. Os diodos e os transistores, que substituíram as ultrapassadas válvulas a vácuo, são dois exemplos familiares. As vantagens dos dispositivos semicondutores

Figura 18.21 Representações das distribuições dos elétrons e dos buracos em uma junção retificadora $p-n$ para (a) nenhum potencial elétrico, (b) polarização direta e (c) polarização inversa.



(algumas vezes denominados *dispositivos de estado sólido*) incluem pequenas dimensões, baixo consumo de energia e a inexistência de um tempo de aquecimento. Inúmeros circuitos extremamente pequenos, cada um dos quais consistindo em numerosos dispositivos eletrônicos, podem ser incorporados em um pequeno *chip* de silício. A invenção dos dispositivos semicondutores, que deram origem aos circuitos em miniatura, é responsável pelo advento e pelo crescimento extremamente rápido de uma gama de novas indústrias nos últimos anos.

A Junção Retificadora $p-n$

diodo

junção retificadora

Um retificador, ou **diodo**, é um dispositivo eletrônico que permite que a corrente passe em apenas uma direção; por exemplo, um retificador transforma uma corrente alternada em uma corrente contínua. Antes do advento do retificador semicondutor de junção $p-n$, essa operação era realizada com o uso de um diodo de válvula a vácuo. A **junção retificadora $p-n$** é construída a partir de uma única peça de semicondutor, que é dopada de modo a ser do tipo n em um dos lados e do tipo p no outro lado (Figura 18.21a). Se peças de materiais do tipo n e do tipo p forem unidas umas às outras, temos como resultado um retificador ruim, já que a presença de uma superfície entre as duas seções torna o dispositivo muito ineficiente. Além disso, devem ser utilizados monocristais de materiais semicondutores em todos os dispositivos, pois nos contornos dos grãos ocorrem fenômenos eletrônicos que são prejudiciais à operação.

Antes da aplicação de qualquer potencial por meio da amostra $p-n$, os buracos serão os portadores dominantes no lado p , e os elétrons predominarão na região n , como está ilustrado na Figura 18.21a. Um potencial elétrico externo pode ser estabelecido por meio de uma junção $p-n$ com duas polaridades diferentes. Quando uma bateria é usada, o terminal positivo pode ser conectado ao lado p , e o terminal negativo ao lado n ; isso é denominado **polarização direta**. A polaridade oposta (negativo em p e positivo em n) é denominada **polarização inversa**.

polarização direta

polarização inversa

A resposta dos portadores de carga à aplicação de um potencial de polarização direta está demonstrada na Figura 18.21b. Os buracos no lado p e os elétrons no lado n são atraídos para a junção. Conforme os elétrons e os buracos se encontram uns com os outros próximo à junção, eles continuamente se recombinam, aniquilando-se mutuamente, de acordo com

$$\text{elétron} + \text{buraco} \longrightarrow \text{energia} \quad (18.21)$$

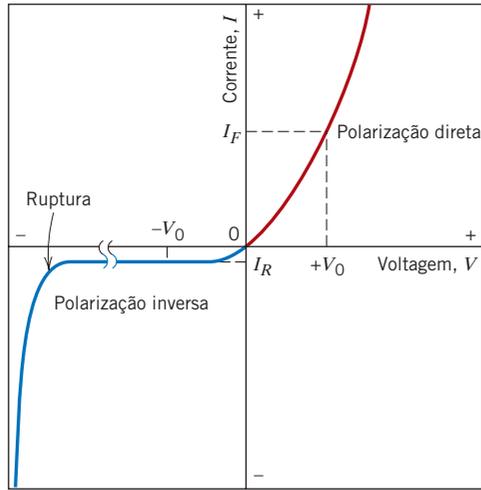


Figura 18.22 Características corrente-voltagem de uma junção $p-n$ para a polarização direta e inversa. O fenômeno da ruptura também está mostrado.

Dessa forma, para essa polarização, grande número de portadores de carga flui através do semicondutor em direção à junção, como fica evidenciado por uma corrente considerável e uma baixa resistividade. As características corrente-voltagem para a polarização direta estão mostradas na metade à direita da Figura 18.22.

Para a polarização inversa (Figura 18.21c), tanto os buracos quanto os elétrons, como portadores majoritários, são rapidamente afastados da junção; essa separação das cargas positivas e negativas (ou polarização) deixa a região da junção relativamente livre de portadores de carga móveis. A recombinação não ocorrerá em qualquer grau apreciável, de modo que a junção torna-se, então, altamente isolante. A Figura 18.22 também ilustra o comportamento corrente-voltagem para a polarização inversa.

O processo de retificação em termos da voltagem de alimentação e da corrente de saída está demonstrado na Figura 18.23. Enquanto a voltagem varia de forma senoidal ao longo do tempo (Figura 18.23a), a corrente máxima para a voltagem em polarização inversa I_R é extremamente pequena em comparação à da polarização direta, I_F (Figura 18.23b). Além disso, a correspondência entre I_F e I_R e a voltagem máxima imposta ($\pm V_0$) estão destacadas na Figura 18.22.

Em altas voltagens de polarização inversa — algumas vezes da ordem de várias centenas de volts — é gerado grande número de portadores de carga (elétrons e buracos). Isso dá origem a um aumento muito brusco na corrente, um fenômeno conhecido como *ruptura*, que também está mostrado na Figura 18.22; esse fenômeno será discutido mais detalhadamente na Seção 18.22.

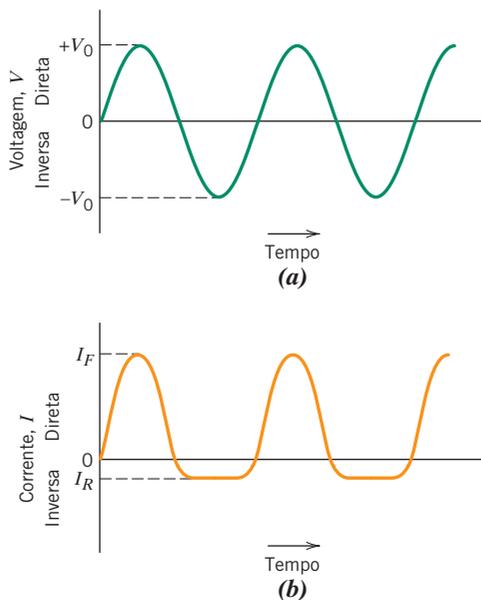
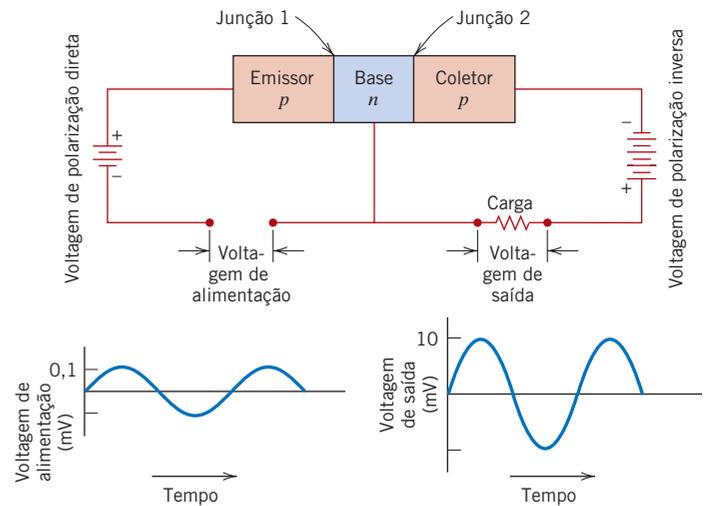


Figura 18.23 (a) Voltagem em função do tempo para a alimentação a uma junção retificadora $p-n$. (b) Corrente em função do tempo, mostrando a retificação da voltagem em (a) por uma junção retificadora $p-n$ que possui as características voltagem-corrente mostradas na Figura 18.22.

Figura 18.24 Diagrama esquemático de um transistor de junção $p-n-p$ e do seu circuito associado, incluindo as características da voltagem em função do tempo para a alimentação e a saída, que mostram a amplificação da voltagem.

(Adaptada de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, Nova York, 1976.)



O Transistor

Os transistores, dispositivos semicondutores extremamente importantes nos circuitos microeletrônicos atuais, são capazes de exercer dois tipos de funções principais. Em primeiro lugar, eles podem realizar a mesma operação que seus precursores de válvula a vácuo, o triodo; ou seja, eles podem amplificar um sinal elétrico. Além disso, eles servem como dispositivos interruptores nos computadores para o processamento e o armazenamento de informações. Os dois tipos principais são o **transistor de junção** (ou bimodal) e o *transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor* (abreviado como **MOSFET** — *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*).

transistor de junção

MOSFET

Transistores de Junção

O transistor de junção é composto por duas junções $p-n$ posicionadas em uma configuração $n-p-n$ ou $p-n-p$; a última variedade será discutida aqui. A Figura 18.24 é uma representação esquemática de um transistor de junção $p-n-p$, juntamente com seu circuito correspondente. Uma região de *base* muito fina, do tipo n , está localizada entre as regiões *emissora* e *coletora*, ambas do tipo p . O circuito, que inclui a junção emissor-base (junção 1), possui polarização direta, enquanto uma voltagem de polarização inversa é aplicada por meio da junção base-coletor (junção 2).

A Figura 18.25 ilustra a mecânica da operação em termos do movimento dos portadores de carga. Uma vez que o emissor é do tipo p e a junção 1 apresenta polarização direta, grande número de buracos entra na região de base. Esses buracos injetados são portadores minoritários na base do tipo n , e alguns vão se combinar com os elétrons majoritários. Entretanto, se a base for extremamente fina e se os materiais semicondutores tiverem sido preparados corretamente, a maioria desses buracos passará através da base sem recombinação, então através da junção 2, para o coletor do tipo p . Os buracos tornam-se agora uma parte do circuito emissor-coletor. Um pequeno aumento na voltagem de alimentação no circuito emissor-base produz um grande aumento na corrente através da junção 2. Esse grande aumento na corrente do coletor também é refletido por um grande aumento na voltagem através do resistor de carga, que também está mostrado no circuito (Figura 18.24). Dessa forma, um sinal de voltagem que passa através de um transistor de junção é amplificado; esse efeito também está ilustrado na Figura 18.24 por meio dos dois gráficos da voltagem em função do tempo.

Um raciocínio semelhante pode ser aplicado à operação de um transistor $n-p-n$, exceto pelo fato de que elétrons, em vez de buracos, são injetados através da base e para dentro do coletor.

O MOSFET

Uma variedade de MOSFET⁹ consiste em duas pequenas ilhas de semicondutores do tipo p que são criadas em um substrato de silício do tipo n , como está mostrado em seção transversal na Figura 18.26; as ilhas estão unidas por um estreito canal do tipo p . Conexões metálicas apropriadas (fonte e dreno) são feitas para essas ilhas; uma camada isolante de dióxido de silício é formada pela oxidação da superfície do silício. Um conector final (porta) é então colocado sobre a superfície dessa camada isolante.

⁹O MOSFET aqui descrito é do modo de exaustão do tipo p . Um MOSFET do modo de exaustão do tipo n também é possível, no qual as regiões n e p na Figura 18.26 são invertidas.

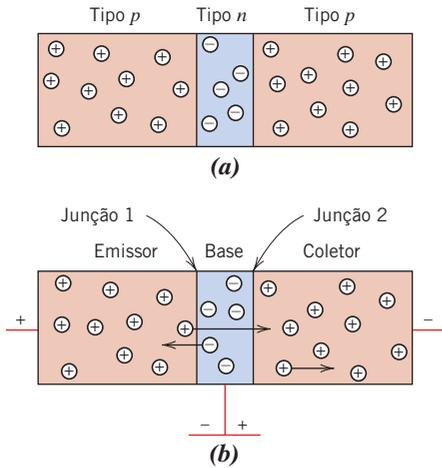


Figura 18.25 Distribuições e direções dos movimentos dos elétrons e dos buracos para um transistor de junção (tipo $p-n-p$) (a) quando nenhum potencial está sendo aplicado e (b) com o fluxo apropriado para a amplificação da voltagem.

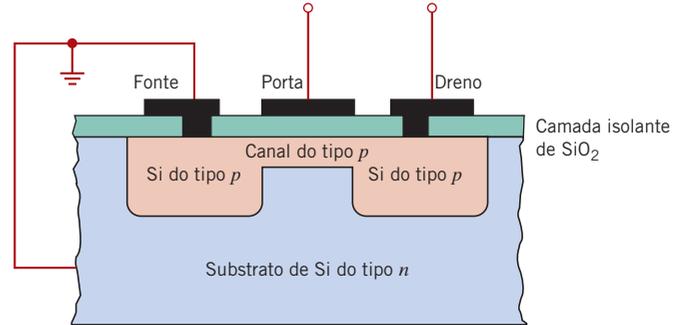


Figura 18.26 Vista esquemática da seção transversal de um transistor MOSFET.

A condutividade do canal é variada pela presença de um campo elétrico imposto à porta. Por exemplo, a imposição de um campo positivo na porta direcionará os portadores de carga (nesse caso, buracos) para fora do canal, reduzindo assim a condutividade elétrica. Dessa forma, uma pequena alteração no campo da porta produzirá uma variação relativamente grande na corrente entre a fonte e o dreno. Em alguns aspectos, então, a operação de um MOSFET é muito semelhante à operação descrita para o transistor de junção. A principal diferença é de que a corrente da porta é muito pequena em comparação com a corrente da base em um transistor de junção. Os MOSFETs são utilizados, portanto, onde as fontes de sinal a serem amplificadas não podem suportar uma corrente apreciável.

Outra diferença importante entre os MOSFETs e os transistores de junção é que, embora os portadores majoritários sejam dominantes no funcionamento dos MOSFETs (isto é, os buracos para o MOSFET do modo de exaustão do tipo p da Figura 18.26), os portadores minoritários desempenham um papel importante nos transistores de junção (isto é, os buracos injetados na região de base do tipo n , Figura 18.25).



Verificação de Conceitos 18.8 Você esperaria que um aumento na temperatura influenciasse a operação de transistores e retificadores de junção $p-n$? Explique.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Semicondutores nos Computadores

Além da sua habilidade em amplificar um sinal elétrico imposto, os transistores e os diodos também podem atuar como dispositivos interruptores, uma característica utilizada para operações aritméticas e lógicas e também para o armazenamento de informações em computadores. Os números e as funções nos computadores são expressos em termos de um código binário (isto é, números escritos na base 2). Nessa estrutura, os números são representados por uma série de dois estados (algumas vezes designados por 0 e 1). Assim, os transistores e os diodos em um circuito digital operam como interruptores que têm dois estados — ligado e desligado, ou condutor e não condutor; “desligado” corresponde a um estado do número binário, enquanto “ligado” corresponde ao outro estado. Assim, um único número pode ser representado por um conjunto de elementos de circuito contendo transistores que estejam comutados de maneira apropriada.

Memória Flash (Drive de Estado Sólido)

Uma tecnologia de armazenamento de informações relativamente nova, que está se desenvolvendo rapidamente e que usa dispositivos semicondutores, é a memória *flash*. A memória *flash* é programada e apagada eletronicamente, como foi descrito no parágrafo anterior. Além disso, essa tecnologia *flash* é *não volátil* — ou seja, não é necessária energia elétrica para reter a informação armazenada. Não existem partes móveis (como é o caso nos discos rígidos magnéticos e nas fitas magnéticas, Seção 20.11), o que torna a memória *flash* especialmente atraente para armazenamento geral e transferência de dados entre dispositivos portáteis, como câmeras digitais, computadores *laptop*, telefones celulares, tocadores de áudio digitais e consoles de jogos. Além disso, a tecnologia *flash* é apresentada na forma de cartões de memória [veja as figuras (b) e (c) na abertura deste capítulo], *drives* em estado sólido e *drives flash* USB. Diferente da memória magnética, a memória *flash* é extremamente durável e capaz de suportar extremos de temperatura relativamente amplos, assim como a imersão em água. Adicionalmente, com o passar do tempo e a evolução dessa tecnologia de memória *flash*, a capacidade de armazenamento continuará a aumentar, o tamanho físico do *chip* a diminuir, e o preço da memória a cair.

O mecanismo de operação da memória *flash* é relativamente complicado e está além do escopo desta discussão. Essencialmente, as informações são armazenadas em um *chip* composto por um número muito grande de células de memória. Cada célula consiste em uma matriz de transistores semelhantes aos MOSFETs descritos anteriormente neste capítulo; a principal diferença é que os transistores na memória *flash* possuem duas portas, em vez de apenas uma, como para os MOSFETs (Figura 18.26). A memória *flash* é um tipo especial de memória apenas para leitura, eletronicamente apagável e programável (EEPROM = *electronically erasable, programmable, read-only memory*). O apagamento dos dados é muito rápido para blocos inteiros de células, o que torna esse tipo de memória ideal para aplicações que exigem atualizações frequentes de grande quantidade de dados (como ocorre com as aplicações consideradas no parágrafo anterior). O apagamento leva a uma limpeza do conteúdo das células, de modo que elas podem ser reescritas; esse apagamento acontece mediante uma mudança na carga eletrônica em uma das portas, e ocorre muito rapidamente, isto é, em um “piscar de olhos”, ou *flash*, daí o nome da memória.

Circuitos Microeletrônicos

Durante os últimos anos, o advento dos circuitos microeletrônicos, em que milhões de componentes e circuitos eletrônicos são incorporados em um espaço muito pequeno, revolucionou o campo da eletrônica. Essa revolução foi precipitada, em parte, pela tecnologia aeroespacial, que precisava de computadores e dispositivos eletrônicos pequenos e com baixa demanda de energia. Como resultado do refinamento das técnicas de processamento e fabricação, ocorreu uma surpreendente redução no custo dos circuitos integrados. Consequentemente, os computadores pessoais se tornaram acessíveis a grandes segmentos da população em muitos países. Além disso, o uso de **circuitos integrados** tornou-se presente em muitos outros aspectos das nossas vidas — em calculadoras, nas comunicações, nos relógios, na produção e controle industrial, e em todas as fases da indústria de eletrônicos.

Circuitos microeletrônicos de baixo custo são produzidos em massa empregando algumas técnicas de fabricação muito engenhosas. O processo começa com o crescimento de monocristais cilíndricos, relativamente grandes, de silício de alta pureza, a partir dos quais são cortadas pastilhas (*wafers*) circulares finas. Muitos circuitos microeletrônicos ou integrados, algumas vezes chamados *chips*, são preparados em uma única pastilha. Um *chip* é retangular, tipicamente da ordem de 6 mm (1/4 in) de lado, e contém milhões de elementos de circuitos: diodos, transistores, resistores e capacitores. Na Figura 18.27 estão apresentadas algumas fotografias ampliadas e mapas de elementos de um *chip* microprocessador; essas micrografias revelam a complexidade dos circuitos integrados. Neste momento, estão sendo produzidos *chips* microprocessadores com densidades que se aproximam de um bilhão de transistores, e esse número dobra a aproximadamente cada 18 meses.

Os circuitos microeletrônicos consistem em muitas camadas dispostas dentro da pastilha de silício, ou que estão empilhadas sobre essa pastilha de silício em um padrão precisamente detalhado. Empregando-se técnicas fotolitográficas, para cada camada, elementos muito pequenos são protegidos por máscaras segundo um padrão microscópico específico. Os elementos do circuito são construídos pela introdução seletiva de materiais específicos [por difusão (Seção 5.6) ou pela implantação de íons] nas regiões não protegidas, para criar áreas localizadas do tipo *n*, do tipo *p*, de alta resistividade ou condutoras. Esse procedimento é repetido camada a camada, até que todo o circuito integrado tenha sido fabricado, como está ilustrado no diagrama esquemático para o MOSFET (Figura 18.26). Elementos de circuitos integrados estão mostrados na Figura 18.27 e na fotografia (a) na página inicial deste capítulo.

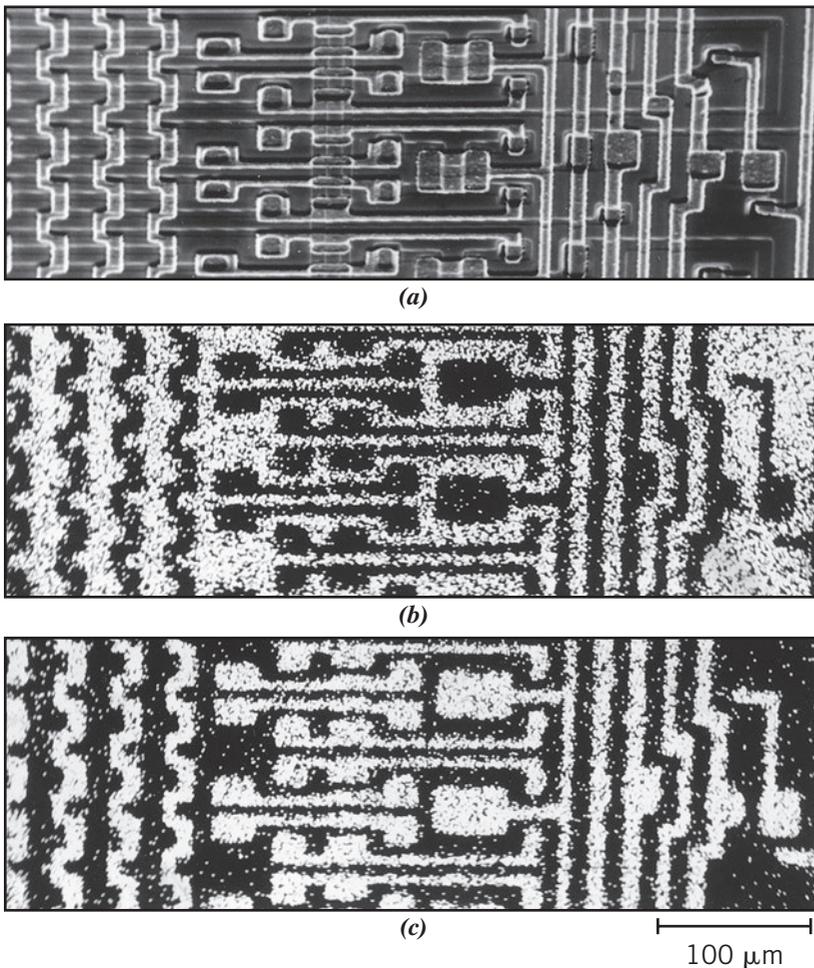


Figura 18.27 (a) Micrografia eletrônica de varredura de um circuito integrado. (b) Um mapa de pontos do silício no circuito integrado acima, mostrando as regiões em que os átomos de silício estão concentrados. Silício dopado é o material semiconductor a partir do qual são feitos os elementos de um circuito integrado. (c) Um mapa de pontos de alumínio. O alumínio metálico é um condutor elétrico e, como tal, faz a ligação elétrica entre os elementos do circuito. Ampliação de aproximadamente 200 \times .

Nota: Na discussão da Seção 4.10, mencionou-se que uma imagem é gerada, por varredura, em um microscópio eletrônico, quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra que está sendo examinada. Os elétrons nesse feixe fazem com que alguns dos átomos na superfície da amostra emitam raios X; a energia de um fóton de raios X depende do átomo específico a partir do qual ele se irradia. É possível filtrar de maneira seletiva todos os raios X emitidos, à exceção daqueles emitidos por um tipo específico de átomo. Quando projetados em um tubo de raios catódicos, são produzidos pequenos pontos brancos que indicam as localizações daquele tipo específico de átomo; dessa forma, é gerado um *mapa de pontos* da imagem.

© William D. Callister, Jr.

Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e em Polímeros

A maioria dos polímeros e dos cerâmicos iônicos são materiais isolantes à temperatura ambiente e, portanto, apresentam estruturas da banda de energia eletrônica semelhantes àquela representada na Figura 18.4c; uma banda de valência preenchida está separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas relativamente grande, geralmente maior que 2 eV. Dessa forma, em temperaturas normais, apenas muito poucos elétrons podem ser excitados através do espaçamento entre bandas pela energia térmica disponível, o que é responsável por valores de condutividade muito pequenos. A Tabela 18.4 fornece as condutividades elétricas à temperatura ambiente para vários desses materiais. (As resistividades elétricas de um grande número de materiais cerâmicos e poliméricos são fornecidas na Tabela B.9, no Apêndice B.) Obviamente, muitos materiais são usados com base em sua capacidade de isolamento e, dessa forma, é desejável uma resistividade elétrica elevada. Com o aumento da temperatura, os materiais isolantes apresentam um aumento da condutividade elétrica, que pode, ao final, ser maior que a exibida por semicondutores.

18.16 CONDUÇÃO EM MATERIAIS IÔNICOS

Tanto os cátions quanto os ânions nos materiais iônicos apresentam uma carga elétrica e, como consequência, são capazes de migrar ou difundir quando um campo elétrico está presente. Dessa forma, uma corrente elétrica será gerada pelo movimento resultante desses íons carregados, e essa corrente estará presente em adição à corrente em razão de qualquer movimento dos elétrons. Obviamente, as migrações dos ânions e dos cátions serão em direções opostas. A condutividade total de um material iônico σ_{total} é, portanto, igual à soma das contribuições tanto eletrônica quanto iônica, como indicado a seguir:

Tabela 18.4
Condutores Elétricos Típicos à Temperatura Ambiente para 13 Materiais Não Metálicos

<i>Material</i>	<i>Condutividade Elétrica</i> [$(\Omega\text{-m})^{-1}$]
Grafita	$3 \times 10^4 - 2 \times 10^5$
<i>Cerâmicas</i>	
Concreto (seco)	10^{-9}
Vidro sodo-cálcico	$10^{-10} - 10^{-11}$
Porcelana	$10^{-10} - 10^{-12}$
Vidro borossilicato	$\sim 10^{-13}$
Óxido de alumínio	$< 10^{-13}$
Sílica fundida	$< 10^{-18}$
<i>Polímeros</i>	
Fenol-formaldeído	$10^{-9} - 10^{-10}$
Poli(metilmacrilato)	$< 10^{-12}$
Náilon 6,6	$10^{-12} - 10^{-13}$
Poliestireno	$< 10^{-14}$
Polietileno	$10^{-15} - 10^{-17}$
Politetrafluoretileno	$< 10^{-17}$

A condutividade é igual à soma das contribuições eletrônica e iônica para os materiais iônicos

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{eletrônica}} + \sigma_{\text{iônica}} \quad (18.22)$$

Qualquer uma das contribuições pode ser predominante, dependendo do material, de sua pureza e da temperatura.

Uma mobilidade μ_I pode ser associada a cada espécie iônica, da seguinte maneira:

Cálculo da mobilidade para uma espécie iônica

$$\mu_I = \frac{n_I e D_I}{kT} \quad (18.23)$$

em que n_I e D_I representam, respectivamente, a valência e o coeficiente de difusão de um íon específico; e , k e T representam os mesmos parâmetros que foram explicados anteriormente neste capítulo. Assim, a contribuição iônica para a condutividade total aumenta com a elevação da temperatura, como ocorre para o componente eletrônico. Entretanto, apesar das duas contribuições para a condutividade, a maioria dos materiais iônicos permanece isolante, mesmo em temperaturas elevadas.

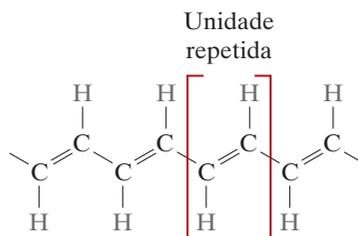
18.17 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS POLÍMEROS

A maioria dos materiais poliméricos é má condutora de eletricidade (Tabela 18.4), em razão da indisponibilidade de grande número de elétrons livres para participar do processo de condução; os elétrons nos polímeros estão fortemente ligados em ligações covalentes. O mecanismo da condução elétrica nesses materiais não é bem compreendido, mas acredita-se que a condução nos polímeros de alta pureza seja de natureza eletrônica.

Polímeros Condutores

Materiais poliméricos com condutividades elétricas comparáveis às dos condutores metálicos têm sido sintetizados; eles são apropriadamente denominados *polímeros condutores*. Foram obtidas para esses materiais condutividades tão elevadas quanto $1,5 \times 10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$; em base volumétrica, esse valor corresponde a um quarto da condutividade do cobre ou, em termos de peso, a duas vezes a sua condutividade.

Esse fenômeno é observado em aproximadamente uma dúzia, ou mais, de polímeros, incluindo poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol e polianilina. Cada um desses polímeros contém em sua cadeia polimérica um sistema que alterna ligações simples e ligações duplas e/ou unidades aromáticas. Por exemplo, a estrutura da cadeia do poliacetileno é a seguinte:



Os elétrons de valência associados às ligações simples e duplas alternadas na cadeia não estão localizados; isso significa que eles são compartilhados pelos átomos na cadeia principal do polímero — semelhante à maneira como os elétrons em uma banda parcialmente preenchida de um metal são compartilhados pelos núcleos iônicos. Além disso, a estrutura da banda de um polímero condutor é característica daquela para um isolante elétrico [(Figura 18.4c) — a 0 K existe uma banda de valência preenchida separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas de energia proibido]. Em suas formas puras, esses polímeros, que tipicamente possuem energias do espaçamento entre bandas maiores do que 2 eV, são semicondutores ou isolantes. Contudo, eles se tornam condutores quando são dopados com impurezas apropriadas, tais como AsF_5 , SbF_5 ou iodo. Como ocorre com os semicondutores, os polímeros condutores podem ser do tipo n (isto é, com a dominância de elétrons livres) ou do tipo p (isto é, com a dominância de buracos), dependendo da dopagem. No entanto, ao contrário dos semicondutores, os átomos ou moléculas do dopante não substituem nem repõem nenhum dos átomos do polímero.

O mecanismo pelo qual grande número de elétrons livres e buracos são gerados nesses polímeros condutores é complexo e não é bem compreendido. Em termos muito simples, parece que os átomos do dopante levam à formação de novas bandas de energia que se superpõem às bandas de valência e de condução do polímero intrínseco, dando origem a uma banda parcialmente preenchida e à produção de uma alta concentração de elétrons livres ou buracos à temperatura ambiente. A orientação das cadeias poliméricas durante a síntese, seja mecanicamente (Seção 15.7), seja magneticamente, resulta em um material altamente anisotrópico, que possui condutividade máxima ao longo da direção da orientação.

Esses polímeros condutores têm potencial para serem usados em uma gama de aplicações, uma vez que apresentam baixa massa específica e são flexíveis. Estão sendo fabricadas baterias recarregáveis e células de combustíveis que empregam eletrodos poliméricos. Em muitos aspectos, essas baterias são superiores aos seus análogos metálicos. Outras possíveis aplicações incluem as fiações em aeronaves e em componentes aeroespaciais, revestimentos antiestática para vestimentas, materiais para filtragem eletromagnética e dispositivos eletrônicos (por exemplo, transistores e diodos). Vários polímeros condutores exibem o fenômeno da *eletroluminescência* — isto é, a emissão de luz estimulada por uma corrente elétrica. Os polímeros eletroluminescentes estão sendo usados em aplicações como painéis solares e mostradores com painel plano (veja a seção Materiais de Importância sobre diodos emissores de luz no Capítulo 21).

Comportamento Dielétrico

dielétrico dipolo elétrico

Um material **dielétrico** é um isolante elétrico (não metálico) e exibe ou pode ser produzido para exibir uma estrutura de **dipolo elétrico**; ou seja, ao nível molecular ou atômico, há uma separação entre as entidades positivas e negativas eletricamente carregadas. Esse conceito de dipolo elétrico foi introduzido na Seção 2.7. Como resultado das interações do dipolo com campos elétricos, os materiais dielétricos são empregados nos capacitores.

18.18 CAPACITÂNCIA

capacitância

Quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor, uma placa fica carregada positivamente, enquanto a outra fica carregada negativamente, com o campo elétrico correspondente direcionado da carga positiva para a negativa. A **capacitância** C está relacionada com a quantidade de carga armazenada em cada uma das placas Q pela relação

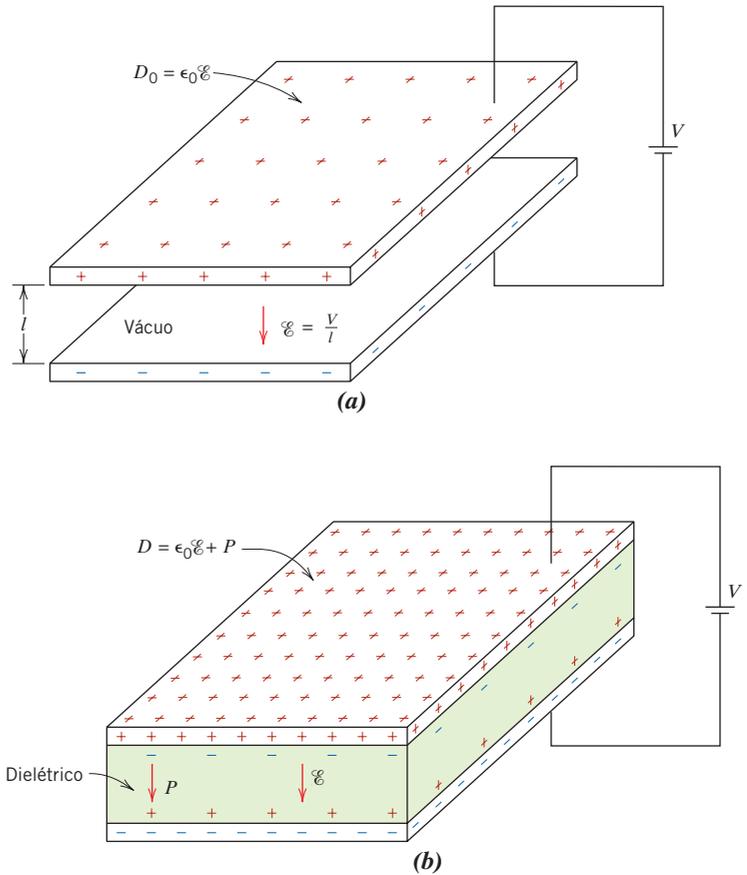
Capacitância em termos da carga armazenada e da voltagem aplicada

$$C = \frac{Q}{V} \quad (18.24)$$

em que V é a voltagem aplicada através do capacitor. A unidade para a capacitância é o coulomb por volt, ou farad (F).

Figura 18.28 Um capacitor de placas paralelas (a) quando há vácuo entre as placas e (b) quando há um material dielétrico entre as placas.

(De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



Considere agora um capacitor de placas paralelas com vácuo na região entre as placas (Figura 18.28a). A capacitância pode ser calculada a partir da relação

Capacitância para um capacitor de placas paralelas no vácuo

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \tag{18.25}$$

em que A representa a área das placas e l é a distância entre elas. O parâmetro ϵ_0 , denominado **permissividade** do vácuo, é uma constante universal com valor de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

permissividade

Se um material dielétrico for inserido na região entre as placas (Figura 18.28b), então

Capacitância para um capacitor de placas paralelas com material dielétrico

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \tag{18.26}$$

em que ϵ é a permissividade desse meio dielétrico, que será maior em magnitude do que ϵ_0 . A permissividade relativa ϵ_r , chamada, com frequência, de **constante dielétrica**, é igual à razão

constante dielétrica

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{18.27}$$

Definição da constante dielétrica

que é maior do que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas. A constante dielétrica é uma das propriedades dos materiais de consideração prioritária no projeto de um capacitor. Os valores de ϵ_r para inúmeros materiais dielétricos estão apresentados na Tabela 18.5.

Tabela 18.5
Constantes e Resistências Dielétricas para Alguns Materiais Dielétricos

Material	Constante Dielétrica		Resistência Dielétrica (V/mil) ^a
	60 Hz	1 MHz	
Cerâmicas			
Cerâmicas à base de titanato	—	15–10.000	50–300
Mica	—	5,4–8,7	1000–2000
Esteatita (MgO-SiO ₂)	—	5,5–7,5	200–350
Vidro sodo-cálcico	6,9	6,9	250
Porcelana	6,0	6,0	40–400
Sílica fundida	4,0	3,8	250
Polímeros			
Fenol-formaldeído	5,3	4,8	300–400
Náilon 6,6	4,0	3,6	400
Poliestireno	2,6	2,6	500–700
Polietileno	2,3	2,3	450–500
Politetrafluoroetileno	2,1	2,1	400–500

^aUm mil = 0,001 in. Esses valores para a resistência dielétrica são valores médios, em que a magnitude depende da espessura e da geometria da amostra, assim como da taxa de aplicação e da duração da aplicação do campo elétrico.

18.19 VETORES DE CAMPO E POLARIZAÇÃO

Talvez a melhor forma de explicar o fenômeno da capacitância seja com o auxílio de vetores de campo. Para começar, para cada dipolo elétrico existe uma separação entre uma carga elétrica positiva e uma negativa, como está demonstrado na Figura 18.29. Um momento de dipolo elétrico p está associado a cada dipolo, como a seguir:

Momento de dipolo elétrico

$$p = qd \tag{18.28}$$

em que q é a magnitude de cada carga do dipolo e d é a distância de separação entre elas. Um *momento de dipolo* é um vetor que está direcionado da carga negativa para a positiva, como indicado na Figura 18.29. Na presença de um campo elétrico \mathcal{E} , que também é uma grandeza vetorial, uma força (ou torque) atuará sobre um dipolo elétrico para orientá-lo em relação ao campo aplicado; esse fenômeno está ilustrado na Figura 18.30. O processo de alinhamento de um dipolo é denominado **polarização**.

polarização

Novamente, retornando ao capacitor, a densidade de cargas na superfície D , ou a quantidade de cargas por unidade de área da placa do capacitor (C/m^2), é proporcional ao campo elétrico. Quando vácuo está presente, então

Deslocamento dielétrico (densidade de carga da superfície) no vácuo

$$D_0 = \epsilon_0 \mathcal{E} \tag{18.29}$$

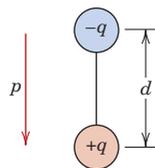


Figura 18.29 Representação esquemática de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas (de magnitude q) separadas pela distância d ; o vetor polarização p associado também está mostrado.

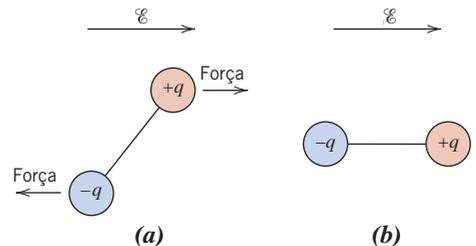


Figura 18.30 (a) Forças impostas (e torque) que atuam sobre um dipolo em razão de um campo elétrico. (b) Alinhamento final do dipolo com o campo.

em que a constante de proporcionalidade é ϵ_0 . Além disso, existe uma expressão análoga para o caso de um dielétrico; ou seja,

$$D = \epsilon \mathcal{E} \tag{18.30}$$

deslocamento dielétrico

Algumas vezes, D também é chamado de **deslocamento dielétrico**.

O aumento na capacitância, ou constante dielétrica, pode ser explicado usando um modelo de polarização simplificado em um material dielétrico. Considere o capacitor mostrado na Figura 18.31a — o caso com o vácuo — em que está armazenada uma carga $+Q_0$ na placa superior, assim como uma carga $-Q_0$ na placa inferior. Quando um dielétrico é introduzido e um campo elétrico é aplicado, todo o sólido na região entre as placas fica polarizado (Figura 18.31c). Como resultado dessa polarização, existe um acúmulo resultante de cargas negativas com magnitude $-Q'$ na superfície do dielétrico perto da placa carregada positivamente e, de maneira semelhante, existe um excesso de cargas positivas $+Q'$ na superfície adjacente à placa negativa. Nas regiões do dielétrico distantes dessas superfícies, os efeitos da polarização não são importantes. Dessa forma, se cada placa e sua superfície dielétrica adjacente forem consideradas como uma única entidade, a carga induzida a partir do dielétrico ($+Q'$ ou $-Q'$) pode ser considerada como se estivesse anulando parte da carga que existia originalmente na placa com vácuo ($-Q_0$ ou $+Q_0$). A voltagem imposta através das placas é mantida no valor para o vácuo aumentando a carga na placa negativa (ou inferior) por uma quantidade $-Q'$ e na placa superior por $+Q'$. Os elétrons são forçados a fluir da placa positiva para a negativa pela fonte de voltagem externa, de modo que a voltagem apropriada é restabelecida. Assim, a carga em cada placa passa a ser $Q_0 + Q'$, tendo sido aumentada pela quantidade Q' .

Na presença de um dielétrico, a densidade de cargas entre as placas, que é igual à densidade de cargas na superfície das placas de um capacitor, também pode ser representada por

$$D = \epsilon_0 \mathcal{E} + P \tag{18.31}$$

Deslocamento dielétrico — dependência em relação à intensidade do campo elétrico e à polarização (do meio dielétrico)

Figura 18.31 Representações esquemáticas (a) da carga armazenada nas placas de um capacitor com vácuo, (b) do arranjo dos dipolos em um dielétrico não polarizado e (c) do aumento da capacidade de armazenamento de cargas que resulta da polarização de um material dielétrico. (Adaptada de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, Nova York, 1976.)

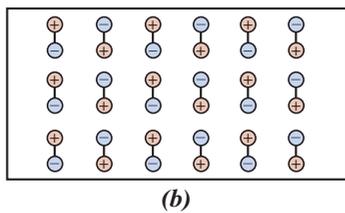
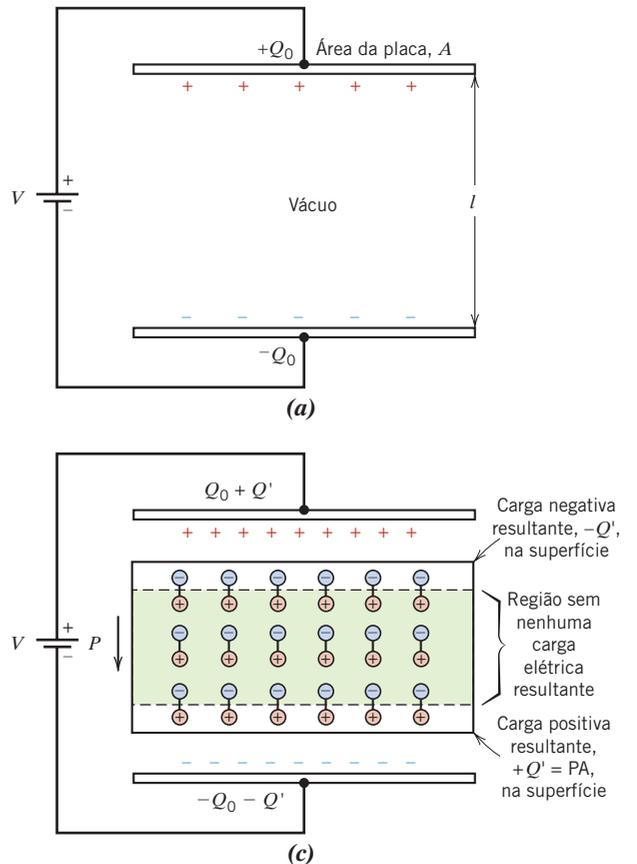


Tabela 18.6

Unidades Primárias e Derivadas para Vários Parâmetros Elétricos e Vetores de Campo

Grandeza	Símbolo	Unidades SI	
		Derivada	Primária
Potencial elétrico	V	volt	$\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2\cdot\text{C}$
Corrente elétrica	I	ampère	C/s
Resistência do campo elétrico	\mathcal{E}	volt/metro	$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2\cdot\text{C}$
Resistência	R	ohm	$\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{C}^2$
Resistividade	ρ	ohm-metro	$\text{kg}\cdot\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{C}^2$
Condutividade ^a	σ	$(\text{ohm}\cdot\text{metro})^{-1}$	$\text{s}\cdot\text{C}^2/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
Carga elétrica	Q	coulomb	C
Capacitância	C	farad	$\text{s}^2\cdot\text{C}^2/\text{kg}\cdot\text{m}^2$
Permissividade	ϵ	farad/metro	$\text{s}^2\cdot\text{C}^2/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
Constante dielétrica	ϵ_r	adimensional	adimensional
Deslocamento dielétrico	D	farad-volt/m ²	C/m ²
Polarização elétrica	P	farad-volt/m ²	C/m ²

^aA unidade SI derivada para a condutividade é o siemens por metro (S/m)

em que P é a polarização, ou o aumento na densidade de cargas acima daquela para o vácuo em razão da presença do dielétrico; ou, a partir da Figura 18.31c, $P = Q'/A$, em que A é a área de cada placa. A unidade de P é a mesma que a de D (C/m²).

A polarização P também pode ser entendida como o momento de dipolo total por unidade de volume do material dielétrico, ou como um campo elétrico de polarização dentro do dielétrico, que resulta do alinhamento mútuo de muitos dipolos atômicos ou moleculares com o campo aplicado externamente \mathcal{E} . Para muitos materiais dielétricos, P é proporcional a \mathcal{E} de acordo com a relação

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathcal{E} \tag{18.32}$$

em cujo caso ϵ_r é independente da magnitude do campo elétrico.

A Tabela 18.6 lista parâmetros dielétricos juntamente com suas unidades.

Polarização de um meio dielétrico — dependência em relação à constante dielétrica e à intensidade do campo elétrico

PROBLEMA-EXEMPLO 18.5

Cálculos das Propriedades de Capacitores

Considere um capacitor de placas paralelas com uma área de $6,45 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (1 in²) e uma separação entre placas de $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ (0,08 in) através do qual é aplicado um potencial de 10 V. Se um material com uma constante dielétrica de 6,0 for colocado na região entre as placas, calcule o seguinte:

- (a) A capacitância
- (b) A magnitude da carga armazenada em cada placa
- (c) O deslocamento dielétrico D
- (d) A polarização

Solução

(a) A capacitância é calculada usando a Equação 18.26; entretanto, primeiro a permissividade do meio dielétrico ϵ deve ser determinada a partir da Equação 18.27, como a seguir:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_r \epsilon_0 = (6,0)(8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}) \\ &= 5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m} \end{aligned}$$

Assim, a capacitância é de

$$C = \epsilon \frac{A}{l} = (5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m}) \left(\frac{6,45 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{20 \times 10^{-3} \text{ m}} \right) \\ = 1,71 \times 10^{-11} \text{ F}$$

- (b) Uma vez que a capacitância tenha sido determinada, a carga armazenada pode ser calculada usando a Equação 18.24, de acordo com

$$Q = CV = (1,71 \times 10^{-11} \text{ F})(10 \text{ V}) = 1,71 \times 10^{-10} \text{ C}$$

- (c) O deslocamento dielétrico é calculado a partir da Equação 18.30, o que fornece

$$D = \epsilon \mathcal{E} = \epsilon \frac{V}{l} = \frac{(5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m})(10 \text{ V})}{2 \times 10^{-3} \text{ m}} \\ = 2,66 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$$

- (d) Considerando a Equação 18.31, a polarização pode ser determinada da seguinte maneira:

$$P = D - \epsilon_0 \mathcal{E} = D - \epsilon_0 \frac{V}{l} \\ = 2,66 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2 - \frac{(8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(10 \text{ V})}{2 \times 10^{-3} \text{ m}} \\ = 2,22 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$$

18.20 TIPOS DE POLARIZAÇÃO

Novamente, a polarização é o alinhamento de momentos de dipolo atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos, com um campo elétrico aplicado externamente. Existem três tipos ou fontes de polarização: eletrônica, iônica e de orientação. Os materiais dielétricos exibem normalmente pelo menos um desses tipos de polarização, dependendo do material e também da maneira como é aplicado o campo externo.

Polarização Eletrônica

polarização eletrônica

A **polarização eletrônica** pode ser induzida em maior ou em menor grau em todos os átomos. Ela resulta de um deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo por um campo elétrico (Figura 18.32a). Esse tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos e existe apenas enquanto um campo elétrico está presente.

Polarização Iônica

polarização iônica

A **polarização iônica** ocorre somente nos materiais iônicos. Um campo aplicado atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions na direção oposta, o que dá origem a um momento de dipolo resultante. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 18.32b. A magnitude do momento de dipolo para cada par iônico p_i é igual ao produto do deslocamento relativo d_i pela carga de cada íon, ou seja,

Momento de dipolo elétrico para um par de íons

$$p_i = qd_i \quad (18.33)$$

Polarização de Orientação

polarização de orientação

O terceiro tipo, a **polarização de orientação**, é encontrado somente em substâncias com momentos de dipolo permanentes. A polarização resulta de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado, como está representado na Figura 18.32c. Essa tendência de alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos, de modo que a polarização diminui com o aumento da temperatura.

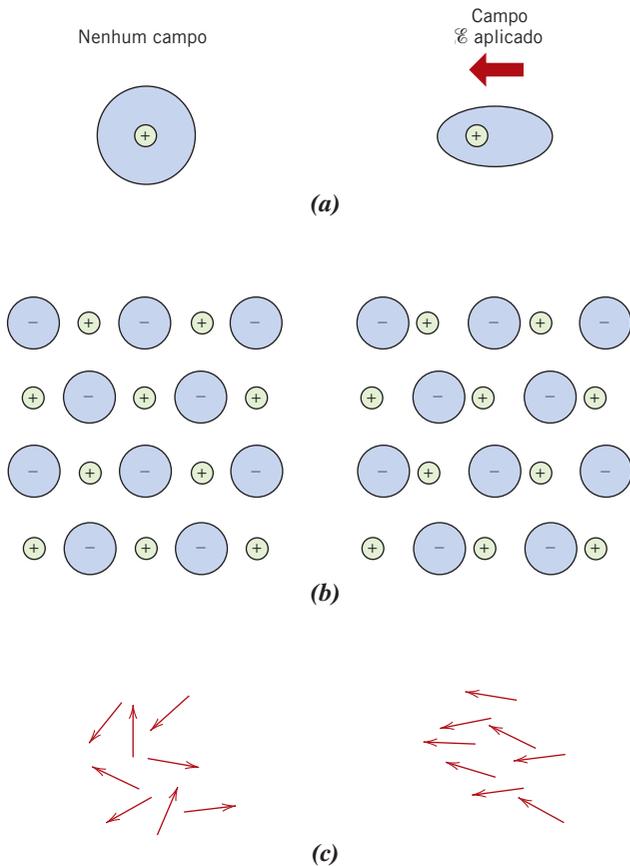


Figura 18.32 (a) Polarização eletrônica resultante da distorção da nuvem eletrônica de um átomo em razão de um campo elétrico. (b) Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (c) Resposta de dipolos elétricos permanentes (setas) à aplicação de um campo elétrico, produzindo polarização de orientação. (De O. H. Wyatt e D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974. Reimpressa com permissão da Cambridge University Press.)

A polarização total de uma substância é igual à soma das polarizações eletrônica, iônica e de orientação

A polarização total P de uma substância é igual à soma das polarizações eletrônica, iônica e de orientação (P_e , P_i e P_o , respectivamente), ou

$$P = P_e + P_i + P_o \tag{18.34}$$

É possível que uma ou mais dessas contribuições para a polarização total esteja ausente ou tenha magnitude desprezível em comparação com as demais. Por exemplo, não haverá polarização iônica nos materiais com ligações covalentes, nos quais não existem íons.



Verificação de Conceitos 18.9 No titanato de chumbo sólido (PbTiO_3), qual (ou quais) tipo(s) de polarização é(são) possível(is)? Por quê? *Nota:* O titanato de chumbo tem a mesma estrutura cristalina que o titanato de bário (Figura 18.35).

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

18.21 DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM RELAÇÃO À FREQUÊNCIA

Em muitas situações práticas, a corrente é alternada (CA); ou seja, a voltagem ou o campo elétrico aplicado muda de direção com o tempo, como indicado na Figura 18.23a. Considere um material dielétrico que esteja sujeito à polarização por um campo elétrico CA. Com cada inversão da direção, os dipolos tentam reorientar-se com o campo, como ilustrado na Figura 18.33, em um processo que requer algum tempo finito. Para cada tipo de polarização existe um tempo mínimo de reorientação, o qual depende da facilidade com que os dipolos específicos são capazes de se realinhar. Uma **frequência de relaxação** é tomada como o inverso desse tempo mínimo de reorientação.

frequência de relaxação

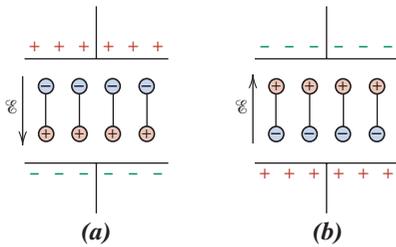


Figura 18.33 Orientações do dipolo (a) para uma polaridade de um campo elétrico alternado e (b) para uma polaridade inversa.

(De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4ª edição. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptada com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

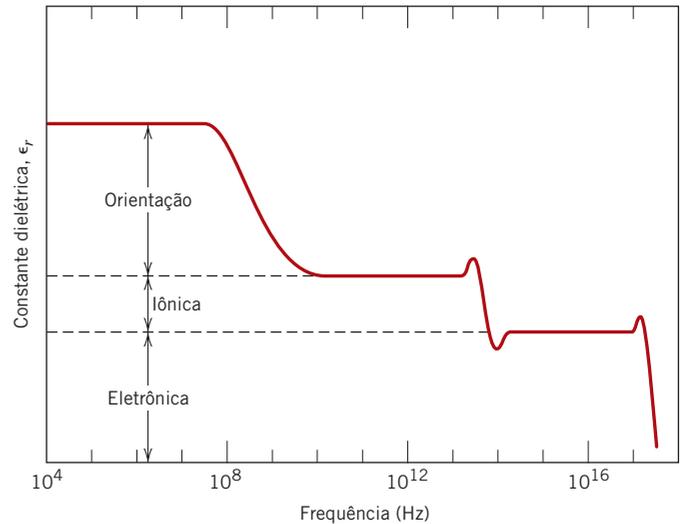


Figura 18.34 Variação da constante dielétrica em função da frequência de um campo elétrico alternado. Estão indicadas as contribuições das polarizações eletrônica, iônica e de orientação para a constante dielétrica.

Um dipolo não consegue manter a mudança na direção de sua orientação quando a frequência do campo elétrico aplicado excede sua frequência de relaxação e, dessa forma, não irá contribuir para a constante dielétrica. A dependência de ϵ_r em relação à frequência do campo está representada esquematicamente na Figura 18.34 para um meio dielétrico que exibe todos os três tipos de polarização; observe que o eixo da frequência está em escala logarítmica. Como indicado na Figura 18.34, quando um mecanismo de polarização deixa de funcionar, existe uma queda brusca na constante dielétrica; de outra forma, ϵ_r é virtualmente independente da frequência. A Tabela 18.5 fornece valores para a constante dielétrica a 60 Hz e 1 MHz; esses dados fornecem uma indicação dessa dependência em relação à frequência na extremidade inferior do espectro de frequências.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado é denominada *perda dielétrica*. Essa perda pode ser importante em frequências do campo elétrico na vizinhança da frequência de relaxação para cada um dos tipos de dipolo operacionais em um material específico. Deseja-se uma baixa perda dielétrica na frequência de utilização.

18.22 RESISTÊNCIA DIELÉTRICA

Quando campos elétricos muito grandes são aplicados por meio de materiais dielétricos, um grande número de elétrons pode repentinamente ser excitado para energias dentro da banda de condução. Como resultado, a corrente por meio do dielétrico em razão do movimento desses elétrons aumenta drasticamente; algumas vezes, uma fusão, queima ou vaporização localizada produz uma degradação irreversível e talvez até mesmo uma falha do material. Esse fenômeno é conhecido como *ruptura do dielétrico*. A **resistência dielétrica**, algumas vezes chamada de *resistência à ruptura*, representa a magnitude do campo elétrico necessária para produzir a ruptura. A Tabela 18.5 apresenta as resistências dielétricas para vários materiais.

18.23 MATERIAIS DIELÉTRICOS

Inúmeros materiais cerâmicos e polímeros são usados como isolantes e/ou em capacitores. Muitas das cerâmicas, incluindo o vidro, a porcelana, a esteatita e a mica, apresentam constantes dielétricas na faixa de 6 a 10 (Tabela 18.5). Esses materiais também exibem um alto grau de estabilidade dimensional e de resistência mecânica. Suas aplicações típicas incluem o isolamento elétrico e de linhas de transmissão de energia, bases de interruptores e bocais de lâmpadas. A titânia (TiO_2) e as cerâmicas à base de titanato, tais como o titanato de bário (BaTiO_3), podem ser fabricadas com constantes dielétricas extremamente altas, o que as torna especialmente úteis para algumas aplicações em capacitores.

A magnitude da constante dielétrica para a maioria dos polímeros é menor que para as cerâmicas, uma vez que essas últimas podem exibir maiores momentos de dipolo: os valores de ϵ_r para os polímeros ficam geralmente entre 2 e 5. Esses materiais são empregados normalmente para o isolamento de fios, cabos, motores, geradores, e assim por diante e, além disso, para alguns capacitores.

Outras Características Elétricas dos Materiais

Duas outras características elétricas novas e relativamente importantes encontradas em alguns materiais merecem uma breve menção — a ferroeletricidade e a piezoeletricidade.

18.24 FERROELETRICIDADE

ferroelétrico

O grupo de materiais dielétricos chamados de **ferroelétricos** exibe *polarização espontânea* — ou seja, polarização na ausência de um campo elétrico. Eles são os análogos dielétricos aos materiais ferromagnéticos, os quais podem exibir um comportamento magnético permanente. Devem existir dipolos elétricos permanentes nos materiais ferroelétricos, cuja origem é explicada para o titanato de bário, um dos materiais ferroelétricos mais comuns. A polarização espontânea é consequência do posicionamento dos íons Ba^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} na célula unitária, como está representado na Figura 18.35. Os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária, que possui *simetria tetragonal* (um cubo que foi ligeiramente alongado em uma direção). O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} de suas posições simétricas, como está mostrado na vista lateral da célula unitária. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon Ti^{4+} está deslocado para cima a partir do centro da célula unitária. Dessa forma, um momento de dipolo iônico permanente está associado a cada célula unitária (Figura 18.35b). Entretanto, quando o titanato de bário é aquecido acima da sua *temperatura de Curie ferroelétrica* [120°C (250°F)], a célula unitária torna-se cúbica, e todos os íons assumem posições simétricas na célula unitária cúbica; o material possui agora uma estrutura cristalina da perovskita (Seção 12.6), e o comportamento ferroelétrico deixa de existir.

A polarização espontânea desse grupo de materiais resulta como uma consequência de interações entre dipolos permanentes adjacentes, que se alinham mutuamente, todos na mesma direção. Por exemplo, com o titanato de bário, os deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} são na mesma direção para todas as células unitárias em uma dada região do volume da amostra. Outros materiais

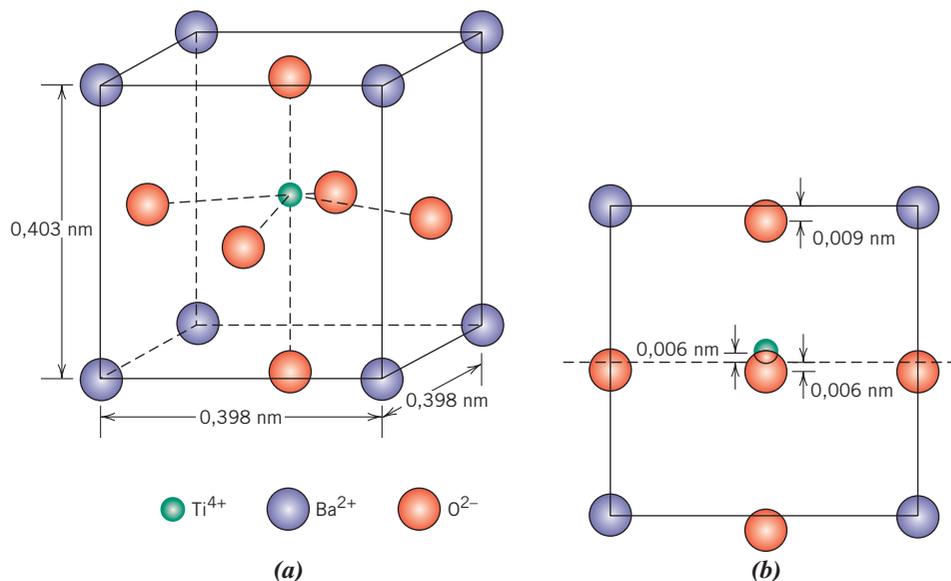
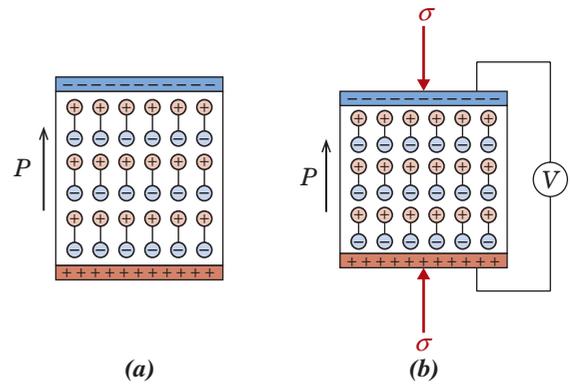


Figura 18.35 Uma célula unitária de titanato de bário (BaTiO_3) (a) em uma projeção isométrica e (b) vista lateral de uma das faces, a qual mostra os deslocamentos dos íons Ti^{4+} e O^{2-} em relação ao centro da face.

Figura 18.36 (a) Dipolos no interior de um material piezoelétrico. (b) Uma voltagem é gerada quando o material é submetido a uma tensão de compressão.

(© 1989 por Addison-Wesley Publishing Company, Inc.)



exibem ferroeletricidade; esses incluem o sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), o di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), o niobato de potássio (KNbO_3) e o zirconato-titanato de chumbo ($\text{Pb}[\text{ZrO}_3, \text{TiO}_3]$). Os materiais ferroelétricos possuem constantes dielétricas extremamente elevadas sob frequências relativamente baixas do campo aplicado; por exemplo, à temperatura ambiente, ϵ_r para o titanato de bário pode ser tão elevado quanto 5.000. Consequentemente, os capacitores feitos a partir desses materiais podem ser significativamente menores do que os capacitores feitos a partir de outros materiais dielétricos.

18.25 PIEZOELETRICIDADE

Um fenômeno não usual exibido por alguns poucos materiais cerâmicos (assim como alguns polímeros) é a *piezoelectricidade*, ou, literalmente, a eletricidade pela pressão. A polarização elétrica (isto é, um campo elétrico ou voltagem) é induzida no cristal piezoelétrico como resultado de uma deformação mecânica (alteração dimensional) produzida pela aplicação de uma força externa (Figura 18.36). A inversão do sinal da força (por exemplo, de tração para compressão) inverte a direção do campo. O efeito piezoelétrico inverso também é exibido por esse grupo de materiais, isto é, uma deformação mecânica resulta da imposição de um campo elétrico.

piezoelétrico

Os materiais **piezoelétricos** podem ser usados como transdutores entre as energias elétrica e mecânica. Uma das primeiras utilizações das cerâmicas piezoelétricas foi em sistemas de sonares, em que objetos submersos (por exemplo, submarinos) são detectados e suas posições são determinadas usando um sistema de emissão e recepção ultrassônico. Um cristal piezoelétrico é feito oscilar por meio de um sinal elétrico, que produz vibrações mecânicas de alta frequência que são transmitidas pela água. Ao encontrar um objeto, os sinais são refletidos, e outro material piezoelétrico recebe essa energia vibracional refletida, que ele então converte novamente em um sinal elétrico. A distância entre a fonte ultrassônica e o corpo refletor é determinada a partir do tempo que passa entre os eventos de envio e de recepção.

Mais recentemente, o uso de dispositivos piezoelétricos cresceu drasticamente como consequência do aumento na automatização e da atração por parte dos consumidores em relação a aparelhos sofisticados modernos. Os dispositivos piezoelétricos estão sendo usados em muitas das aplicações atuais, incluindo nas indústrias: automotiva — balanceamento de rodas, alarmes de cinto de segurança, indicadores de desgaste da banda de rolamento de pneus, portas sem chave e sensores de *air-bag*; computadores/eletrônica — microfones, alto-falantes, microatuadores para discos rígidos e transformadores de *notebooks*; comercial/de consumo — cabeçotes de impressoras jato de tinta, medidores de deformação, soldadores ultrassônicos e detectores de fumaça; médica — bombas de insulina, terapia ultrassônica e dispositivos ultrassônicos para remoção de catarata.

Os materiais piezoelétricos cerâmicos incluem os titanatos de bário e chumbo (BaTiO_3 e PbTiO_3), o zirconato de chumbo (PbZrO_3), o zirconato-titanato de chumbo (PZT) [$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$], e o niobato de potássio (KNbO_3). Essa propriedade é característica de materiais que apresentam estruturas cristalinas complexas e com baixo grau de simetria. O comportamento piezoelétrico de uma amostra policristalina pode ser aprimorado pelo aquecimento acima da sua temperatura de Curie seguido pelo seu resfriamento até a temperatura ambiente sob um forte campo elétrico.

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Cabeçotes de Cerâmica Piezoelétrica para Impressoras Jato de Tinta

Os materiais piezoelétricos são usados em um tipo de cabeçote de impressora jato de tinta que possui componentes e um modo de operação que estão representados nos diagramas esquemáticos nas Figuras 18.37a a 18.37c. Um componente do cabeçote é um disco flexível com duas camadas que consiste em uma cerâmica piezoelétrica (região laranja) ligada a um material deformável não piezoelétrico (região verde); a tinta líquida e o seu reservatório estão representados pelas áreas em azul nesses diagramas. As pequenas setas horizontais dentro do material piezoelétrico apontam a direção do momento de dipolo permanente.

A operação do cabeçote da impressora (isto é, a ejeção de gotículas de tinta através do bocal) é o resultado do efeito piezoelétrico inverso, isto é, o disco com duas

camadas é forçado a flexionar para trás e para a frente pela expansão e contração da camada piezoelétrica em resposta a mudanças na polarização de uma voltagem que está sendo aplicada. Por exemplo, a Figura 18.37a mostra como a imposição de uma voltagem com polarização direta faz com que o disco com duas camadas flexione de maneira tal que a tinta seja puxada (sucionada) do reservatório para o interior da câmara do bocal. A inversão da polarização da voltagem força o disco com duas camadas a flexionar na direção oposta, em direção ao bocal, de forma a ejetar uma gota de tinta (Figura 18.37b). Finalmente, a remoção da voltagem faz com que o disco retorne à sua configuração não flexionada (Figura 18.37c) em preparação para outra sequência de ejeção.

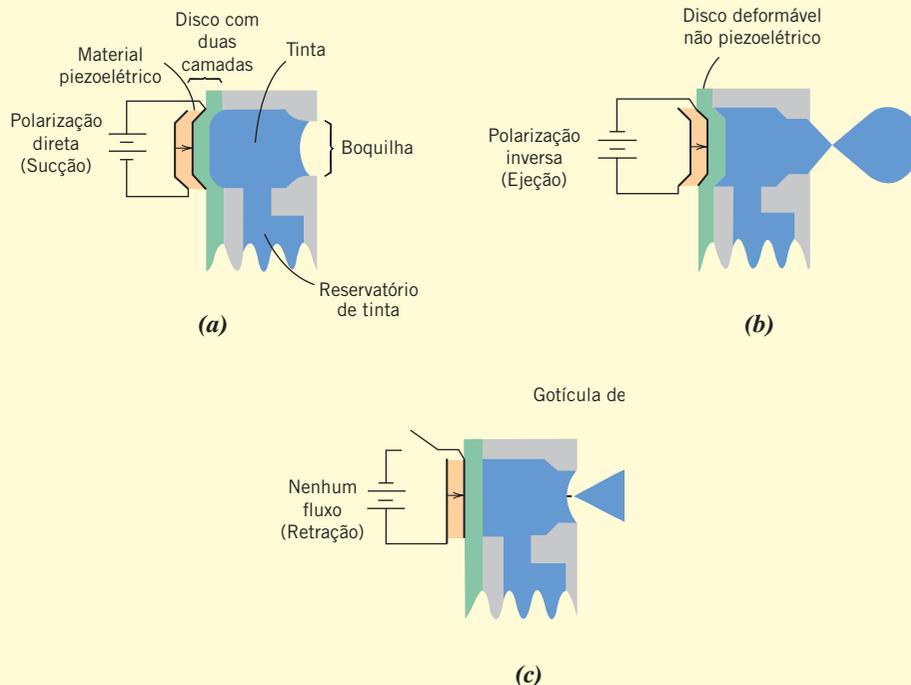


Figura 18.37 Sequência de operação de um cabeçote de impressora jato de tinta com cerâmica piezoelétrica (diagrama esquemático). (a) A imposição de uma voltagem com polarização direta succiona tinta para o interior da câmara do bocal, na medida em que o disco com duas camadas se flexiona em uma direção. (b) Ejeção de uma gota de tinta pela inversão da polarização da voltagem, que força o disco a flexionar na direção oposta. (c) A remoção da voltagem retrai o disco com duas camadas à sua configuração não dobrada em preparação para a próxima sequência. (Imagens fornecidas sob cortesia da Epson America, Inc.)

RESUMO

- Lei de Ohm**
- A facilidade com que um material é capaz de transmitir uma corrente elétrica é expressa em termos da condutividade elétrica ou do seu inverso, a resistividade elétrica (Equações 18.2 e 18.3).
- Condutividade Elétrica**
- A relação entre a voltagem aplicada, a corrente e a resistência é a Lei de Ohm (Equação 18.1). Uma expressão equivalente, a Equação 18.5, relaciona a densidade de corrente, a condutividade e a intensidade do campo elétrico.
 - Com base em sua condutividade, um material sólido pode ser classificado como metal, semicondutor, ou isolante.
- Condução Eletrônica e Iônica**
- Para a maioria dos materiais, uma corrente elétrica resulta do movimento de elétrons livres, os quais são acelerados em resposta à aplicação de um campo elétrico.
 - Nos materiais iônicos também pode haver um movimento resultante de íons, o que também contribui para o processo de condução.
- Estruturas das Bandas de Energia nos Sólidos**
- O número de elétrons livres depende da estrutura da banda de energia eletrônica do material.
 - Uma banda eletrônica é uma série de estados eletrônicos com espaçamentos próximos uns dos outros em termos de energia, e pode existir uma dessas bandas para cada subcamada eletrônica encontrada no átomo isolado.
 - A *estrutura da banda de energia eletrônica* se refere à maneira pela qual as bandas mais externas estão arrançadas umas em relação às outras e então são preenchidas com elétrons.
 - Para os metais, dois tipos de estrutura de banda são possíveis (Figuras 18.4a e 18.4b) — estados eletrônicos vazios estão adjacentes a estados preenchidos.
 - As estruturas das bandas nos semicondutores e isolantes são semelhantes — ambas possuem uma zona proibida de espaçamento entre bandas de energia que, a 0 K, está localizada entre uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia. A magnitude desse espaçamento entre bandas é relativamente grande (> 2 eV) para os isolantes (Figura 18.4c) e relativamente estreita (< 2 eV) para os semicondutores (Figura 18.4d).
 - Um elétron torna-se livre ao ser excitado de um estado preenchido para um estado vazio disponível em um nível de energia mais elevado.
 - Energias relativamente pequenas são necessárias para as excitações eletrônicas nos metais (Figura 18.5), dando origem a um grande número de elétrons livres.
 - Energias maiores são necessárias para as excitações eletrônicas nos semicondutores e isolantes (Figura 18.6), o que é responsável pelas concentrações menores de elétrons livres e pelos menores valores de condutividade.
- Mobilidade Eletrônica**
- Os elétrons livres movidos por um campo elétrico são espalhados pelas imperfeições da rede cristalina. A magnitude da mobilidade eletrônica é um indicativo da frequência desses eventos de espalhamento.
 - Em muitos materiais, a condutividade elétrica é proporcional ao produto da concentração de elétrons e da mobilidade (de acordo com a Equação 18.8).
- Resistividade Elétrica dos Metais**
- Nos materiais metálicos, a resistividade elétrica aumenta com a temperatura, com o teor de impurezas e com a deformação plástica. A contribuição de cada um desses fatores para a resistividade total é aditiva — de acordo com a regra de Matthiessen, Equação 18.9.
 - As contribuições em razão da temperatura e das impurezas (tanto para soluções sólidas quanto para ligas bifásicas) são descritas pelas Equações 18.10, 18.11 e 18.12.
- Semicondução Intrínseca**
- Os semicondutores podem ser elementos (Si e Ge) ou compostos com ligações covalentes.
 - Nesses materiais, além dos elétrons livres, os buracos (elétrons ausentes na banda de valência) também podem participar no processo de condução (Figura 18.11).
- Semicondução Extrínseca**
- Os semicondutores são classificados como intrínsecos ou extrínsecos.
 - No comportamento intrínseco, as propriedades elétricas são inerentes ao material puro e as concentrações de elétrons e de buracos são iguais. A condutividade elétrica pode ser calculada usando a Equação 18.13 (ou a Equação 18.15).
 - Nos semicondutores extrínsecos, o comportamento elétrico é ditado pelas impurezas. Os semicondutores extrínsecos podem ser do tipo *n* ou do tipo *p*, dependendo de se os elétrons ou os buracos, respectivamente, são os portadores de carga predominantes.
 - Impurezas doadoras introduzem um excesso de elétrons (Figuras 18.12 e 18.13); as impurezas receptoras introduzem um excesso de buracos (Figuras 18.14 e 18.15).

- A condutividade elétrica em um semicondutor do tipo n pode ser calculada usando a Equação 18.16; para um semicondutor do tipo p , a Equação 18.17 é empregada.
- Dependência da Concentração de Portadores em Relação à Temperatura**
- Com o aumento da temperatura, a concentração de portadores intrínsecos aumenta drasticamente (Figura 18.16).
 - Nos semicondutores extrínsecos, em um gráfico da concentração de portadores majoritários em função da temperatura, a concentração de portadores é independente da temperatura na *região extrínseca* (Figura 18.17). A magnitude da concentração de portadores nessa região é aproximadamente igual ao nível de impurezas.
- Fatores que Afetam a Mobilidade dos Portadores**
- Nos semicondutores extrínsecos, a mobilidade dos elétrons e buracos (1) diminui com o aumento do teor de impurezas (Figura 18.18) e (2) em geral diminui com o aumento da temperatura (Figuras 18.19a e 18.19b).
- O Efeito Hall**
- Considerando-se um experimento para o efeito Hall, é possível determinar o tipo do portador de carga (isto é, elétrons ou buracos), assim como a concentração e a mobilidade do portador.
- Dispositivos Semicondutores**
- Inúmeros dispositivos semicondutores empregam a característica elétrica especial desses materiais de executar funções eletrônicas específicas.
 - A junção retificadora $p-n$ (Figura 18.21) é usada para transformar a corrente alternada em corrente contínua.
 - Outro tipo de dispositivo semicondutor é o transistor, que pode ser empregado para a amplificação de sinais elétricos, assim como para dispositivos interruptores em circuitos de computadores. São possíveis os transistores de junção e os MOSFETs (Figuras 18.24, 18.25 e 18.26).
- Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e em Polímeros**
- A maioria das cerâmicas iônicas e dos polímeros é isolante à temperatura ambiente. As condutividades elétricas variam entre aproximadamente 10^{-9} e $10^{-18} (\Omega \cdot m)^{-1}$; para fins de comparação, para a maioria dos metais, σ é da ordem de $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$.
- Comportamento Dielétrico**
- Diz-se que um *dipolo* existe quando há uma separação espacial entre as entidades carregadas positiva e negativamente em um nível atômico ou molecular.
 - *Polarização* é o alinhamento dos dipolos elétricos com um campo elétrico.
- Capacitância**
- *Materiais dielétricos* são isolantes elétricos que podem ser polarizados quando um campo elétrico está presente.
 - Esse fenômeno de polarização é responsável pela habilidade dos dielétricos em aumentar a capacidade de armazenamento de cargas dos capacitores.
 - A capacitância é dependente da voltagem aplicada e da quantidade de carga armazenada, de acordo com a Equação 18.24.
 - A eficiência do armazenamento de cargas de um capacitor é expressa em termos de uma constante dielétrica ou permissividade relativa (Equação 18.27).
 - Para um capacitor de placas paralelas, a capacitância é uma função da permissividade do material que está entre as placas, assim como da área das placas e da distância de separação entre as placas, de acordo com a Equação 18.26.
 - O deslocamento dielétrico em um meio dielétrico depende do campo elétrico aplicado e da polarização induzida de acordo com a Equação 18.31.
 - Para alguns materiais dielétricos, a polarização induzida pela aplicação de um campo elétrico é descrita pela Equação 18.32.
- Vetores de Campo e Polarização**
- Tipos de Polarização**
- Os possíveis tipos de polarização incluem a eletrônica (Figura 18.32a), a iônica (Figura 18.32b) e a de orientação (Figura 18.32c); nem todos os tipos de polarização precisam estar presentes em um dielétrico específico.
 - Para campos elétricos alternados, se um tipo de polarização específico contribui ou não para a polarização total e a constante dielétrica depende da frequência; cada mecanismo de polarização deixa de funcionar quando a frequência do campo aplicado excede sua frequência de relaxação (Figura 18.34).
- Dependência da Constante Dielétrica em Relação à Frequência**
- Outras Características Elétricas dos Materiais**
- Os materiais ferroelétricos exibem polarização espontânea, ou seja, eles ficam polarizados na ausência de um campo elétrico.
 - Um campo elétrico é gerado quando tensões mecânicas são aplicadas a um material piezoelétrico.

Resumo das Equações

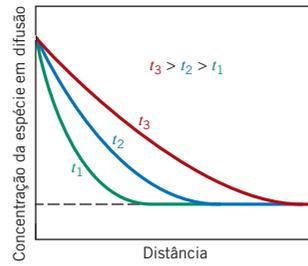
Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
18.1	$V = IR$	Voltagem (Lei de Ohm)	667
18.2	$\rho = \frac{RA}{l}$	Resistividade elétrica	668
18.4	$\sigma = \frac{1}{\rho}$	Condutividade elétrica	668
18.5	$J = \sigma \mathcal{E}$	Densidade de corrente	668
18.6	$\mathcal{E} = \frac{V}{l}$	Intensidade do campo elétrico	668
18.8, 18.16	$\sigma = n e \mu_e$	Condutividade elétrica (metal); condutividade para um semicondutor extrínseco do tipo n	674, 683
18.9	$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$	Para os metais, a resistividade total (regra de Matthiessen)	675
18.10	$\rho_t = \rho_0 + aT$	Contribuição da resistividade térmica	675
18.11	$\rho_i = Ac_i(1 - c_i)$	Contribuição da resistividade em razão das impurezas — liga monofásica	675
18.12	$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta$	Contribuição da resistividade em razão das impurezas — liga bifásica	676
18.13	$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_b$	Condutividade para um semicondutor intrínseco	681
18.15	$= n_i e (\mu_e + \mu_b)$		
18.17	$\sigma \cong p e \mu_b$	Condutividade para um semicondutor extrínseco do tipo p	684
18.24	$C = \frac{Q}{V}$	Capacitância	699
18.25	$C = \epsilon_0 \frac{A}{l}$	Capacitância para um capacitor de placas paralelas no vácuo	700
18.26	$C = \epsilon \frac{A}{l}$	Capacitância para um capacitor de placas paralelas com um meio dielétrico entre as placas	700
18.27	$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	Constante dielétrica	700
18.29	$D_0 = \epsilon_0 \mathcal{E}$	Deslocamento dielétrico no vácuo	701
18.30	$D = \epsilon \mathcal{E}$	Deslocamento dielétrico em um material dielétrico	702
18.31	$D = \epsilon_0 \mathcal{E} + P$	Deslocamento dielétrico	702
18.32	$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathcal{E}$	Polarização	703

Lista de Símbolos

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
A	Área da placa para um capacitor de placas paralelas; constante independente da concentração
a	Constante independente da temperatura
c_i	Concentração em termos da fração atômica
$ e $	Magnitude absoluta da carga de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
I	Corrente elétrica
l	Distância entre pontos de contato que são usados para medir a voltagem (Figura 18.1); distância de separação entre placas para um capacitor de placas paralelas (Figura 18.28a)
n	Número de elétrons livres por unidade de volume
n_i	Concentração de portadores intrínsecos
p	Número de buracos por unidade de volume
Q	Quantidade de carga armazenada em uma placa de capacitor
R	Resistência
T	Temperatura
V_α, V_β	Frações volumétricas das fases α e β
ϵ	Permissividade de um material dielétrico
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
μ_e, μ_b	Mobilidades do elétron, buraco
ρ_α, ρ_β	Resistividades elétricas das fases α e β
ρ_0	Constante independente da concentração

Resumo de Processamento/Estrutura/Propriedades/Desempenho

Em relação ao processamento, discutimos no Capítulo 5 os princípios da difusão na medida em que estes eram aplicáveis aos semicondutores (especificamente o silício). Em alguns casos, a dopagem com átomos de impurezas (que torna o semicondutor extrínseco) é conseguida por difusão. O seguinte mapa de conceitos ilustra essas relações:



Semicondutores de Silício (Processamento)

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Difusão em regime não estacionário (Capítulo 5)

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

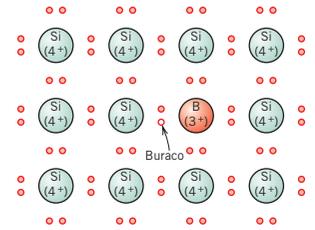
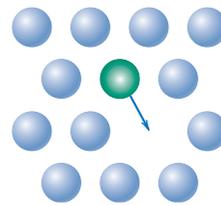
Especificação da composição (Capítulo 4)

Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (Capítulo 5)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

Difusão em semicondutores (Capítulo 5)

Dopagem de semicondutores (Capítulo 18)

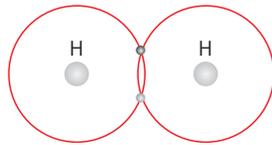


Um dos elementos estruturais importantes dos semicondutores é a estrutura da banda eletrônica. Discutimos esse conceito, assim como as estruturas das bandas, tanto para materiais intrínsecos quanto para materiais extrínsecos. A estrutura da banda, em certo grau, é causada pela ligação interatômica covalente (ou predominantemente covalente), a qual, por sua vez, é uma consequência da configuração eletrônica do semiconductor (Capítulo 2). Essas relações estão destacadas no seguinte mapa de conceitos:

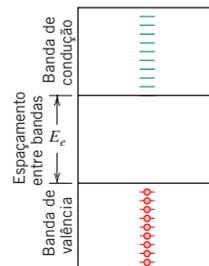
Semicondutores de Silício (Estrutura)

Configuração eletrônica: Si (Capítulo 2)
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

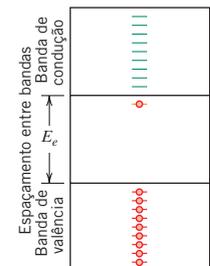
Ligação interatômica covalente (Capítulo 2)



Estrutura da banda eletrônica intrínseca (espaçamento entre bandas estreito) (Capítulo 18)

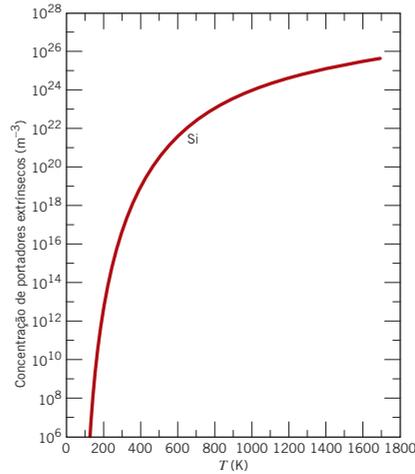


Estrutura da banda eletrônica extrínseca (níveis doador/receptor) (Capítulo 18)



Para a semicondução intrínseca e para a semicondução extrínseca, a condutividade elétrica é uma função tanto da concentração de portadores quanto da mobilidade dos portadores (elétrons e/ou buracos). A concentração de portadores e a mobilidade dependem da temperatura e do teor de impurezas. Observamos essas relações no seguinte mapa de conceitos:

Semicondutores de Silício (Propriedades)

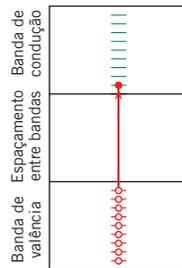


Dependência da temperatura, concentração de portadores (Capítulo 18)

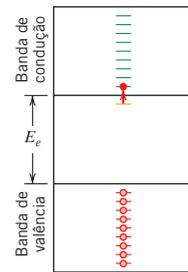
Condutividade elétrica (definições) (Capítulo 18)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{Il}{VA}$$

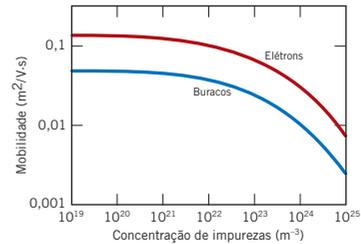
Semicondução intrínseca (Capítulo 18)



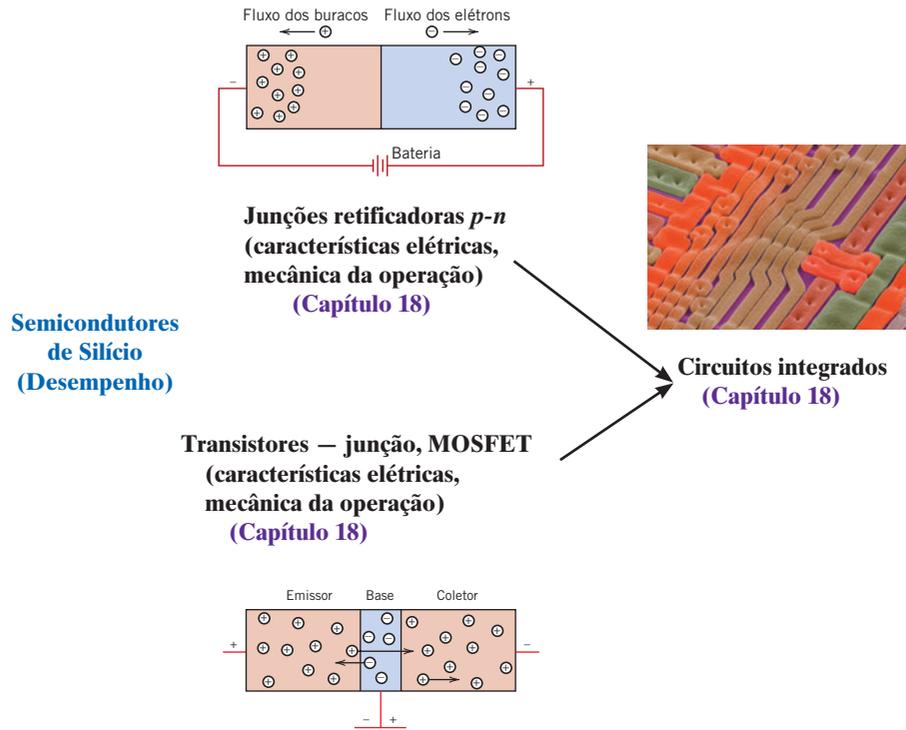
Semicondução extrínseca (Capítulo 18)



Mobilidades dos elétrons/buracos, fatores que afetam (Capítulo 18)



Um emprego comum para os materiais semicondutores é em componentes de circuitos integrados. Em nossa discussão das junções retificadoras e dos transistores (dois desses componentes), detalhamos as características elétricas e a mecânica de sua operação, conforme o seguinte mapa de conceitos:



Isso conclui nossos comentários a respeito do processamento/estrutura/ propriedades/desempenho dos semicondutores de silício. Em sua maior parte, os componentes individuais encontrados nas inter-relações anteriores são de natureza conceitual — ou seja, representam os aspectos científicos (em contraste aos aspectos de engenharia) dos materiais. Um diagrama das relações de processamento/estrutura/propriedades/desempenho para esses materiais, tomado da perspectiva da engenharia de materiais, está apresentado na Figura 18.38.



Figura 18.38 Diagrama esquemático que resume os elementos de processamento, estrutura, propriedades e desempenho para os semicondutores de silício, incluindo componentes da engenharia de materiais.

Termos e Conceitos Importantes

banda de condução	elétron livre	polarização
banda de energia eletrônica	energia de Fermi	polarização direta
banda de valência	espaçamento entre bandas de energia	polarização eletrônica
buraco	estado doador (nível)	polarização de orientação
capacitância	estado receptor (nível)	polarização inversa
circuito integrado	ferroelétrico	polarização iônica
condução iônica	frequência de relaxação	regra de Matthiessen
condutividade elétrica	isolante	resistência dielétrica
constante dielétrica	junção retificadora	resistividade elétrica
deslocamento dielétrico	lei de Ohm	semicondutor
dielétrico	metal	semicondutor extrínseco
diodo	mobilidade	semicondutor intrínseco
dipolo elétrico	MOSFET	transistor de junção
dopagem	permissividade	
efeito Hall	piezoelétrico	

REFERÊNCIAS

- Bube, R. H., *Electrons in Solids*, 3rd edition, Academic Press, San Diego, 1992.
- Hummel, R. E., *Electronic Properties of Materials*, 4th edition, Springer, New York, 2011.
- Irene, E. A., *Electronic Materials Science*, Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- Jiles, D. C., *Introduction to the Electronic Properties of Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
- Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 17 and 18.
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2005. An advanced treatment.
- Livingston, J., *Electronic Properties of Engineering Materials*, Wiley, New York, 1999.
- Pierret, R. F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley, Boston, 1996.
- Rockett, A., *The Materials Science of Semiconductors*, Springer, New York, 2008.
- Solymar, L., and D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, 8th edition, Oxford University Press, New York, 2010.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Lei de Ohm

Condutividade Elétrica

- 18.1 (a)** Calcule a condutividade elétrica de uma amostra cilíndrica de silício com diâmetro de 7,0 mm (0,28 in) e comprimento de 57 mm (2,25 in) através da qual passa uma corrente de 0,25 A na direção axial. Uma voltagem de 24 V é medida entre duas sondas que estão separadas por 45 mm (1,75 in).
- (b)** Calcule a resistência ao longo de toda a extensão de 57 mm (2,25 in) da amostra.
- 18.2** Um fio de alumínio com 10 m de comprimento deve apresentar uma queda de voltagem de menos de 1,0 V quando uma corrente de 5 A passar através dele. Considerando os dados na Tabela 18.1, calcule o diâmetro mínimo do fio.
- 18.3** Um fio de aço-carbono comum com 3 mm de diâmetro deve oferecer uma resistência não superior a 20 Ω . Considerando os dados na Tabela 18.1, calcule o comprimento máximo do fio.
- 18.4** Demonstre que as duas expressões para a Lei de Ohm, Equações 18.1 e 18.5, são equivalentes.
- 18.5 (a)** Usando os dados na Tabela 18.1, calcule a resistência de um fio de alumínio com 5 mm (0,20 in) de diâmetro e 5 m (200 in) de comprimento.
- (b)** Qual seria o fluxo de corrente se a queda de potencial entre as extremidades do fio fosse de 0,04 V?
- (c)** Qual é a densidade da corrente?
- (d)** Qual é a magnitude do campo elétrico através das extremidades do fio?

Condução Eletrônica e Iônica

- 18.6** Qual é a diferença entre condução *eletrônica* e *iônica*?

Estruturas das Bandas de Energia nos Sólidos

- 18.7** Como a estrutura eletrônica de um átomo isolado difere da estrutura de um material sólido?

Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica

- 18.8** Discuta as razões para a diferença entre as condutividades elétricas dos metais, semicondutores e isolantes em termos da estrutura das bandas de energia eletrônica.

Mobilidade Eletrônica

18.9 Explique sucintamente o que significam a *velocidade de arraste* e a *mobilidade* de um elétron livre.

18.10 (a) Calcule a velocidade de arraste dos elétrons no silício à temperatura ambiente e quando a magnitude do campo elétrico é de 500 V/m.

(b) Sob essas circunstâncias, quanto tempo um elétron leva para percorrer uma distância de 25 mm (1 in) no cristal?

18.11 À temperatura ambiente, a condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica para o alumínio são de $3,8 \times 10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$ e $0,0012 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente.

(a) Calcule o número de elétrons livres por metro cúbico para o alumínio à temperatura ambiente.

(b) Qual é o número de elétrons livres por átomo de alumínio? Considere uma massa específica de $2,7 \text{ g/cm}^3$.

18.12 (a) Calcule o número de elétrons livres por metro cúbico para a prata, supondo que existe 1,3 elétron livre por átomo de prata. A condutividade elétrica e a massa específica para a Ag são de $6,8 \times 10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$ e $10,5 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

(b) Então, calcule a mobilidade eletrônica para a Ag.

Resistividade Elétrica dos Metais

18.13 A partir da Figura 18.39, estime o valor de A na Equação 18.11 para o zinco como uma impureza em ligas cobre-zinco.

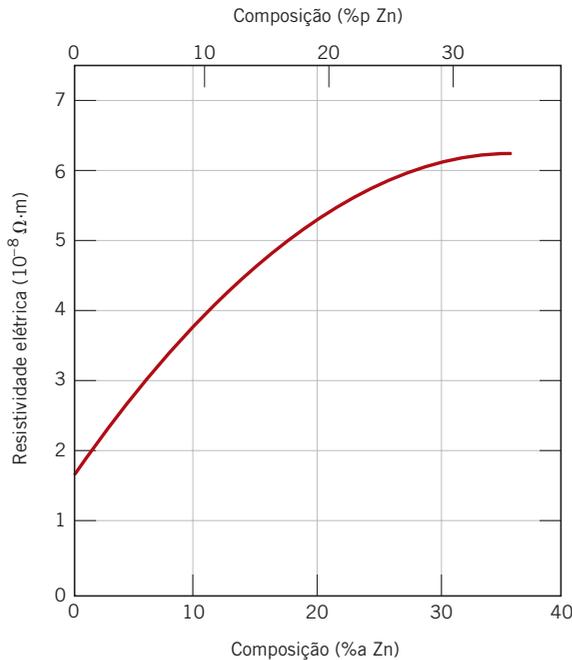


Figura 18.39 Resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para ligas cobre-zinco.

[Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, H. Baker (Editor-gerente), 1979. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

18.14 (a) Considerando os dados na Figura 18.8, determine os valores de ρ_0 e a na Equação 18.10 para o cobre puro. Considere a temperatura T em graus Celsius.

(b) Determine o valor de A na Equação 18.11 para o níquel como uma impureza no cobre, empregando os dados na Figura 18.8.

(c) Usando os resultados dos itens (a) e (b), estime a resistividade elétrica do cobre contendo 2,50 %a Ni a 120°C .

18.15 Determine a condutividade elétrica de uma liga Cu-Ni com limite de resistência à tração de 275 MPa (40.000 psi). Utilize a Figura 7.16.

18.16 Um bronze ao estanho tem composição de 89 %p Cu e 11 %p Sn e, à temperatura ambiente, consiste em duas fases: uma fase α composta por cobre contendo uma quantidade muito pequena de estanho em solução sólida, e uma fase ϵ , que contém aproximadamente 37 %p Sn. Calcule a condutividade dessa liga à temperatura ambiente, de acordo com os seguintes dados:

Fase	Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot \text{m}$)	Massa Específica (g/cm^3)
α	$1,88 \times 10^{-8}$	8,94
ϵ	$5,32 \times 10^{-7}$	8,25

18.17 Um fio metálico cilíndrico com 3 mm (0,12 in) de diâmetro é necessário para conduzir uma corrente de 12 A com uma queda mínima de voltagem de 0,01 V por pé (300 mm) de fio. Quais, entre os metais e ligas listados na Tabela 18.1, são possíveis candidatos?

Semicondução Intrínseca

18.18 (a) Considerando os dados apresentados na Figura 18.16, determine o número de elétrons livres por átomo para o germânio e o silício intrínsecos à temperatura ambiente (298 K). As massas específicas para o Ge e o Si são de $5,32$ e $2,33 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

(b) Então, explique a diferença entre esses valores para o número de elétrons livres por átomo.

18.19 Para os semicondutores intrínsecos, a concentração de portadores intrínsecos n_i depende da temperatura, da seguinte maneira:

$$n_i \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (18.35a)$$

ou, tomando os logaritmos naturais,

$$\ln n_i \propto -\frac{E_g}{2kT} \quad (18.35b)$$

Dessa forma, um gráfico de $\ln n_i$ em função de $1/T$ (K^{-1}) deve ser linear e ter uma inclinação de $-E_g/2k$. Considerando essa informação e os dados apresentados na Figura 18.16, determine a energia do espaçamento entre bandas para o silício e o germânio, e compare esses valores com aqueles fornecidos na Tabela 18.3.

18.20 Explique sucintamente a presença do fator 2 no denominador da Equação 18.35a.

18.21 A condutividade elétrica do PbS à temperatura ambiente é de $25 (\Omega\text{-m})^{-1}$, enquanto as mobilidades dos elétrons e dos buracos são de $0,06$ e $0,02 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. Calcule a concentração de portadores intrínsecos para o PbS à temperatura ambiente.

- 18.22** É possível que compostos semicondutores exibam um comportamento intrínseco? Explique sua resposta.
- 18.23** Para cada um dos seguintes pares de semicondutores, decida qual terá a menor energia de espaçamento entre bandas, E_g , e então cite a razão para sua escolha.
- (a) C (diamante) e Ge
 - (b) AlP e InAs
 - (c) GaAs e ZnSe
 - (d) ZnSe e CdTe
 - (e) CdS e NaCl

Semicondução Extrínseca

- 18.24** Defina os seguintes termos relacionados com os materiais semicondutores: *intrínseco*, *extrínseco*, *composto* e *elementar*. Em seguida, dê um exemplo de cada.
- 18.25** Sabe-se que um semicondutor do tipo *n* apresenta uma concentração de elétrons de $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Se a velocidade de arraste do elétron é de 350 m/s em um campo elétrico de 1000 V/m, calcule a condutividade desse material.
- 18.26** (a) Com suas próprias palavras, explique como as impurezas doadoras nos semicondutores dão origem a elétrons livres em números superiores aos gerados pelas excitações da banda de valência para a banda de condução.
- (b) Explique também como as impurezas receptoras dão origem a buracos em números superiores aos gerados pelas excitações da banda de valência para a banda de condução.
- 18.27** (a) Explique por que nenhum buraco é gerado pela excitação eletrônica que envolve um átomo de impureza doador.
- (b) Explique por que nenhum elétron livre é gerado pela excitação eletrônica que envolve um átomo de impureza receptor.
- 18.28** Preveja se cada um dos seguintes elementos irá atuar como doador ou como receptor quando for adicionado ao material semicondutor indicado. Suponha que os elementos de impureza sejam substitucionais.

<i>Impureza</i>	<i>Semicondutor</i>
N	Si
B	Ge
S	InSb
In	CdS
As	ZnTe

- 18.29** (a) A condutividade elétrica, à temperatura ambiente, de uma amostra de silício é de $500 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Sabe-se que a concentração de buracos é de $2,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Considerando as mobilidades dos elétrons e dos buracos para o silício na Tabela 18.3, calcule a concentração de elétrons.
- (b) Com base no resultado obtido no item (a), a amostra é intrínseca, extrínseca do tipo *n* ou extrínseca do tipo *p*? Por quê?
- 18.30** O germânio, ao qual foram adicionados 10^{24} m^{-3} átomos de As, é um semicondutor extrínseco à temperatura ambiente, e virtualmente todos os átomos de

As podem ser considerados como estando ionizados (isto é, existe um portador de carga para cada átomo de As).

- (a) Esse material é do tipo *n* ou do tipo *p*?
- (b) Calcule a condutividade elétrica desse material, supondo que as mobilidades dos elétrons e dos buracos sejam de 0,1 e 0,05 $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente.
- 18.31** As seguintes características elétricas foram determinadas à temperatura ambiente para o antimônio de gálio (GaSb) tanto intrínseco quanto extrínseco do tipo *p*:

	$\sigma (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	$n (\text{m}^{-3})$	$p (\text{m}^{-3})$
Intrínseco	$8,9 \times 10^4$	$8,7 \times 10^{23}$	$8,7 \times 10^{23}$
Extrínseco (tipo <i>p</i>)	$2,3 \times 10^5$	$7,6 \times 10^{22}$	$1,0 \times 10^{25}$

Calcule as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

Dependência da Concentração de Portadores em Relação à Temperatura

- 18.32** Calcule a condutividade do silício intrínseco a 80°C.
- 18.33** Em temperaturas próximas à temperatura ambiente, a dependência da condutividade em relação à temperatura para o germânio intrínseco foi determinada como

$$\sigma = CT^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (18.36)$$

em que *C* é uma constante independente da temperatura e *T* está em Kelvin. Considerando a Equação 18.36, calcule a condutividade elétrica intrínseca do germânio a 175°C.

- 18.34** Considerando a Equação 18.36 e os resultados do Problema 18.33, determine a temperatura na qual a condutividade elétrica do germânio intrínseco é de $40 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.
- 18.35** Estime a temperatura na qual o GaAs apresenta uma condutividade elétrica de $1,6 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, considerando a dependência de σ em relação à temperatura dada pela Equação 18.36. Os dados apresentados na Tabela 18.3 podem ser úteis.
- 18.36** Compare a dependência em relação à temperatura das condutividades dos metais e dos semicondutores intrínsecos. Explique sucintamente a diferença de comportamento.

Fatores que Afetam a Mobilidade dos Portadores

- 18.37** Calcule a condutividade elétrica à temperatura ambiente para o silício que foi dopado com 10^{23} m^{-3} átomos de arsênio.
- 18.38** Calcule a condutividade elétrica à temperatura ambiente para o silício que foi dopado com $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ átomos de boro.
- 18.39** Estime a condutividade elétrica a 75°C para o silício que foi dopado com 10^{22} m^{-3} átomos de fósforo.
- 18.40** Estime a condutividade elétrica a 135°C para o silício que foi dopado com 10^{24} m^{-3} átomos de alumínio.

Efeito Hall

- 18.41** Sabe-se que um metal hipotético possui uma resistividade elétrica de $3,3 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{m})$. Uma corrente de 25 A é passada através de uma amostra desse metal com 15

mm de espessura. Quando um campo magnético de 0,95 tesla é imposto simultaneamente em uma direção perpendicular à da corrente, uma voltagem de Hall de $-2,4 \times 10^{-7}$ V é medida. Calcule o seguinte:

- (a) A mobilidade dos elétrons nesse metal
- (b) O número de elétrons livres por metro cúbico.

18.42 Sabe-se que uma liga metálica possui valores de condutividade elétrica e de mobilidade dos elétrons de $1,2 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ e $0,0050 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectivamente. Uma corrente de 40 A é passada através de uma amostra dessa liga com 35 mm de espessura. Qual é o campo magnético que precisa ser imposto para gerar uma voltagem de Hall de $-3,5 \times 10^{-7}$ V?

Dispositivos Semicondutores

- 18.43** Descreva sucintamente os movimentos dos elétrons e dos buracos em uma junção *p-n* para as polarizações direta e inversa; em seguida, explique como esses movimentos levam à retificação.
- 18.44** Como é dissipada a energia na reação descrita pela Equação 18.21?
- 18.45** Quais são as duas funções que um transistor pode executar em um circuito eletrônico?
- 18.46** Cite as diferenças de operação e das aplicações dos transistores de junção e dos MOSFETs.

Condução em Materiais Iônicos

18.47 Observamos na Seção 12.5 (Figura 12.20) que no FeO (wustita) os íons de ferro podem existir tanto no estado Fe^{2+} quanto no estado Fe^{3+} . A quantidade de cada um desses tipos de íons depende da temperatura e da pressão ambiente do oxigênio. Além disso, também foi observado que, para manter a eletroneutralidade, uma lacuna de Fe^{2+} é criada para cada dois íons Fe^{3+} formados; conseqüentemente, para refletir a existência dessas lacunas, a fórmula da wustita é representada com frequência como $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, em que *x* é alguma pequena fração, menor que a unidade.

Nesse material $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ não estequiométrico, a condução é eletrônica e, de fato, ele se comporta como um semiconductor do tipo *p*. Ou seja, os íons Fe^{3+} atuam como receptores eletrônicos, e é relativamente fácil excitar um elétron da banda de valência para um estado receptor Fe^{3+} , com a conseqüente formação de um buraco. Determine a condutividade elétrica de uma amostra de wustita que tenha mobilidade dos buracos de $1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ e para a qual o valor de *x* é de 0,040. Considere que os estados receptores estejam saturados (isto é, existe um buraco para cada íon Fe^{3+}). A wustita tem a estrutura cristalina do cloreto de sódio com um comprimento da aresta da célula unitária de 0,437 nm.

18.48 Em temperaturas entre 540°C (813 K) e 727°C (1000 K), a energia de ativação e a constante pré-exponencial para o coeficiente de difusão do Na^+ no NaCl são de 173.000 J/mol e $4,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Calcule a mobilidade para um íon Na^+ a 600°C (873 K).

Capacitância

18.49 Um capacitor de placas paralelas que utiliza um material dielétrico com ϵ_r de 2,2 possui um espaçamento entre placas de 2 mm (0,08 in). Se outro material com

uma constante dielétrica de 3,7 for usado e a capacitância tiver que permanecer inalterada, qual deverá ser o novo espaçamento entre as placas?

18.50 Um capacitor de placas paralelas com dimensões de 38 mm por 65 mm (1 1/2 in por 2 1/2 in) e com uma separação entre as placas de 1,3 mm (0,05 in) deve ter uma capacitância mínima de 70 pF (7×10^{-11} F) quando um potencial CA de 1000 V for aplicado em uma frequência de 1 MHz. Quais, entre os materiais listados na Tabela 18.5, são possíveis candidatos? Por quê?

18.51 Considere um capacitor de placas paralelas que possui uma área de 3225 mm² (5 in²), uma separação entre as placas de 1 mm (0,04 in), e um material que tem uma constante dielétrica de 3,5 posicionado entre as placas.

- (a) Qual é a capacitância desse capacitor?
- (b) Calcule o campo elétrico que deve ser aplicado para que 2×10^{-8} C seja armazenado em cada placa.

18.52 Explique, com suas próprias palavras, o mecanismo pelo qual a capacidade de armazenamento de cargas é aumentada pela inserção de um material dielétrico entre as placas de um capacitor.

Vetores de Campo e Polarização

Tipos de Polarização

18.53 Para o CaO, os raios iônicos dos íons Ca^{2+} e O^{2-} são de 0,100 e 0,140 nm, respectivamente. Se um campo elétrico aplicado externamente produz uma expansão de 5% na rede cristalina, calcule o momento de dipolo para cada par $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$. Considere que esse material esteja completamente não polarizado na ausência de um campo elétrico.

18.54 A polarização *P* de um material dielétrico posicionado entre as placas de um capacitor de placas paralelas deve ser de $4,0 \times 10^{-6} \text{ C/m}^2$.

- (a) Qual deve ser a constante dielétrica se um campo elétrico de 10^5 V/m for aplicado?
- (b) Qual será o deslocamento dielétrico *D*?

18.55 Uma carga de $2,0 \times 10^{-10} \text{ C}$ deve ser armazenada em cada placa de um capacitor de placas paralelas que apresenta uma área de 650 mm² (1,0 in²) e uma separação entre placas de 4,0 mm (0,16 in).

- (a) Qual é a voltagem necessária se um material com constante dielétrica de 3,5 for colocado entre as placas?
- (b) Qual voltagem seria necessária se fosse utilizado o vácuo?
- (c) Quais são as capacitâncias para os itens (a) e (b)?
- (d) Calcule o deslocamento dielétrico para o item (a).
- (e) Calcule a polarização para o item (a).

18.56 (a) Para cada um dos três tipos de polarização, descreva sucintamente o mecanismo pelo qual os dipolos são induzidos e/ou orientados pela ação de um campo elétrico aplicado.

(b) Qual (ou quais) tipo(s) de polarização é(são) possível(is) para o argônio gasoso, LiF sólido, H₂O líquido e Si sólido? Por quê?

18.57 (a) Calcule a magnitude do momento de dipolo associado a cada célula unitária de BaTiO₃, como ilustrado na Figura 18.35.

(b) Calcule a polarização máxima possível para esse material.

Dependência da Constante Dielétrica em Relação à Frequência

18.58 A constante dielétrica para um vidro de cal de soda medida em frequências muito altas (da ordem de 10^{15} Hz) é de aproximadamente 2,3. Que fração da constante dielétrica em frequências relativamente baixas (1 MHz) pode ser atribuída à polarização iônica? Despreze qualquer contribuição da polarização de orientação.

Ferroeletricidade

18.59 Explique sucintamente por que o comportamento ferroelétrico do BaTiO_3 deixa de existir acima da sua temperatura de Curie ferroelétrica.

Problema com Planilha Eletrônica

18.1PE Para um semicondutor intrínseco cuja condutividade elétrica é dependente da temperatura segundo a Equação 18.36, gere uma planilha que permita ao usuário determinar a temperatura na qual a condutividade elétrica é algum valor especificado, dados os valores da constante C e da energia do espaçamento entre bandas E_g .

PROBLEMAS DE PROJETO

Resistividade Elétrica dos Metais

18.P1 Sabe-se que uma liga 90 %p Cu-10 %p Ni possui resistividade elétrica de $1,90 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ à temperatura ambiente (25°C). Calcule a composição de uma liga cobre-níquel que, à temperatura ambiente, possui uma resistividade de $2,5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. A resistividade do cobre puro, à temperatura ambiente, pode ser determinada a partir dos dados na Tabela 18.1; considere que o cobre e o níquel formam uma solução sólida.

18.P2 Usando as informações contidas nas Figuras 18.8 e 18.39, determine a condutividade elétrica a -100°C (-150°F) de uma liga 85 %p Cu-15 %p Zn.

18.P3 É possível fazer uma liga de cobre com níquel que atinja uma resistência mínima de limite de escoamento de 130 MPa (19.000 psi) e que ainda mantenha uma condutividade elétrica de $4,0 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$? Se isso não for possível, diga por quê. Se isso for possível, qual é a concentração de níquel necessária? Veja a Figura 7.16b.

Semicondução Extrínseca

Fatores que Afetam a Mobilidade dos Portadores

18.P4 Especifique um tipo de impureza receptora e sua concentração (em porcentagem e em peso) que produzirá um material à base de silício do tipo n com condutividade elétrica, à temperatura ambiente, de $200 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

18.P5 Um projeto de circuito integrado pede a difusão de boro no silício de pureza muito alta em uma temperatura elevada. É necessário que, a uma distância de $0,2 \mu\text{m}$ da superfície da pastilha de silício, a condutividade elétrica, à temperatura ambiente, seja de $1000 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. A concentração de B na superfície do silício é mantida em um nível constante de $1,0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$; além disso, assume-se que a concentração de B no material à base de silício original seja desprezível e que à temperatura ambiente os átomos de boro estejam saturados. Especifique a temperatura na qual esse tratamento térmico de

difusão deve ser conduzido, se o tempo de tratamento é de 1 hora. O coeficiente de difusão para a difusão do B no Si é uma função da temperatura, de acordo com

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 2,4 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{347.000 \text{ J/mol}}{RT}\right)$$

Dispositivos Semicondutores

18.P6 Um dos procedimentos na produção de circuitos integrados consiste na formação de uma fina camada isolante de SiO_2 sobre a superfície dos *chips* (veja a Figura 18.26). Isso é obtido pela oxidação da superfície do silício, submetendo-o a uma atmosfera oxidante (isto é, oxigênio gasoso ou vapor d'água) em uma temperatura elevada. A taxa de crescimento do filme de óxido é *parabólica* — ou seja, a espessura da camada de óxido (x) é uma função do tempo (t), de acordo com a seguinte equação:

$$x^2 = Bt \quad (18.37)$$

Aqui, o parâmetro B depende tanto da temperatura quanto da atmosfera oxidante.

(a) Para uma atmosfera de O_2 em uma pressão de 1 atm, a dependência de B em relação à temperatura (em unidades de $\mu\text{m}^2/\text{h}$) é a seguinte:

$$B = 800 \exp\left(-\frac{1,24 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (18.38a)$$

em que k é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$) e T está em K. Calcule o tempo necessário para o crescimento de uma camada de óxido (em uma atmosfera de O_2) com 100 nm de espessura a 700°C e a 1000°C .

(b) Em uma atmosfera de H_2O (1 atm de pressão), a expressão para B (novamente em unidades de $\mu\text{m}^2/\text{h}$) é

$$B = 215 \exp\left(-\frac{0,70 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (18.38b)$$

Calcule o tempo necessário para crescer uma camada de óxido com 100 nm de espessura (em uma atmosfera de H_2O) a 700°C e a 1000°C , e compare esse tempo com o tempo calculado no item (a).

18.P7 O material semicondutor básico usado em virtualmente todos os circuitos integrados modernos é o silício. No entanto, o silício tem algumas limitações e restrições. Escreva uma redação comparando as propriedades e as aplicações (e/ou as aplicações potenciais) do silício e do arseneto de gálio.

Condução em Materiais Iônicos

18.P8 No Problema 18.47, observou-se que o FeO (wustita) pode se comportar como um semicondutor em virtude da transformação de íons Fe^{2+} em Fe^{3+} e a criação de lacunas de Fe^{2+} ; a manutenção da eletroneutralidade requer que para cada dois íons Fe^{3+} seja formada uma lacuna. A existência dessas lacunas fica refletida na fórmula química dessa wustita não estequiométrica, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, em que x é um número pequeno que possui um

valor menor que a unidade. O grau de *não estequiometria* (isto é, o valor de x) pode ser variado por mudanças na temperatura e na pressão parcial de oxigênio. Calcule o valor de x necessário para produzir um material à base de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ com condutividade elétrica do tipo p de $1200 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; suponha que a mobilidade dos buracos seja de $1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, que a estrutura cristalina do FeO seja igual à do cloreto de sódio (com um comprimento da aresta da célula unitária de $0,437 \text{ nm}$) e que os estados receptores estejam saturados.

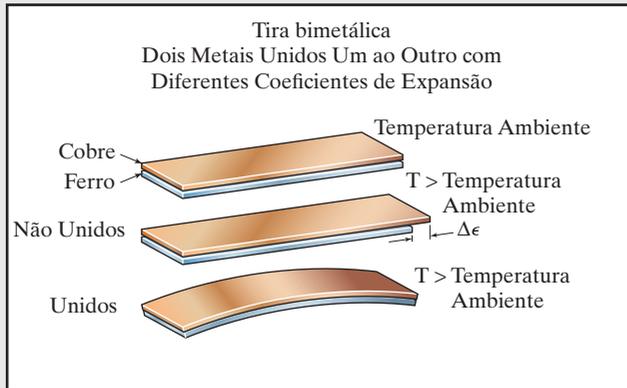
PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

- 18.1FE** Para um metal que possui uma condutividade elétrica de $6,1 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, calcule a resistência de um fio com $4,3 \text{ mm}$ de diâmetro e $8,1 \text{ m}$ de comprimento.
- (A) $3,93 \times 10^{-5} \Omega$
 (B) $2,29 \times 10^{-3} \Omega$
 (C) $9,14 \times 10^{-3} \Omega$
 (D) $1,46 \times 10^{11} \Omega$
- 18.2FE** Qual é o valor/faixa de condutividade elétrica típico(a) para materiais semicondutores?
- (A) $10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 (B) 10^{-20} a $10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 (C) 10^{-6} a $10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 (D) 10^{-20} a $10^{-10} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
- 18.3FE** Sabe-se que uma liga metálica bifásica é composta pelas fases α e β , que possuem frações mássicas de $0,64$ e $0,36$, respectivamente. Usando a resistividade elétrica à temperatura ambiente e os seguintes dados de massa

específica, calcule a resistividade elétrica dessa liga à temperatura ambiente.

Fase	Resistividade ($\Omega \cdot \text{m}$)	Massa específica (g/cm^3)
α	$1,9 \times 10^{-8}$	8,26
β	$5,6 \times 10^{-7}$	8,60

- (A) $2,09 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$
 (B) $2,14 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$
 (C) $3,70 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$
 (D) $5,90 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$
- 18.4FE** Para um semicondutor do tipo n , onde está localizado o nível de Fermi?
- (A) Na banda de valência.
 (B) No espaçamento entre bandas, imediatamente acima do topo da banda de valência.
 (C) No meio do espaçamento entre bandas.
 (D) No espaçamento entre bandas, imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução
- 18.5FE** A condutividade elétrica, à temperatura ambiente, de uma amostra semicondutora é igual a $2,8 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Se a concentração de elétrons é de $2,9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e a mobilidade dos elétrons é de $0,14$ e a mobilidade dos buracos é de $0,023 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, calcule a concentração de buracos.
- (A) $1,24 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
 (B) $7,42 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
 (C) $7,60 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
 (D) $7,78 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$



(a)



(b)

Um tipo de *termostato* – um dispositivo empregado para regular a temperatura – utiliza o fenômeno da *expansão térmica* (o alongamento de um material ao ser aquecido). O coração desse tipo de termostato é uma *tira bimetálica* – tiras de dois metais com diferentes coeficientes de expansão térmica, os quais foram unidos ao longo de seus comprimentos. Uma alteração na temperatura fará com que a tira dobre; com o aquecimento, o metal com o maior coeficiente de expansão alongará mais, produzindo a direção de flexão mostrada na Figura (a). No termostato mostrado na Figura (b), a tira bimetálica consiste em uma bobina ou espiral; essa configuração proporciona uma tira bimetálica relativamente longa, com mais deflexão para uma dada variação de temperatura e maior precisão. O metal que possui o maior coeficiente de expansão está localizado no lado inferior da tira, de modo que, com o aquecimento, a bobina tende a se desenrolar. Preso à extremidade da bobina encontra-se um *interruptor de mercúrio* – um pequeno bulbo de vidro que contém várias gotas de mercúrio [Figura (b)]. Esse interruptor está montado de maneira que, quando a temperatura varia, as deflexões da extremidade da bobina empurram o bulbo em uma direção ou na outra; de maneira correspondente, o bolsão de mercúrio irá se deslocar de uma extremidade à outra do bulbo.



(c)

Quando a temperatura atinge o ponto de controle do termostato, é feito o contato elétrico, conforme o mercúrio se desloca para uma extremidade; isso liga a unidade de aquecimento ou de resfriamento (por exemplo, um forno ou ar-condicionado). A unidade se desliga quando uma temperatura limite é atingida e, conforme o bulbo se inclina na outra direção, o bolsão de mercúrio se desloca para a outra extremidade, e o contato elétrico é desfeito.



(d)

ASSOCIATED PRESS © AP/Wide World Photos

A Figura (d) mostra as consequências de temperaturas anormalmente elevadas em 24 de julho de 1978, próximo a Asbury Park, Nova Jersey: trilhos de trem retorcidos [que causaram o descarrilamento de um vagão de passageiros (no fundo)] como resultado das tensões provocadas por uma expansão térmica imprevista.

© Steven Langerman

© Kameleon007/iStockphoto

POR QUE ESTUDAR *as Propriedades Térmicas dos Materiais?*

Entre os três tipos de materiais principais, as cerâmicas são as mais suscetíveis a *choques térmicos* — fratura frágil originada pelas tensões internas geradas no interior de uma peça cerâmica como o resultado de rápidas mudanças na temperatura (normalmente mediante um resfriamento). O choque térmico é geralmente um evento indesejável, e a suscetibilidade de um material cerâmico a esse fenômeno é uma função de suas propriedades térmicas e mecânicas (coeficiente de expansão

térmica, condutividade térmica, módulo de elasticidade e resistência à fratura). A partir de um conhecimento das relações entre os parâmetros do choque térmico e essas propriedades, é possível (1) em alguns casos, fazer, em alguns casos, as alterações apropriadas nas características térmicas e/ou mecânicas para tornar uma cerâmica mais resistente ao choque térmico; (2) para um material cerâmico específico, estimar a variação máxima de temperatura permissível sem que ocorra fratura.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Definir *capacidade calorífica e calor específico*.
2. Indicar o mecanismo principal pelo qual a energia térmica é assimilada nos materiais sólidos.
3. Determinar o coeficiente de expansão térmica linear, dada a alteração no comprimento que acompanha uma mudança de temperatura específica.
4. Explicar sucintamente o fenômeno da expansão térmica a partir de uma perspectiva atômica, utilizando um gráfico da energia potencial em função da separação interatômica.
5. Definir *condutividade térmica*.
6. Indicar os dois mecanismos principais para a condução de calor nos sólidos e comparar as magnitudes relativas dessas contribuições para os materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

19.1 INTRODUÇÃO

Propriedade térmica refere-se à resposta de um material à aplicação de calor. À medida que um sólido absorve energia na forma de calor, sua temperatura e suas dimensões aumentam. A energia pode ser transportada para regiões mais frias da amostra, caso haja gradientes de temperatura, e, por fim, a amostra pode fundir-se. A capacidade calorífica, a expansão térmica e a condutividade térmica são propriedades que com frequência são críticas para a utilização prática dos sólidos.

19.2 CAPACIDADE CALORÍFICA

capacidade calorífica

Um material sólido, quando aquecido, experimenta um aumento na temperatura; isso significa que alguma energia foi absorvida. A **capacidade calorífica** é uma propriedade indicativa da habilidade de um material em absorver calor de sua vizinhança; ela representa a quantidade de energia necessária para produzir um aumento unitário na temperatura. Em termos matemáticos, a capacidade calorífica C é expressa da seguinte maneira:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (19.1)$$

Definição de *capacidade calorífica* — razão entre a variação de energia (energia ganha ou perdida) e a variação de temperatura resultante

em que dQ é a energia necessária para produzir uma variação dT na temperatura. Normalmente, a capacidade calorífica é especificada por mol do material (isto é, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ ou $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$). O **calor específico** (representado frequentemente por um c minúsculo) é usado algumas vezes. Ele representa a capacidade calorífica por unidade de massa e possui várias unidades ($\text{J/kg} \cdot \text{K}$, $\text{cal/g} \cdot \text{K}$, $\text{Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$).

calor específico

Existem duas maneiras pelas quais essa propriedade pode ser medida de acordo com as condições ambientais que acompanham a transferência de calor. Uma é a capacidade calorífica enquanto se mantém constante o volume da amostra, C_v ; a outra se aplica a uma pressão externa constante, C_p . A magnitude de C_p é sempre maior ou igual à de C_v ; entretanto, essa diferença é muito pequena para a maioria dos materiais sólidos em temperaturas iguais ou abaixo da ambiente.

Capacidade Calorífica Vibracional

Na maioria dos sólidos, a principal maneira de assimilação de energia térmica é por um aumento na energia vibracional dos átomos. Os átomos nos materiais sólidos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas. Em vez de serem independentes umas das outras, as vibrações de átomos adjacentes estão acopladas em virtude de suas ligações atômicas. Essas vibrações estão coordenadas de tal modo que são produzidas ondas que se propagam pela rede, um fenômeno que está representado na Figura 19.1. Essas ondas podem ser consideradas como ondas elásticas ou simplesmente ondas sonoras, com comprimentos de onda pequenos e frequências muito altas, que se propagam pelo cristal na velocidade do som. A energia térmica vibracional para um material consiste em uma série dessas ondas elásticas, com uma faixa de distribuições e frequências. Apenas certos valores de energia são permitidos (a energia é dita estar *quantizada*), e um único *quantum* de energia vibracional é chamado **fônon**. (Um fônon é análogo ao *quantum* de radiação eletromagnética, o *fóton*.) Ocasionalmente, as próprias ondas vibracionais são denominadas *fônons*.

O espalhamento térmico dos elétrons livres durante a condução eletrônica (Seção 18.7) ocorre por meio dessas ondas vibracionais, e essas ondas elásticas também participam no transporte de energia durante a condução térmica (veja a Seção 19.4).

Dependência da Capacidade Calorífica em Relação à Temperatura

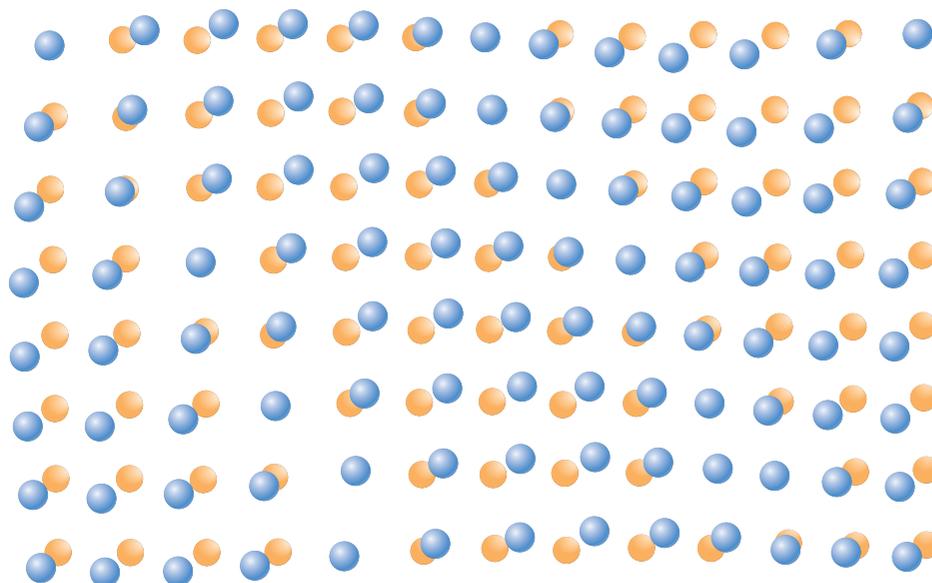
A variação da contribuição vibracional para a capacidade calorífica a volume constante em função da temperatura está mostrada para vários sólidos cristalinos relativamente simples na Figura 19.2. O valor de C_v é zero à temperatura de 0 K, mas aumenta rapidamente com a temperatura; isso corresponde a uma maior habilidade das ondas na rede em elevar suas energias médias com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a relação entre C_v e a temperatura absoluta T é

$$C_v = AT^3 \quad (19.2)$$

em que A é uma constante independente da temperatura. Acima do que é chamado *temperatura de Debye* θ_D , o valor de C_v se estabiliza, tornando-se essencialmente independente da temperatura e assumindo um valor igual a aproximadamente $3R$, em que R é a constante dos gases. Dessa forma,

fônon

Dependência da capacidade calorífica (a volume constante) em relação à temperatura, em baixas temperaturas (próximas a 0 K)



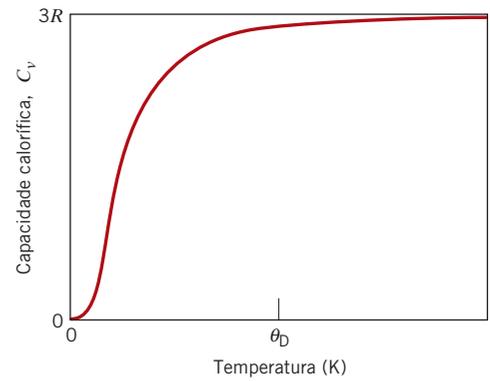
- Posições normais dos átomos na rede cristalina
- Posições deslocadas por causa das vibrações

Figura 19.1

Representação esquemática da geração de ondas na rede de um cristal por meio de vibrações atômicas.

(Adaptada de “The Thermal Properties of Materials”, por J. Ziman. Copyright © 1967 por Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

Figura 19.2 Dependência da capacidade calorífica a volume constante em relação à temperatura; θ_D é a temperatura de Debye.



embora a energia total do material esteja aumentando com a temperatura, a quantidade de energia necessária para produzir uma variação de 1 grau na temperatura é constante. Para muitos materiais sólidos, o valor de θ_D é inferior à temperatura ambiente, e $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ é uma aproximação razoável para o valor de C_v à temperatura ambiente.¹ A Tabela 19.1 apresenta os valores experimentais para alguns materiais; os valores de c_p para vários outros materiais estão relacionados na Tabela B.8 do Apêndice B.

Outras Contribuições para a Capacidade Calorífica

Também existem outros mecanismos de absorção de energia que podem contribuir para a capacidade calorífica total de um sólido. Na maioria dos casos, no entanto, essas contribuições são pequenas quando comparadas à magnitude da contribuição vibracional. Há uma contribuição eletrônica em que os elétrons absorvem energia pelo aumento de sua energia cinética. Entretanto, isso é possível apenas para os elétrons livres — aqueles que foram excitados de estados preenchidos para estados vazios acima da energia de Fermi (Seção 18.6). Nos metais, apenas os elétrons em estados próximos à energia de Fermi são capazes de tais transições, e esses elétrons representam apenas uma fração muito pequena do número total de elétrons. Uma proporção ainda menor dos elétrons experimenta excitação nos materiais isolantes e semicondutores. Dessa forma, essa contribuição eletrônica é, em geral, insignificante, exceto em temperaturas próximas a 0 K.

Além disso, em alguns materiais, outros processos de absorção de energia ocorrem em temperaturas específicas — por exemplo, a transformação aleatória dos *spins* dos elétrons em um material ferromagnético quando este é aquecido acima de sua temperatura de Curie. Um grande pico é produzido na curva para a capacidade calorífica em função da temperatura na temperatura em que ocorre essa transformação.

19.3 EXPANSÃO TÉRMICA

Os materiais sólidos, em sua maioria, se expandem quando são aquecidos e se contraem quando são resfriados. A variação no comprimento em função da temperatura para um material sólido pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l(T_f - T_0) \quad (19.3a)$$

ou

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \quad (19.3b)$$

Para a expansão térmica, a dependência fracional da variação do comprimento do material em relação ao seu coeficiente de expansão térmica linear e à variação na temperatura

¹Para *elementos metálicos sólidos*, $C_v \cong 25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; contudo, esse não é o caso para todos os sólidos. Por exemplo, em uma temperatura maior que a sua θ_D , o valor de C_v para um material cerâmico é de aproximadamente 25 J/mol de íons — por exemplo, a capacidade calorífica “molar”, digamos, do Al_2O_3 , é de aproximadamente $(5) \times (25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 125 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, uma vez que existem cinco íons (dois íons Al^{3+} e três íons O^{2-}) por unidade de Al_2O_3 .

Tabela 19.1 Propriedades Térmicas para uma Variedade de Materiais

Material	c_p (J/kg · K) ^a	α_l [(°C) ⁻¹ × 10 ⁻⁶] ^b	k (W/m · K) ^c	L [Ω · W/(K) ² × 10 ⁻⁸]
<i>Metais</i>				
Alumínio	900	23,6	247	2,20
Cobre	386	17,0	398	2,25
Ouro	128	14,2	315	2,50
Ferro	448	11,8	80	2,71
Níquel	443	13,3	90	2,08
Prata	235	19,7	428	2,13
Tungstênio	138	4,5	178	3,20
Aço 1025	486	12,0	51,9	—
Aço inoxidável 316	502	16,0	15,9	—
Latão (70Cu-30Zn)	375	20,0	120	—
Kovar (54Fe-29Ni-17Co)	460	5,1	17	2,80
Invar (64Fe-36Ni)	500	1,6	10	2,75
SuperInvar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0,72	10	2,68
<i>Cerâmicas</i>				
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	7,6	39	—
Magnésia (MgO)	940	13,5 ^d	37,7	—
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)	790	7,6 ^d	15,0 ^e	—
Sílica fundida (SiO ₂)	740	0,4	1,4	—
Vidro sodo-cálcico	840	9,0	1,7	—
Vidro borossilicato (Pyrex)	850	3,3	1,4	—
<i>Polímeros</i>				
Polietileno (alta densidade)	1850	106–198	0,46–0,50	—
Polipropileno	1925	145–180	0,12	—
Poliestireno	1170	90–150	0,13	—
Politetrafluoroetileno (Teflon)	1050	126–216	0,25	—
Fenol-formaldeído, fenólico	1590–1760	122	0,15	—
Náilon 6,6	1670	144	0,24	—
Poli-isopreno	—	220	0,14	—

^aPara converter em cal/g · K, multiplique por 2,39 × 10⁻⁴; para converter em Btu/lbm · °F, multiplique por 2,39 × 10⁻⁴.

^bPara converter em (°F)⁻¹, multiplique por 0,56.

^cPara converter em cal/s · cm · K, multiplique por 2,39 × 10⁻³; para converter em Btu/ft · h · °F, multiplique por 0,578.

^dValor medido a 100°C.

^eValor médio tomado na faixa de temperaturas entre 0°C e 1000°C.

coeficiente de expansão térmica linear

Para a expansão térmica, a dependência fracional da variação do volume do material em relação ao coeficiente de expansão térmica volumétrico e à variação na temperatura

em que l_0 e l_f representam, respectivamente, os comprimentos inicial e final para uma variação de temperatura de T_0 até T_f . O parâmetro α_l é denominado **coeficiente de expansão térmica linear**; ele é uma propriedade do material que indica o grau pelo qual um material se expande quando é aquecido, e possui como unidade o inverso da temperatura [(°C)⁻¹ ou (°F)⁻¹]. O aquecimento ou o resfriamento afeta todas as dimensões de um corpo, com conseqüente alteração no volume. A variação do volume em função da temperatura pode ser calculada por

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad (19.4)$$

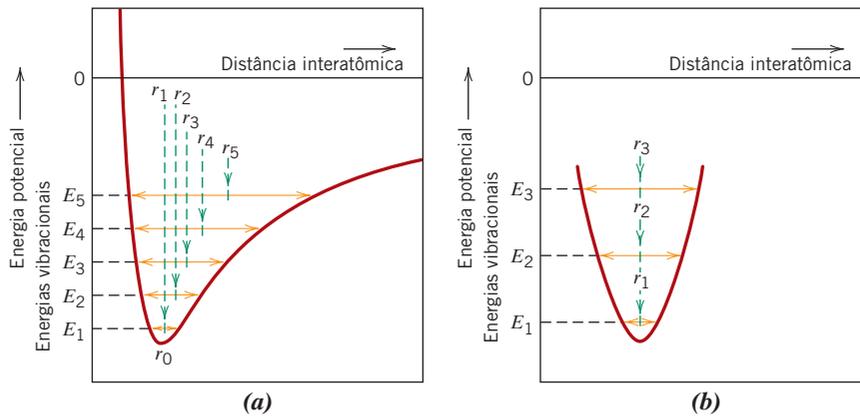


Figura 19.3 (a) Gráfico da energia potencial em função da distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica com a elevação da temperatura. No aquecimento, a separação interatômica aumenta de r_0 para r_1 , para r_2 , e assim por diante. (b) Para uma curva da energia potencial em função da distância interatômica com formato simétrico, não existe nenhum aumento na separação interatômica por causa de uma elevação da temperatura (isto é, $r_1 = r_2 = r_3$).

(Adaptada de R. M. Rose, L. A. Shepard, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

em que ΔV e V_0 são, respectivamente, a variação no volume e o volume original, e α_v simboliza o coeficiente de expansão térmica volumétrico. Em muitos materiais, o valor de α_v é anisotrópico; ou seja, ele depende da direção cristalográfica ao longo da qual é medido. Para os materiais em que a expansão térmica é isotrópica, α_v vale aproximadamente $3\alpha_l$.

A partir de uma perspectiva atômica, a expansão térmica reflete um aumento na distância média entre os átomos. Esse fenômeno pode ser mais bem compreendido consultando-se a curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico para um material sólido, que foi introduzida anteriormente (Figura 2.10b) e que está reproduzida na Figura 19.3a. A curva tem a forma de um poço ou vale de energia potencial, e o espaçamento interatômico de equilíbrio a 0 K, r_0 , corresponde ao ponto mínimo no poço. O aquecimento até temperaturas sucessivamente mais elevadas (T_1 , T_2 , T_3 etc.) aumenta a energia vibracional de E_1 para E_2 , para E_3 , e assim por diante. A amplitude média da vibração de um átomo corresponde à largura do poço em cada temperatura, e a distância interatômica média é representada pela posição intermediária, que aumenta em função da temperatura de r_0 para r_1 , para r_2 , e assim por diante.

A expansão térmica se deve à curvatura assimétrica desse poço de energia potencial e não às maiores amplitudes vibracionais dos átomos com o aumento da temperatura. Se a curva para a energia potencial fosse simétrica (Figura 19.3b), não haveria qualquer variação resultante na separação interatômica e, conseqüentemente, não haveria expansão térmica.

Para cada classe de materiais (metais, cerâmicas e polímeros), quanto maior a energia da ligação atômica, mais profundo e mais estreito será esse poço de energia potencial. Como resultado, o aumento na separação interatômica em função de uma dada elevação na temperatura será menor, produzindo menor valor de α_l . A Tabela 19.1 lista os coeficientes de expansão térmica linear para vários materiais. No que se refere à dependência em relação à temperatura, a magnitude do coeficiente de expansão aumenta com a elevação da temperatura. Os valores na Tabela 19.1 foram tomados à temperatura ambiente, a menos que indicado o contrário. Uma lista mais completa de coeficientes de expansão térmica é dada na Tabela B.6 do Apêndice B.

Metais

Como indicado na Tabela 19.1, os coeficientes de expansão térmica linear para alguns dos metais mais comuns variam entre aproximadamente 5×10^{-6} e 25×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$; esses valores são intermediários em magnitude entre os dos materiais cerâmicos e poliméricos. Como a seção Materiais de Importância (a seguir) explica, foram desenvolvidas várias ligas metálicas de baixa expansão e de expansão controlada, as quais são usadas em aplicações que requerem estabilidade dimensional frente a variações na temperatura.

Cerâmicas

Em muitos materiais cerâmicos são encontradas forças de ligação interatômicas relativamente fortes, o que se reflete em coeficientes de expansão térmica comparativamente baixos; os valores variam em geral entre aproximadamente $0,5 \times 10^{-6}$ e $15 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Para as cerâmicas não cristalinas e também para aquelas com estruturas cristalinas cúbicas, α_l é isotrópico. Nos demais casos, ele é anisotrópico; alguns materiais cerâmicos, ao serem aquecidos, se contraem em algumas direções cristalográficas, enquanto se expandem em outras. Para os vidros inorgânicos, o coeficiente de expansão depende da composição. A sílica fundida (vidro de SiO_2 de alta pureza) possui um coeficiente de expansão pequeno, $0,4 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Isso é explicado por uma baixa densidade de compactação atômica, tal que a expansão interatômica produz alterações dimensionais macroscópicas relativamente pequenas.

Os materiais cerâmicos que devem ser submetidos a mudanças de temperatura devem apresentar coeficientes de expansão térmica relativamente pequenos e isotrópicos. De outra forma, esses materiais frágeis podem sofrer fratura em consequência de variações dimensionais não uniformes; isso é denominado **choque térmico**, como será discutido posteriormente neste capítulo.

choque térmico

Polímeros

Alguns materiais poliméricos apresentam expansões térmicas muito grandes ao serem aquecidos, como indicado por coeficientes que variam desde aproximadamente 50×10^{-6} até $400 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Os maiores valores de α_l são encontrados para os polímeros lineares e com ramificações, pois as ligações intermoleculares secundárias são fracas e há uma quantidade pequena de ligações cruzadas. Com o aumento da quantidade de ligações cruzadas, a magnitude do coeficiente de expansão térmica diminui; os menores coeficientes são encontrados para os polímeros termorrígidos em rede, tais como o fenol-formaldeído, nos quais as ligações são quase inteiramente covalentes.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Invar e Outras Ligas de Baixa Expansão

Em 1896, Charles-Edouard Guillaume, da França, fez uma descoberta interessante e importante que lhe valeu o Prêmio Nobel de Física em 1920: Uma liga ferro-níquel que apresenta coeficiente de expansão térmica muito baixo (próximo a zero) entre a temperatura ambiente e aproximadamente 230°C. Esse material tornou-se o precursor de uma família de ligas metálicas de “baixa expansão” (algumas vezes chamadas de “expansão controlada”). Sua composição é de 64 %p Fe-36 %p Ni, e recebeu o nome comercial de Invar, uma vez que o comprimento de uma amostra desse material é virtualmente invariável com mudanças na temperatura. Seu coeficiente de expansão térmica próximo à temperatura ambiente é de $1,6 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$.

Pode-se supor que essa expansão próxima de zero seja explicada por uma simetria da curva para a energia potencial em função da distância interatômica (Figura 19.3b). Mas esse não é o caso; em vez disso, esse comportamento está relacionado com as características magnéticas do Invar. Tanto o ferro quanto o níquel são materiais ferromagnéticos (Seção 20.4). Um material ferromagnético pode ser levado a formar um ímã permanente e forte; no aquecimento, essa propriedade desaparece em uma temperatura específica, denominada *temperatura de Curie*, que varia de um material ferromagnético para outro (Seção 20.6). Conforme uma amostra de Invar é aquecida, sua tendência em expandir é contrabalançada por um fenômeno de contração que está associado às suas propriedades ferromagnéticas (denominada *magnetostricção*). Acima de sua temperatura de Curie (aproximada-

mente 230°C), o Invar expande-se de maneira normal, e seu coeficiente de expansão térmica assume um valor muito maior.

O tratamento térmico e o processamento do Invar também afetarão suas características de expansão térmica. Os menores valores de α_l são obtidos para amostras temperadas a partir de temperaturas elevadas (próximas a 800°C) e que foram então trabalhadas a frio. O recozimento leva a um aumento no valor de α_l .

Outras ligas de baixa expansão foram desenvolvidas. Uma delas é chamada de Super Invar, pois seu coeficiente de expansão térmica [$0,72 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$] é menor do que o valor para o Invar. Entretanto, é relativamente estreita a faixa de temperaturas ao longo da qual suas características de baixa expansão persistem. Em termos da composição, no Super Invar parte do níquel no Invar é substituída por outro metal ferromagnético, o cobalto; o Super Invar contém 63 %p Fe, 32 %p Ni e 5 %p Co.

Outra dessas ligas, com o nome comercial de Kovar, foi projetada para ter características de expansão próximas às do vidro borossilicato (ou Pyrex); quando unida ao Pyrex e submetida a variações na temperatura, são evitadas tensões térmicas e uma possível fratura nas junções. A composição do Kovar é 54 %p Fe, 29 %p Ni e 17 %p Co.

Essas ligas de baixa expansão são empregadas em aplicações que requerem estabilidade dimensional frente a flutuações na temperatura. São incluídas as seguintes aplicações:

(continua)

- Pêndulos de compensação e rodas de balanço para relógios mecânicos.
- Componentes estruturais em sistemas de medição ópticos e a laser que requerem estabilidades dimensionais da ordem de um comprimento de onda da luz.
- Tiras bimetálicas usadas para atuar como microinterruptores em sistemas de aquecimento de água.
- Máscaras de sombra em tubos de raios catódicos

Cortesia de Montres Breguet SA Switzerland



empregados para telas de monitores e de televisão; maior contraste, melhor brilho e definição mais nítida são possíveis com o emprego de materiais de baixa expansão.

- Vasos e tubulações para o armazenamento e o transporte de gás natural liquefeito.

Um relógio de pulso, mostrando o seu *movimento de precisão* — o mecanismo que mede a passagem do tempo. Dois componentes importantes desse movimento são uma roda de balanço e uma *mola* — a mola espiral posicionada no centro da roda. O tempo é dividido em incrementos iguais pela roda de balanço circular, na medida em que ela oscila para frente e para trás em torno do seu eixo de rotação. A frequência das oscilações da roda de balanço é controlada e mantida constante pela mola.

A precisão de um relógio é influenciada por mudanças na temperatura. Por exemplo, um aumento na temperatura produz um ligeiro aumento no diâmetro da roda de balanço, o que faz com que a roda oscile mais lentamente e que o relógio atrase. As imprecisões podem ser reduzidas com o emprego de uma liga de baixa expansão, como o Invar, para a roda de balanço. A maioria dos relógios de alta precisão atuais, no entanto, utiliza uma liga de baixa expansão à base de berílio-cobre-ferro, que possui o nome comercial de *Glucydur*; suas características antimagnéticas são superiores às do Invar.



Verificação de Conceitos 19.1 (a) Explique por que um anel de latão na tampa de uma jarra de vidro se afrouxará quando o conjunto for aquecido.

(b) Suponha que o anel seja feito de tungstênio, em vez de latão. Qual será o efeito do aquecimento da tampa e da jarra? Por quê?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

19.4 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

condutividade térmica

Dependência do fluxo de calor em relação à condutividade térmica e ao gradiente de temperatura para o transporte de calor em regime estacionário

A *condução térmica* é o fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza a habilidade de um material transferir calor é a **condutividade térmica**. Ela é mais bem definida em termos da expressão

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (19.5)$$

em que q indica o *fluxo de calor*, ou o transporte de calor, por unidade de tempo por unidade de área (a área sendo tomada como aquela perpendicular à direção do fluxo), k é a condutividade térmica, e dT/dx é o *gradiente de temperatura* através do meio de condução.

As unidades para q e k são W/m^2 ($\text{Btu/ft}^2 \cdot \text{h}$) e $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ($\text{Btu/ft} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$), respectivamente. A Equação 19.5 é válida somente para o transporte de calor em regime estacionário — ou seja, para as situações nas quais o fluxo de calor não varia ao longo do tempo. O sinal de negativo na expressão indica que a direção do transporte do calor é da região quente para a região fria, ou seja, no sentido oposto ao gradiente de temperatura.

A Equação 19.5 é semelhante, em forma, à primeira Lei de Fick (Equação 5.2) para a difusão em regime estacionário. Nessas expressões, k é análogo ao coeficiente de difusão D , e o gradiente de temperatura corresponde ao gradiente de concentração, dC/dx .

Mecanismos da Condução de Calor

O calor é transportado nos materiais sólidos tanto por meio das ondas de vibração da rede (fônons) quanto por elétrons livres. Uma condutividade térmica está associada a cada um desses mecanismos, e a condutividade total é a soma das duas contribuições, ou seja,

$$k = k_r + k_e \quad (19.6)$$

em que k_r e k_e representam, respectivamente, as condutividades térmicas devido à vibração da rede e aos elétrons; em geral, uma ou outra é a predominante. A energia térmica associada aos fônons ou às ondas da rede é transportada na direção de seus movimentos. A contribuição de k_r é devida a um movimento resultante dos fônons das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura de um corpo, por meio das quais existe um gradiente de temperatura.

Os elétrons livres ou de condução participam da condução térmica eletrônica. Um ganho de energia cinética é transmitido aos elétrons livres em uma região quente da amostra. Eles migram então para áreas mais frias, onde uma parte dessa energia cinética é transferida para os próprios átomos (na forma de energia de vibração), como consequência de colisões com os fônons ou com outras imperfeições no cristal. A contribuição relativa de k_e para a condutividade térmica total aumenta com o aumento das concentrações de elétrons livres, uma vez que mais elétrons estão disponíveis para participar nesse processo de transferência de calor.

Metais

Nos metais de alta pureza, o mecanismo eletrônico de transporte de calor é muito mais eficiente do que a contribuição dada pelos fônons, pois os elétrons não são tão facilmente espalhados como os fônons e possuem maior velocidade. Além disso, os metais são condutores de calor extremamente bons, pois há um número relativamente grande de elétrons livres que participam na condução térmica. As condutividades térmicas de vários metais comuns estão listadas na Tabela 19.1; os valores variam geralmente entre aproximadamente 20 e 400 W/m · K.

Uma vez que os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica quanto pela condução térmica nos metais puros, os tratamentos teóricos sugerem que as duas condutividades devem estar relacionadas entre si, de acordo com a *Lei de Wiedemann-Franz*:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (19.7)$$

em que σ é a condutividade elétrica, T é a temperatura absoluta e L é uma constante. O valor teórico de L , $2,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{W}/(\text{K})^2$ deve ser independente da temperatura e o mesmo para todos os metais se a energia térmica for transportada inteiramente por elétrons livres. Na Tabela 19.1 estão incluídos os valores experimentais de L para vários metais; observe que a concordância entre esses valores e o teórico é bastante razoável (dentro de um fator de 2).

A formação de ligas metálicas pela adição de impurezas resulta em uma redução na condutividade térmica, pela mesma razão que a condutividade elétrica é diminuída (Seção 18.8); qual seja, os átomos de impurezas, especialmente se estiverem em solução sólida, atuam como centros de espalhamento, reduzindo a eficiência do movimento dos elétrons. Um gráfico da condutividade térmica em função da composição para ligas cobre-zinco (Figura 19.4) mostra esse efeito.

Lei de Wiedemann-Franz — para os metais, a razão entre a condutividade térmica e o produto da condutividade elétrica e a temperatura deve ser uma constante

Verificação de Conceitos 19.2 A condutividade térmica de um aço-carbono comum é maior que a de um aço inoxidável. Por que isso ocorre? *Sugestão:* Você pode consultar a Seção 11.2.

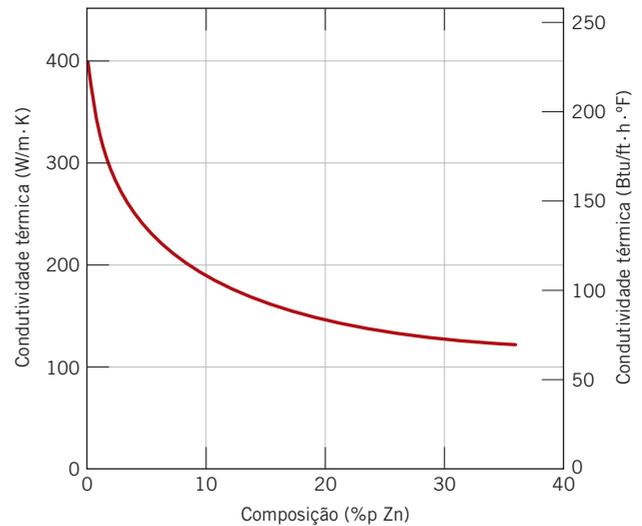
[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Cerâmicas

Os materiais não metálicos são isolantes térmicos, uma vez que não apresentam um grande número de elétrons livres. Dessa forma, os fônons são os principais responsáveis pela condutividade térmica: o valor de k_e é muito menor que o de k_r . Novamente, os fônons não são tão eficientes quanto os elétrons livres no transporte da energia térmica, como resultado do espalhamento muito eficiente dos fônons pelas imperfeições da rede.

Figura 19.4 Condutividade térmica em função da composição para ligas cobre-zinco.

[Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, H. Baker (Editor-gerente), 1979. Reproduzida com permissão de ASM International, Materials Park, OH.]

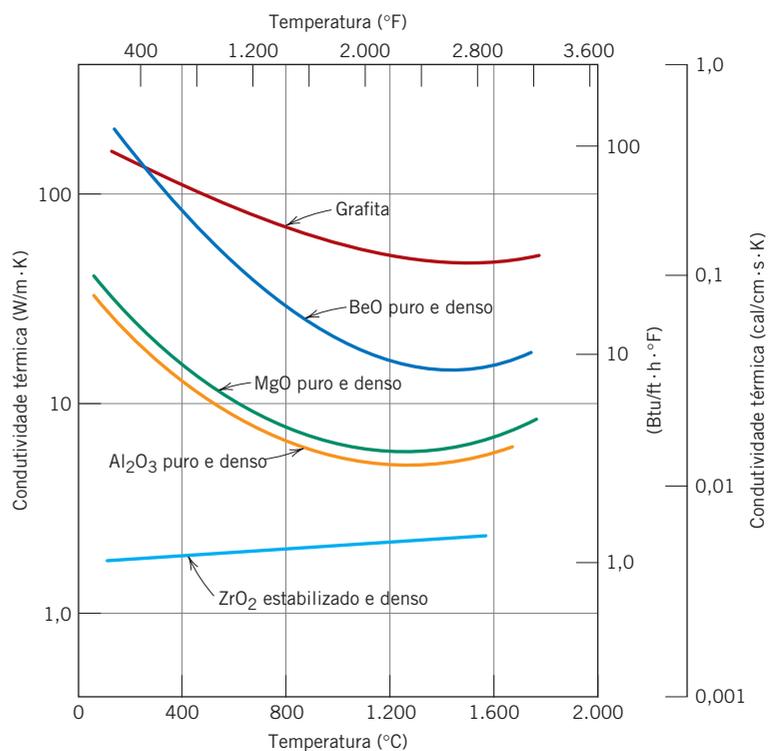


Os valores para a condutividade térmica de diversos materiais cerâmicos estão apresentados na Tabela 19.1; as condutividades térmicas à temperatura ambiente variam entre aproximadamente 2 e 50 W/m · K. O vidro e outras cerâmicas amorfas apresentam condutividades menores que as cerâmicas cristalinas, uma vez que o espalhamento dos fônons é muito mais efetivo quando a estrutura atômica é altamente desordenada e irregular.

O espalhamento das vibrações da rede torna-se mais pronunciado com o aumento da temperatura; assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos normalmente diminui com o aumento da temperatura, pelo menos em temperaturas relativamente baixas (Figura 19.5). Como indica a Figura 19.5, a condutividade começa a aumentar em temperaturas mais elevadas, o que se deve à transferência de calor por radiação: quantidades significativas de calor radiante infravermelho podem ser transportadas por um material cerâmico transparente. A eficiência desse processo aumenta com a temperatura.

Figura 19.5 Dependência da condutividade térmica em relação à temperatura para vários materiais cerâmicos.

(Adaptada de W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



A porosidade nos materiais cerâmicos pode ter influência drástica sobre a condutividade térmica; na maioria das circunstâncias, o aumento no volume dos poros resultará em uma diminuição da condutividade térmica. De fato, muitos materiais cerâmicos usados como isolamento térmico são porosos. A transferência de calor através dos poros é normalmente lenta e ineficiente. Os poros internos, em geral, contêm ar estagnado, que tem uma condutividade térmica extremamente baixa — aproximadamente $0,02 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Além disso, a convecção gasosa no interior dos poros também é comparativamente ineficiente.

Verificação de Conceitos 19.3 A condutividade térmica de uma amostra de cerâmica monocristalina é ligeiramente maior que a de uma amostra policristalina do mesmo material. Por que isso ocorre?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Polímeros

Como pode ser observado na Tabela 19.1, as condutividades térmicas para a maioria dos polímeros são da ordem de $0,3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Para esses materiais, a transferência de energia é realizada por vibração e rotação das moléculas da cadeia. A magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com estrutura altamente cristalina e ordenada terá maior condutividade que o material amorfo equivalente. Isso se deve à vibração coordenada mais efetiva das cadeias moleculares no estado cristalino.

Os polímeros são empregados, com frequência, como isolantes térmicos em razão de suas baixas condutividades térmicas. Como ocorre com as cerâmicas, suas propriedades isolantes podem ser melhoradas ainda mais pela introdução de pequenos poros, os quais são introduzidos, geralmente, por espumação (Seção 15.18). A espuma de poliestireno é usada comumente em copos de bebidas e caixas isolantes.

Verificação de Conceitos 19.4 Dentre um polietileno linear ($\bar{M}_n = 450.000 \text{ g/mol}$) e um polietileno levemente ramificado ($\bar{M}_n = 650.000 \text{ g/mol}$), qual apresenta maior condutividade térmica? Por quê? Sugestão: Você pode consultar a Seção 14.11.

Verificação de Conceitos 19.5 Explique por que, em um dia frio, a maçaneta metálica da porta de um automóvel parece mais fria ao toque que um volante de plástico, apesar de ambos estarem à mesma temperatura.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

19.5 TENSÕES TÉRMICAS

tensão térmica

Tensões térmicas são tensões induzidas em um corpo como resultado de variações na temperatura. É importante uma compreensão das origens e da natureza das tensões térmicas, pois elas podem levar à fratura ou a uma deformação plástica indesejável.

Tensões Resultantes da Restrição a Expansão e Contração Térmica

Em primeiro lugar, vamos considerar uma barra sólida homogênea e isotrópica que é aquecida ou resfriada de maneira uniforme; ou seja, não são impostos gradientes de temperatura. Na expansão ou contração livre, a barra estará isenta de tensões. Se, no entanto, o movimento axial da barra for restringido por suportes rígidos nas extremidades, serão introduzidas tensões térmicas. A magnitude da tensão σ que resulta de uma variação na temperatura de T_0 para T_f é de

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \quad (19.8)$$

Dependência da tensão térmica em relação ao módulo de elasticidade, ao coeficiente de expansão térmica linear e à variação da temperatura

em que E é o módulo de elasticidade e α_l é o coeficiente de expansão térmica linear. No aquecimento ($T_f > T_0$), a tensão é compressiva ($\sigma < 0$), uma vez que a expansão da barra foi restringida. Se a barra for resfriada ($T_f < T_0$), uma tensão de tração será imposta ($\sigma > 0$). Além disso, a tensão na Equação 19.8 é a mesma que seria necessária para comprimir (ou alongar) elasticamente a barra de volta ao seu comprimento original após ter sido permitido que ela alongasse (ou contraísse) livremente por causa de uma variação na temperatura $T_0 - T_f$.

PROBLEMA-EXEMPLO 19.1

Tensão Térmica Criada por Aquecimento

Uma barra de latão deve ser usada em uma aplicação que requer que suas extremidades sejam mantidas rígidas. Se à temperatura ambiente [20°C (68°F)] a barra está livre de tensões, qual é a temperatura máxima a que essa barra pode ser aquecida sem que uma tensão de compressão de 172 MPa (25.000 psi) seja excedida? Suponha um módulo de elasticidade de 100 GPa ($14,6 \times 10^6$ psi) para o latão.

Solução

Use a Equação 19.8 para resolver esse problema, no qual a tensão de 172 MPa é tomada como negativa. Além disso, a temperatura inicial T_0 é de 20°C, e a magnitude do coeficiente de expansão térmica linear obtido a partir da Tabela 19.1 é de $20,0 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Dessa forma, resolvendo a equação para a temperatura final T_f , temos

$$\begin{aligned} T_f &= T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha_l} \\ &= 20^\circ\text{C} - \frac{-172 \text{ MPa}}{(100 \times 10^3 \text{ MPa})[20 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}]} \\ &= 20^\circ\text{C} + 86^\circ\text{C} = 106^\circ\text{C} \quad (223^\circ\text{F}) \end{aligned}$$

Tensões Resultantes de Gradientes de Temperatura

Quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição interna de temperaturas dependerá do seu tamanho e da sua forma, da condutividade térmica do material e da taxa de variação da temperatura. Tensões térmicas podem ser geradas como um resultado de gradientes de temperatura ao longo de um corpo. Esses gradientes são causados, com frequência, por um aquecimento ou resfriamento rápido, em que a parte exterior varia de temperatura mais rapidamente que a parte interior; variações diferenciais nas dimensões restringem a expansão ou a contração livre de elementos de volume adjacentes no interior da peça. Por exemplo, em um aquecimento, o exterior de uma amostra está mais quente e, portanto, se expande mais do que as regiões internas. Dessa forma, são induzidas tensões de compressão na superfície, as quais são equilibradas por tensões de tração internas. As condições de tensão nas regiões interna e externa se invertem em um resfriamento rápido, de modo que a superfície é colocada em um estado de tração.

Choque Térmico de Materiais Frágeis

Para os polímeros e metais dúcteis, o alívio das tensões termicamente induzidas pode ocorrer por deformação plástica. No entanto, a falta de ductilidade da maioria das cerâmicas aumenta a possibilidade de fratura frágil por causa dessas tensões. O resfriamento rápido de um corpo frágil apresenta maior probabilidade de causar choque térmico que o aquecimento, uma vez que as tensões superficiais induzidas são de tração. A formação e a propagação de trincas a partir de defeitos na superfície são mais prováveis quando é imposta uma tensão de tração (Seção 12.8).

A capacidade de um material resistir a esse tipo de falha é denominada *resistência ao choque térmico*. Para um corpo cerâmico que é resfriado rapidamente, a resistência ao choque térmico depende não apenas da magnitude da variação da temperatura, mas também das propriedades mecânicas e térmicas do material. A resistência ao choque térmico é maior para as cerâmicas que apresentam elevadas resistências à fratura σ_f e altas condutividades térmicas, assim como baixos módulos de elasticidade e baixos coeficientes de expansão térmica. A resistência de muitos materiais a esse tipo de falha pode ser aproximada por um parâmetro de resistência ao choque térmico, RCT (veja a Equação 19.9).

Definição do parâmetro de resistência ao choque térmico

$$RCT \cong \frac{\sigma_f k}{E \alpha_l} \quad (19.9)$$

O choque térmico pode ser prevenido alterando-se as condições externas, até que as taxas de resfriamento e aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados. A modificação das características térmicas e/ou mecânicas na Equação 19.9 também pode melhorar a resistência ao choque térmico de um material. Entre esses parâmetros, o coeficiente de expansão térmica é provavelmente o mais facilmente modificado e controlado. Por exemplo, os vidros sodo-cálcicos comuns, que têm um valor de α_l de aproximadamente $9 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, são particularmente suscetíveis a choques térmicos, como qualquer pessoa que já cozinhou pode provavelmente atestar. A redução nos teores de CaO e de Na₂O enquanto, ao mesmo tempo, se adiciona B₂O₃ em quantidades suficientes para formar o vidro borossilicato (ou Pyrex), reduzirá o coeficiente de expansão térmica para aproximadamente $3 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; esse material é totalmente adequado aos ciclos de aquecimento e resfriamento que ocorrem nos fornos de cozinha.² A introdução de alguns poros relativamente grandes ou de uma segunda fase dúctil também pode melhorar as características de resistência ao choque térmico de um material; ambos os procedimentos impedem a propagação das trincas termicamente induzidas.

Com frequência, é necessário remover as tensões térmicas existentes nos materiais cerâmicos como um meio de melhorar sua resistência mecânica e características ópticas. Isso pode ser realizado por meio de um tratamento térmico de recozimento, como foi discutido para os vidros na Seção 13.10.

RESUMO

Capacidade Calorífica

- A capacidade calorífica representa a quantidade de calor necessária para produzir um aumento unitário da temperatura para um mol de uma substância; quando considerada em unidade de massa, ela é denominada *calor específico*.
- A maior parte da energia assimilada por muitos materiais sólidos está associada ao aumento da energia vibracional dos átomos.
- Apenas valores específicos de energia vibracional são permitidos (a energia é dita estar quantizada); um único *quantum* de energia vibracional é denominado um *fônon*.
- Para muitos sólidos cristalinos e em temperaturas na vizinhança de 0 K, a capacidade calorífica medida a volume constante varia com o cubo da temperatura absoluta (Equação 19.2).
- Acima da temperatura de Debye, C_v torna-se independente da temperatura, assumindo um valor de aproximadamente $3R$.

Expansão Térmica

- Os materiais sólidos se expandem quando aquecidos e se contraem quando resfriados. A variação do comprimento é proporcional à variação da temperatura, na qual a constante de proporcionalidade é o coeficiente de expansão térmica (Equação 19.3).
- A expansão térmica se reflete por um aumento na separação interatômica média, a qual é uma consequência da natureza assimétrica do poço na curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico (Figura 19.3a). Quanto maior a energia de ligação interatômica, menor será o coeficiente de expansão térmica.
- Os valores dos coeficientes de expansão térmica dos polímeros são tipicamente maiores que os dos metais, que por sua vez são maiores que os das cerâmicas.

Condutividade Térmica

- O transporte de energia térmica das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura de um material é denominado *condução térmica*.
- Para o transporte de calor em regime estacionário, o fluxo pode ser determinado aplicando a Equação 19.5.
- Nos materiais sólidos, o calor é transportado por elétrons livres e por ondas vibracionais da rede, ou fônons.
- As condutividades térmicas elevadas dos metais relativamente puros se devem ao grande número de elétrons livres e à eficiência pela qual esses elétrons transportam a energia térmica. De maneira contrária, as cerâmicas e os polímeros são maus condutores térmicos, pois as concentrações de elétrons livres são baixas e há predominância da condução por fônons.

²Nos Estados Unidos, algumas peças de cozinha de vidro Pyrex são feitas atualmente a partir de vidros sodo-cálcicos, mais baratos, os quais foram termicamente temperados. Essas peças de vidro não são tão resistentes ao choque térmico como um vidro borossilicato. Consequentemente, várias dessas peças quebram quando submetidas a razoáveis variações de temperatura, como as encontradas durante as atividades normais de cozimento, disparando cacos de vidro em todas as direções (e em alguns casos causando ferimentos). As peças de vidro Pyrex vendidas na Europa são muito mais resistentes ao choque térmico. Uma empresa diferente é proprietária dos direitos do nome Pyrex na Europa, e ela ainda usa o vidro borossilicato na sua fabricação.

Tensões Térmicas

- Tensões térmicas, que são introduzidas em um corpo como consequência de variações na temperatura, podem levar à fratura ou a uma deformação plástica indesejável.
- Uma fonte de tensões térmicas é a restrição à expansão (ou à contração) térmica de um corpo. A magnitude da tensão pode ser calculada empregando a Equação 19.8.
- A geração das tensões térmicas provocadas por um aquecimento ou resfriamento rápido de um corpo de um material resulta dos gradientes de temperatura entre as regiões externa e interna do corpo e das mudanças dimensionais diferenciais que acompanham esses gradientes.
- *Choque térmico* é a fratura de um corpo como resultado de tensões térmicas induzidas por rápidas variações da temperatura. Uma vez que os materiais cerâmicos são frágeis, eles são especialmente suscetíveis a esse tipo de falha.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
19.1	$C = \frac{dQ}{dT}$	Definição de capacidade calorífica	724
19.3a	$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l(T_f - T_0)$	Definição de coeficiente de expansão térmica linear	726
19.3b	$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$		
19.4	$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$	Definição de coeficiente de expansão térmica volumétrico	727
19.5	$q = -k \frac{dT}{dx}$	Definição de condutividade térmica	730
19.8	$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f)$ $= E\alpha_l \Delta T$	Tensão térmica	733
19.9	$RCT \cong \frac{\sigma_f k}{E\alpha_l}$	Parâmetro de resistência ao choque térmico	735

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
E	Módulo de elasticidade
k	Condutividade térmica
l_0	Comprimento original
l_f	Comprimento final
e	Fluxo de calor
q	Transporte de calor por unidade de tempo por unidade de área
Q	Energia
T	Temperatura
T_f	Temperatura final
T_0	Temperatura inicial
α_l	Coeficiente de expansão térmica linear
α_v	Coeficiente de expansão térmica volumétrico
σ	Tensão térmica
σ_f	Resistência à fratura

Termos e Conceitos Importantes

calor específico	coeficiente de expansão térmica linear	fônon
capacidade calorífica	condutividade térmica	tensão térmica
choque térmico		

REFERÊNCIAS

- Bagdade, S. D., *ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- Hummel, R. E., *Electronic Properties of Materials*, 4th edition, Springer, New York, 2011.
- Jiles, D. C., *Introduction to the Electronic Properties of Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
- Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 12 and 16.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Capacidade Calorífica

- 19.1** Estime a energia necessária para elevar a temperatura de 5 kg (11,0 lb_m) dos seguintes materiais de 20°C a 150°C (68°F a 300°F): alumínio, latão, óxido de alumínio (alumina) e polipropileno.
- 19.2** Até que temperatura seria elevada uma amostra de 10 lb_m de uma amostra de latão a 25°C (77°F), se 65 Btu de calor fossem fornecidos?
- 19.3** (a) Determine as capacidades caloríficas à temperatura ambiente e à pressão constante para os seguintes materiais: cobre, ferro, ouro e níquel.
(b) Como esses valores se comparam entre si? Como você explica isso?
- 19.4** Para o cobre, a capacidade calorífica a volume constante, C_v , a 20 K é de 0,38 J/mol · K e a temperatura de Debye é de 340 K. Estime o calor específico para o seguinte:
(a) 40 K
(b) 400 K
- 19.5** A constante A na Equação 19.2 é $12\pi^4 R/5\theta_D^3$, em que R é a constante dos gases e θ_D é a temperatura de Debye (K). Estime o valor de θ_D para o alumínio, dado que o calor específico a 15 K é de 4,60 J/kg · K.
- 19.6** (a) Explique sucintamente por que C_v aumenta em função do aumento da temperatura em temperaturas próximas a 0 K.
(b) Explique sucintamente por que C_v torna-se virtualmente independente da temperatura em temperaturas bem afastadas de 0 K.

Expansão Térmica

- 19.7** Um fio de cobre com 15 m (49,2 ft) de comprimento é resfriado de 40°C a -9°C (104°F a 15°F). Qual será a variação de comprimento desse fio?
- 19.8** Uma barra metálica com 0,4 m (15,7 in) alonga-se 0,48 mm (0,019 in) ao ser aquecida de 20°C a 100°C (68°F a 212°F). Determine o valor do coeficiente de expansão térmica linear para esse material.
- 19.9** Explique sucintamente a *expansão térmica* usando a curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico.

- 19.10** Calcule a massa específica para o ferro a 700°C, considerando que sua massa específica à temperatura ambiente é de 7,870 g/cm³. Considere o coeficiente de expansão térmica volumétrico, α_v , igual a $3\alpha_l$.
- 19.11** Quando um metal é aquecido, sua massa específica diminui. Existem duas fontes que dão origem a essa diminuição no valor de ρ : (1) a expansão térmica do sólido e (2) a formação de lacunas (veja a Seção 4.2). Considere uma amostra de ouro à temperatura ambiente (20°C) que possui massa específica de 19,320 g/cm³.
(a) Determine sua massa específica após o aquecimento a 800°C quando apenas a expansão térmica é considerada.
(b) Repita o cálculo para quando a introdução de lacunas é levada em consideração. Suponha que a energia para a formação das lacunas seja de 0,98 eV/átomo e que o coeficiente de expansão térmica volumétrico α_v seja igual a $3\alpha_l$.
- 19.12** A diferença entre os calores específicos a pressão e a volume constantes é descrita pela expressão

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 v_0 T}{\beta} \quad (19.10)$$

em que α_v é o coeficiente de expansão térmica volumétrico, v_0 é o volume específico (isto é, o volume por unidade de massa, ou o inverso da massa específica), β é a compressibilidade e T é a temperatura absoluta. Calcule os valores de c_v à temperatura ambiente (293 K) para o alumínio e o ferro aplicando os dados na Tabela 19.1, considerando que $\alpha_v = 3\alpha_l$ e que os valores de ρ para o Al e o Fe são de $1,77 \times 10^{-11}$ e $2,65 \times 10^{-12}$ (Pa)⁻¹, respectivamente.

- 19.13** Até qual temperatura uma barra cilíndrica de tungstênio com 15,025 mm de diâmetro e uma placa de aço 1025 com um orifício circular de 15,000 mm de diâmetro devem ser aquecidas para que a barra se ajuste exatamente no orifício? Considere uma temperatura inicial de 25°C.

Condutividade Térmica

- 19.14** (a) Calcule o fluxo de calor através de uma chapa de latão com 7,5 mm (0,30 in) de espessura se as temperaturas

nas duas faces forem de 150°C e 50°C (302°F e 122°F); suponha um transporte de calor em regime estacionário.

- (b) Qual é a perda de calor por hora se a área da chapa for de 0,5 m² (5,4 ft²)?
- (c) Qual será a perda de calor por hora se um vidro sodo-cálcico for empregado no lugar do aço?
- (d) Calcule a perda de calor por hora se o latão for empregado e se a espessura for aumentada para 15 mm (0,59 in).
- 19.15** (a) Você espera que a Equação 19.7 seja válida para materiais cerâmicos e poliméricos? Por que sim, ou por que não?
- (b) Estime o valor para a constante de Wiedemann-Franz, L [em $\Omega \cdot \text{W}/(\text{K})^2$], à temperatura ambiente (293 K) para os seguintes materiais não metálicos: zircônia (3 % mol Y₂O₃), diamante (sintético), arseneto de gálio (intrínseco), polietileno tereftalato (PET), e silicene. Consulte as Tabelas B.7 e B.9 no Apêndice B.
- 19.16** Explique sucintamente por que as condutividades térmicas são maiores para as cerâmicas cristalinas em relação às cerâmicas não cristalinas.
- 19.17** Explique sucintamente por que os metais são tipicamente melhores condutores térmicos do que os materiais cerâmicos.
- 19.18** (a) Explique sucintamente por que a porosidade diminui a condutividade térmica dos materiais cerâmicos e poliméricos, tornando-os mais isolantes termicamente.
- (b) Explique sucintamente como o grau de cristalinidade afeta a condutividade térmica dos materiais poliméricos e por quê.
- 19.19** Por que a condutividade térmica primeiro diminui e então aumenta com a elevação da temperatura para alguns materiais cerâmicos?
- 19.20** Para cada um dos seguintes pares de materiais, decida qual material possui a maior condutividade térmica. Justifique suas escolhas.
- (a) Prata pura; prata de lei (92,5 %p Ag-7,5 %p Cu)
- (b) Sílica fundida; sílica policristalina
- (c) Cloreto de polivinila linear e sindiotático ($GP = 1000$); poliestireno linear e sindiotático ($GP = 1000$)
- (d) Polipropileno atático ($\bar{M} = 10^6$ g/mol); polipropileno isotático ($\bar{M} = 10^5$ g/mol)
- 19.21** Podemos considerar um material poroso como um composto no qual uma das fases são os poros. Estime os limites superior e inferior para a condutividade térmica à temperatura ambiente de um material à base de óxido de alumínio que possui uma fração volumétrica de poros de 0,25, os quais estão preenchidos com ar estagnado.
- 19.22** O transporte de calor em regime não estacionário pode ser descrito pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

em que D_T é a difusividade térmica; essa expressão é o equivalente térmico à segunda lei da difusão de Fick (Equação 5.4b). A difusividade térmica é definida de acordo com

$$D_T = \frac{k}{\rho c_p}$$

Nessa expressão, k , ρ e c_p representam, respectivamente, a condutividade térmica, a massa específica e o calor específico à pressão constante.

- (a) Quais são as unidades SI para D_T ?
- (b) Determine os valores de D_T para o cobre, o latão, a magnésia, a sílica fundida, o poliestireno e o polipropileno, usando os dados na Tabela 19.1. Os valores para a massa específica estão incluídos na Tabela B.1 do Apêndice B.

Tensões Térmicas

- 19.23** Partindo da Equação 19.3, mostre a validade da Equação 19.8.
- 19.24** (a) Explique sucintamente por que tensões térmicas podem ser introduzidas em uma estrutura em razão de um aquecimento ou resfriamento rápido.
- (b) Qual é a natureza das tensões superficiais no resfriamento?
- (c) Qual é a natureza das tensões superficiais no aquecimento?
- 19.25** (a) Determine o tipo e a magnitude da tensão gerada se uma barra em latão com 0,35 m (13,8 in) de comprimento for aquecida de 15°C a 85°C (60°F a 185°F) enquanto as suas extremidades são mantidas rígidas. Suponha que a 15°C a barra esteja livre de tensões.
- (b) Qual será a magnitude da tensão se for empregada uma barra com 1 m (39,4 in) de comprimento?
- (c) Qual será o tipo e qual será a magnitude da tensão resultante, se a barra do item (a) for resfriada de 15°C a -15°C (60°F a 5°F)?
- 19.26** Um arame de aço é esticado com uma tensão de 70 MPa (10.000 psi) a 20°C (68°F). Se o comprimento for mantido constante, até que temperatura o arame deverá ser aquecido para que a tensão seja reduzida para 17 MPa (2500 psi)?
- 19.27** Determine a alteração no diâmetro de uma barra cilíndrica de latão com 150,00 mm de comprimento e 10,000 mm de diâmetro se ela for aquecida de 20°C a 160°C enquanto suas extremidades são mantidas rígidas. *Sugestão:* Você pode querer consultar a Tabela 6.1.
- 19.28** As duas extremidades de uma barra cilíndrica de níquel com 120,00 mm de comprimento e 12,000 mm de diâmetro são mantidas rígidas. Se a barra está inicialmente a 70°C, até que temperatura ela deve ser resfriada para apresentar uma redução de 0,023 mm em seu diâmetro?
- 19.29** Quais medidas podem ser tomadas para reduzir a probabilidade de choque térmico de uma peça cerâmica?

PROBLEMAS DE PROJETO

Expansão Térmica

- 19.P1** Trilhos de estradas de ferro fabricados em aço 1025 devem ser colocados no período do ano em que a temperatura média é de 4°C (40°F). Se uma folga de 5,4 mm (0,210 in) for deixada entre os trilhos-padrão com 11,9 m (39 ft) de comprimento, qual será a maior temperatura possível de ser tolerada sem a introdução de tensões térmicas?

Tensões Térmicas

19.P2 As extremidades de uma barra cilíndrica com 6,4 mm (0,25 in) de diâmetro e 250 mm (10 in) de comprimento estão montadas entre suportes rígidos. A barra está livre de tensões à temperatura ambiente [20°C (68°F)]; no resfriamento até -60°C (-76°F), é possível gerar uma tensão de tração termicamente induzida máxima de 138 MPa (20.000 psi). Entre quais dos seguintes metais, ou ligas, a barra pode ser fabricada: alumínio, cobre, latão, aço 1025 e tungstênio? Por quê?

19.P3 (a) Quais são as unidades para o parâmetro de resistência ao choque térmico (RCT)?

(b) Classifique os seguintes materiais cerâmicos de acordo com suas resistências ao choque térmico: vidro sodo-cálcico, sílica fundida, e silício [direção $\langle 100 \rangle$ e orientação $\{100\}$, com a superfície no estado em que foi cortada]. Os dados apropriados podem ser encontrados nas Tabelas B.2, B.4, B.6 e B.7 do Apêndice B.

19.P4 A Equação 19.9, para a resistência ao choque térmico de um material, é válida para taxas de transferência de calor relativamente baixas. Quando a taxa for alta, então, no resfriamento de um corpo, a variação máxima de temperatura admissível sem choque térmico, ΔT_f , é de aproximadamente

$$\Delta T_f \cong \frac{\sigma_f}{E\alpha_t}$$

em que σ_f é a resistência à fratura. Considerando os dados nas Tabelas B.2, B.4 e B.6 (Apêndice B), determine ΔT_f para um vidro sodo-cálcico, um vidro borossilicato (Pyrex), o óxido de alumínio (96% puro) e o arseneto de gálio [direção $\langle 100 \rangle$ e orientação $\{100\}$, com a superfície no estado em que foi cortada].

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

19.1FE Até qual temperatura seriam aquecidos 23,0 kg de algum material a 100°C, se fossem alimentados 255 kJ

de calor ao material? Considere um valor de c_p de 423 J/kg · K para esse material.

- (A) 26,2°C
- (B) 73,8°C
- (C) 126°C
- (D) 152°C

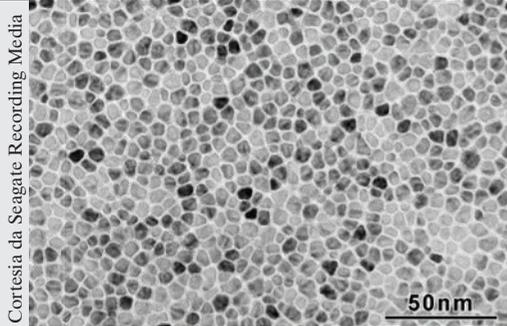
19.2FE Uma barra de algum material com 0,50 m de comprimento alonga 0,40 mm ao ser aquecida de 50°C até 151°C. Qual é o valor do coeficiente de expansão térmica linear desse material?

- (A) $5,30 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$
- (B) $7,92 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$
- (C) $1,60 \times 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$
- (D) $1,24 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$

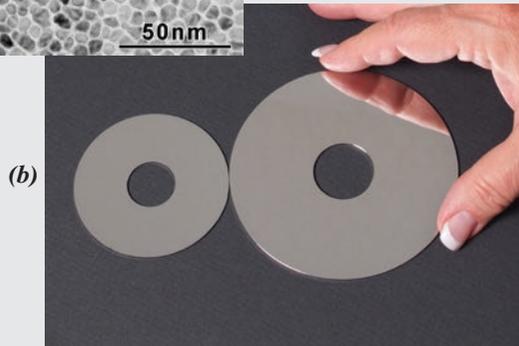
19.3FE Qual, entre os seguintes conjuntos de propriedades, conduz a um elevado grau de resistência ao choque térmico?

- (A) Alta resistência à fratura
Alta condutividade térmica
Alto módulo de elasticidade
Alto coeficiente de expansão térmica
- (B) Baixa resistência à fratura
Baixa condutividade térmica
Baixo módulo de elasticidade
Baixo coeficiente de expansão térmica
- (C) Alta resistência à fratura
Alta condutividade térmica
Baixo módulo de elasticidade
Baixo coeficiente de expansão térmica
- (D) Baixa resistência à fratura
Baixa condutividade térmica
Alto módulo de elasticidade
Alto coeficiente de expansão térmica

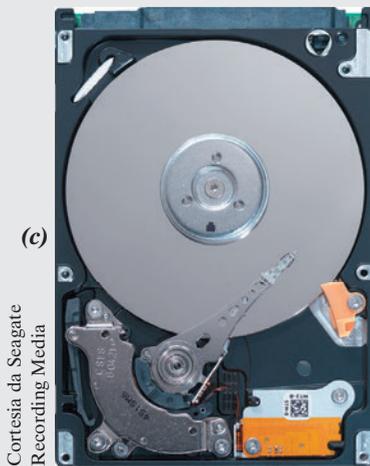
Capítulo 20 Propriedades Magnéticas



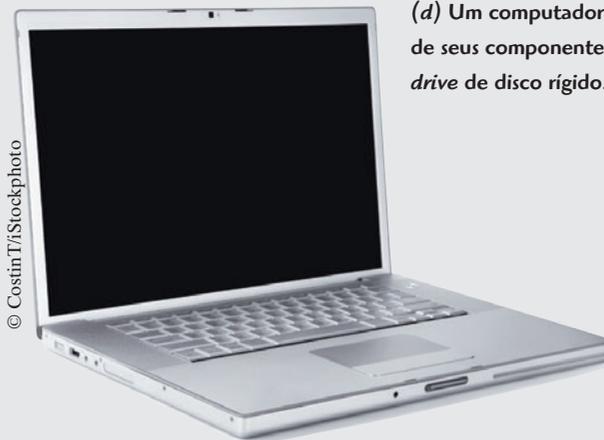
(a) Micrografia eletrônica de transmissão que mostra a microestrutura transversal do meio de gravação magnético usado em *drives* de disco rígido.



(b) Discos rígidos de armazenamento magnético usados em computadores tipo *laptop* (à esquerda) e *desktop* (à direita).



(c) O interior de um *drive* de disco rígido. O disco circular girará tipicamente em uma velocidade de 5400 ou 7200 revoluções por minuto.



(d) Um computador tipo *laptop*; um de seus componentes internos é um *drive* de disco rígido.

POR QUE ESTUDAR *As Propriedades Magnéticas dos Materiais?*

Uma compreensão do mecanismo que explica o comportamento magnético permanente de alguns materiais pode nos permitir alterar e, em alguns casos, moldar as propriedades magnéticas.

Por exemplo, no Exemplo de Projeto 20.1, observamos como o comportamento de um material cerâmico magnético pode ser melhorado pela alteração de sua composição.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Determinar a magnetização de determinado material, dada a sua suscetibilidade magnética e a intensidade do campo magnético aplicado.
2. A partir de uma perspectiva eletrônica, indicar e explicar sucintamente as duas fontes de momentos magnéticos nos materiais.
3. Explicar sucintamente a natureza e a fonte (a) do diamagnetismo; (b) do paramagnetismo; e (c) do ferromagnetismo.
4. Explicar a fonte do ferrimagnetismo para as ferritas cúbicas em termos da estrutura cristalina.
5. (a) Descrever a histerese magnética; (b) explicar por que os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam histerese magnética; e (c) explicar por que esses materiais podem tornar-se ímãs permanentes.
6. Citar as características magnéticas que distinguem os materiais magnéticos moles dos materiais magnéticos duros.
7. Descrever o fenômeno da *supercondutividade*.

20.1 INTRODUÇÃO

O *magnetismo*, fenômeno pelo qual os materiais exercem uma influência ou uma força de atração ou de repulsão sobre outros materiais, é conhecido há milhares de anos. Entretanto, os princípios e os mecanismos fundamentais que explicam o fenômeno magnético são complexos e sutis, e sua compreensão iludiu os cientistas até tempos relativamente recentes. Muitos de nossos dispositivos tecnológicos modernos dependem do magnetismo e de materiais magnéticos; esses dispositivos incluem geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádios, televisões, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo.

O ferro, alguns aços e o mineral magnetita, de ocorrência natural, são exemplos bem conhecidos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Não tão familiar, no entanto, é o fato de que todas as substâncias são influenciadas, em maior ou em menor grau, pela presença de um campo magnético. Este capítulo fornece uma descrição sucinta da origem dos campos magnéticos e discute os diversos vetores do campo magnético e parâmetros magnéticos; os fenômenos do diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo; alguns dos diferentes materiais magnéticos; e o fenômeno da supercondutividade.

20.2 CONCEITOS BÁSICOS

Dipolos Magnéticos

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; essas forças magnéticas são aditivas a quaisquer forças eletrostáticas que possam existir. Muitas vezes, é conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campos. Linhas de força imaginárias podem ser traçadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. As distribuições do campo magnético, como indicadas pelas linhas de força, estão mostradas na Figura 20.1 para uma corrente circular e também para um ímã.

Dipolos magnéticos são encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos (Seção 18.19). Os dipolos magnéticos podem ser considerados como pequenos ímãs compostos por um polo norte e um polo sul, em vez de cargas elétricas positivas e negativas. Na presente discussão, os momentos de dipolos magnéticos são representados por setas, como mostrado na Figura 20.2. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos de maneira semelhante à forma como os dipolos elétricos são afetados pelos campos elétricos (Figura 18.30). No interior de um campo magnético, a força do próprio campo exerce um torque que tende a orientar os dipolos em relação ao campo. Um exemplo familiar disso é a maneira como a agulha de uma bússola magnética alinha-se com o campo magnético da Terra.

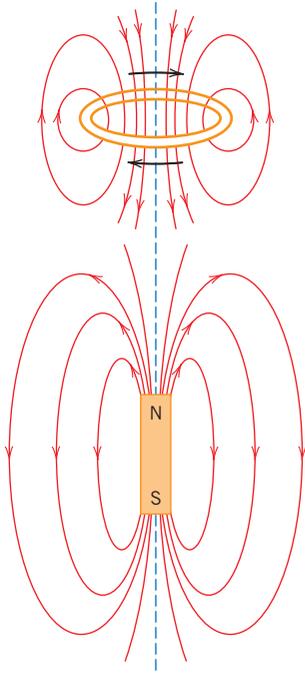


Figura 20.1 Linhas de força de um campo magnético ao redor de uma corrente circular e de um ímã.

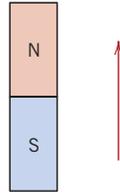


Figura 20.2 Momento magnético indicado por meio de uma seta.

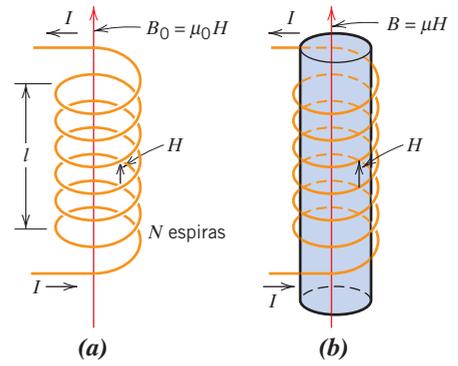


Figura 20.3 (a) O campo magnético H gerado por uma bobina cilíndrica é dependente da corrente I , do número de espiras N e do comprimento da bobina l , de acordo com a Equação 20.1. A densidade do fluxo magnético B_0 na presença do vácuo é igual a $\mu_0 H$, em que μ_0 é a permeabilidade do vácuo, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. (b) A densidade do fluxo magnético B no interior de um material sólido é igual a μH , em que μ é a permeabilidade do material sólido. (Adaptada de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

intensidade do campo magnético

Intensidade do campo magnético no interior de uma bobina — dependência em relação ao número de espiras, à corrente aplicada e ao comprimento da bobina

indução magnética densidade do fluxo magnético

Densidade do fluxo magnético em um material — dependência em relação à permeabilidade e a intensidade do campo magnético

permeabilidade

Vetores do Campo Magnético

Antes de discutirmos a origem dos momentos magnéticos nos materiais sólidos, vamos descrever o comportamento magnético em termos de vários vetores do campo. O campo magnético aplicado externamente, algumas vezes denominado **intensidade do campo magnético**, é designado por H . Se o campo magnético for gerado por meio de uma bobina cilíndrica (ou solenoide), formada por N espiras de espaçamento compacto, com comprimento l e que conduz uma corrente com magnitude I , então

$$H = \frac{NI}{l} \tag{20.1}$$

Um diagrama esquemático de um arranjo desse tipo está mostrado na Figura 20.3a. O campo magnético que é gerado pela corrente circular e pelo ímã na Figura 20.1 é um campo H . As unidades para H são o ampère-espiras por metro, ou simplesmente o ampère por metro.

A **indução magnética**, ou **densidade do fluxo magnético**, indicada por B , representa a magnitude do campo interno no interior de uma substância que está sujeita a um campo H . A unidade para B é o *tesla* [ou weber por metro quadrado (Wb/m^2)]. Tanto B quanto H são vetores do campo, caracterizados não apenas por sua magnitude, mas também por sua direção no espaço.

A intensidade do campo magnético e a densidade do fluxo estão relacionadas de acordo com

$$B = \mu H \tag{20.2}$$

O parâmetro μ é chamado de **permeabilidade**, uma propriedade do meio específico através do qual o campo H passa e onde B é medido, como está ilustrado na Figura 20.3b. A permeabilidade tem dimensões de weber por ampère-metro ($\text{Wb}/\text{A} \cdot \text{m}$) ou henry por metro (H/m).

No vácuo,

Densidade do fluxo magnético no vácuo

$$B_0 = \mu_0 H \quad (20.3)$$

em que μ_0 é a *permeabilidade do vácuo*, que é uma constante universal com o valor de $4\pi \times 10^{-7}$ ($1,257 \times 10^{-6}$) H/m. O parâmetro B_0 representa a densidade do fluxo no vácuo, como está demonstrado na Figura 20.3a.

Vários parâmetros podem ser empregados para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos. Um desses parâmetros é a razão entre a permeabilidade em um material e a permeabilidade no vácuo, ou seja,

Definição de permeabilidade relativa

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (20.4)$$

em que μ_r é chamado de *permeabilidade relativa* e é um parâmetro adimensional. A permeabilidade ou a permeabilidade relativa de um material é uma medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado, ou da facilidade pela qual um campo B pode ser induzido na presença de um campo externo H .

magnetização

Outra grandeza de campo, M , denominada **magnetização** do sólido, é definida pela expressão

Densidade do fluxo magnético — como uma função da intensidade do campo magnético e da magnetização de um material

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (20.5)$$

Na presença de um campo H , os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçá-lo em virtude de seus campos magnéticos; o termo $\mu_0 M$ na Equação 20.5 é uma medida dessa contribuição.

A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado da seguinte maneira:

Magnetização de um material — dependência em relação à suscetibilidade e a intensidade do campo magnético

$$M = \chi_m H \quad (20.6)$$

e χ_m , que é um parâmetro adimensional, é chamado de **suscetibilidade magnética**.¹ A suscetibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas da seguinte forma:

suscetibilidade magnética

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (20.7)$$

Relação entre a suscetibilidade magnética e a permeabilidade relativa

Há um análogo dielétrico para cada um dos parâmetros previamente mencionados do campo magnético. Os campos B e H são, respectivamente, análogos ao deslocamento dielétrico D e ao campo elétrico \mathcal{E} , enquanto a permeabilidade μ é análoga à permissividade ϵ (compare as Equações 20.2 e 18.30). Além disso, a magnetização M e a polarização P são correlatas (Equações 20.5 e 18.31).

As unidades magnéticas podem ser uma fonte de confusão, pois há na realidade dois sistemas comumente utilizados. As unidades empregadas até o momento são do SI [sistema *MKS* (metro-quilograma-segundo) racionalizado]; as outras unidades são originárias do sistema *cgs-uem* (centímetro-grama-segundo-unidade eletromagnética). As unidades para ambos os sistemas, assim como os fatores de conversão apropriados, estão incluídos na Tabela 20.1.

Origens dos Momentos Magnéticos

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos *momentos magnéticos* que estão associados aos elétrons individuais. Alguns desses conceitos são considerados relativamente complexos e envolvem alguns princípios quântico-mecânicos que estão além do escopo desta discussão; consequentemente, foram feitas simplificações, alguns detalhes foram omitidos. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que se originam de duas fontes. Uma está relacionada com seu movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito circular com corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que apresenta um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, como está ilustrado esquematicamente na Figura 20.4a.

¹O parâmetro χ_m é tomado como a suscetibilidade volumétrica em unidades SI, a qual, quando multiplicada por H , fornece a magnetização por unidade de volume (metro cúbico) do material. Outras suscetibilidades também são possíveis; veja o Problema 20.3.

Tabela 20.1 Unidades Magnéticas e Fatores de Conversão para os Sistemas SI e cgs-uem

Grandeza	Símbolo	Unidades SI		Unidade cgs-uem	Conversão
		Derivada	Primária		
Indução magnética (densidade do fluxo)	B	Tesla (Wb/m ²) ^a	kg/sC	Gauss	1 Wb/m ² = 10 ⁴ gauss
Intensidade do campo magnético	H	Amp-espira	C/ms	Oersted	1 amp-espira/m = 4π × 10 ⁻³ oersted
Magnetização	M (SI) I (cgs-uem)	Amp-espira	C/ms	Maxwell/cm ²	1 amp-espira/m = 10 ⁻³ maxwell/cm ²
Permeabilidade do vácuo	μ_0	Henry/m ^b	kgm/C ²	Adimensional (emu)	4π × 10 ⁻⁷ henry/m = 1 uem
Permeabilidade relativa	μ_r (SI) μ' (cgs-uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	$\mu_r = \mu'$
Suscetibilidade	χ_m (SI) χ'_m (cgs-uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	$\chi_m = 4\pi \chi'_m$

^aAs unidades do weber (Wb) são volt-segundo.

^bAs unidades do henry são weber por ampère.

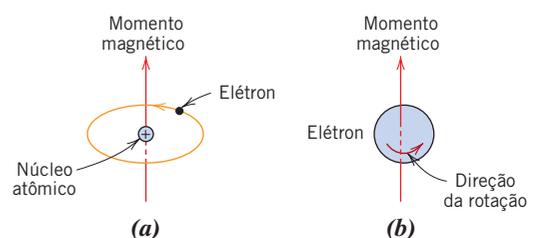
magnéton de Bohr

Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron, e está direcionado ao longo do eixo de rotação, como mostra a Figura 20.4b. Os momentos magnéticos de *spin* podem estar apenas em uma direção “para cima” ou em uma direção antiparalela, “para baixo”. Dessa forma, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã, que possui momentos magnéticos permanentes orbital e de rotação.

O momento magnético mais fundamental é o **magnéton de Bohr**, μ_B , que possui magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de *spin* é de $\pm \mu_B$ (sinal positivo para o *spin* para cima e negativo para o *spin* para baixo). Além disso, a contribuição do momento magnético orbital é igual a $m_l \mu_B$, em que m_l é o número quântico magnético do elétron, como foi mencionado na Seção 2.3.

Em cada átomo individual, os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; isso também é válido para os momentos de *spin*. Por exemplo, o momento de *spin* de um elétron com *spin* para cima cancelará aquele de um elétron com *spin* para baixo. O momento magnético resultante de um átomo é, então, simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo tanto as contribuições orbitais quanto as de *spin*, e levando em consideração os cancelamentos de momentos. Para um átomo com camadas ou subcamadas eletrônicas completamente preenchidas, quando todos os elétrons são considerados, existe um cancelamento total tanto do momento orbital quanto do momento de *spin*. Dessa forma, os materiais compostos por átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de ser permanentemente magnetizados. Essa categoria inclui os gases inertes (He, Ne, Ar etc.), assim como alguns materiais iônicos. Os tipos de magnetismo incluem o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo; além desses, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são considerados subclasses do ferromagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético externo.

Figura 20.4 Demonstração do momento magnético associado (a) a um elétron em órbita e (b) a um elétron girando em torno de seu eixo.



20.3 DIAMAGNETISMO E PARAMAGNETISMO

diamagnetismo

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que não é permanente e que persiste apenas enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido por uma mudança no movimento orbital dos elétrons causada pela aplicação de um campo magnético. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e ocorre em uma direção oposta à do campo aplicado. Dessa forma, a permeabilidade relativa μ_r é menor do que a unidade (entretanto, apenas muito pouco menor) e a suscetibilidade magnética é negativa; ou seja, a magnitude do campo B no interior de um sólido diamagnético é menor do que no vácuo. A suscetibilidade volumétrica χ_m para materiais sólidos diamagnéticos é da ordem de -10^{-5} . Quando colocados entre os polos de um eletroímã forte, os materiais diamagnéticos são atraídos em direção às regiões nas quais o campo é fraco.

A Figura 20.5a ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético, com e sem um campo externo; na figura, as setas representam os momentos de dipolo atômico, enquanto na discussão anterior as setas representavam somente os momentos eletrônicos. A dependência de B em relação ao campo externo H para um material que exibe comportamento diamagnético está apresentada na Figura 20.6. A Tabela 20.2 fornece as suscetibilidades de vários materiais diamagnéticos. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; entretanto, por ser tão fraco, ele só pode ser observado quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes. Essa forma de magnetismo não tem nenhuma importância prática.

Em alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento de dipolo permanente em virtude de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spin* e/ou orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias, de modo que uma peça do material não apresenta nenhuma magnetização macroscópica resultante. Esses dipolos atômicos estão livres para girar; o **paramagnetismo** resulta quando eles se alinham de alguma maneira preferencial, por rotação, com um campo externo, como está mostrado na Figura 20.5b. Esses dipolos magnéticos são acionados individualmente, sem nenhuma interação mútua entre dipolos adjacentes. Como os dipolos se alinham com o campo externo, eles o aumentam, dando origem a uma permeabilidade relativa μ_r que é maior que a unidade, e a uma suscetibilidade magnética que, apesar de ser relativamente pequena, é positiva. As suscetibilidades para os materiais paramagnéticos variam entre aproximadamente 10^{-5} e 10^{-2} .

paramagnetismo

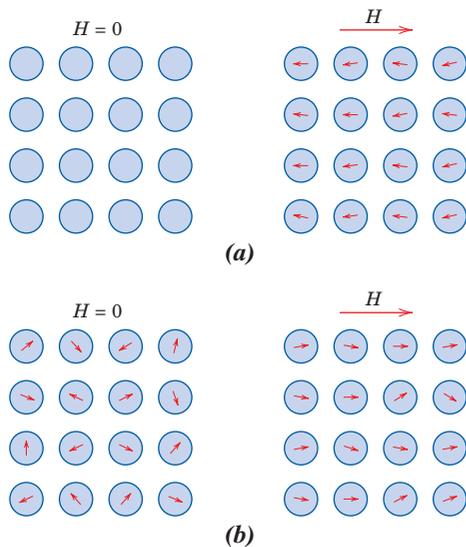


Figura 20.5 (a) Configuração do dipolo atômico para um material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético. Na ausência de um campo externo, não há dipolos; na presença de um campo, são induzidos dipolos que são alinhados em uma direção oposta à direção do campo. (b) Configuração do dipolo atômico com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético.

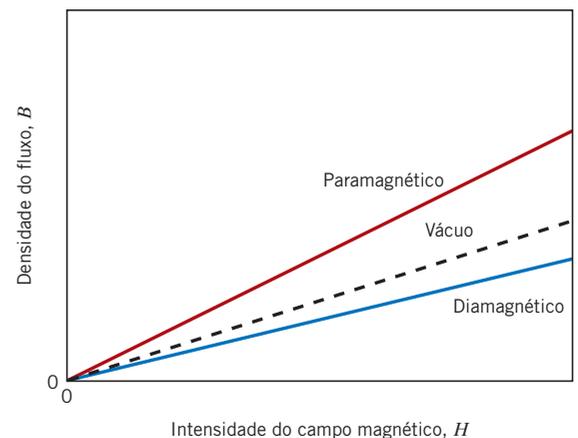


Figura 20.6 Representação esquemática da densidade do fluxo B em função da intensidade do campo magnético H para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

Tabela 20.2

Suscetibilidades Magnéticas à Temperatura Ambiente para Materiais Diamagnéticos e Paramagnéticos

<i>Diamagnéticos</i>		<i>Paramagnéticos</i>	
<i>Material</i>	<i>Suscetibilidade χ_m (volume) (SI units)</i>	<i>Material</i>	<i>Suscetibilidade χ_m (volume) unidades SI</i>
Óxido de alumínio	$-1,81 \times 10^{-5}$	Alumínio	$2,07 \times 10^{-5}$
Cobre	$-0,96 \times 10^{-5}$	Cromo	$3,13 \times 10^{-4}$
Ouro	$-3,44 \times 10^{-5}$	Cloreto de cromo	$1,51 \times 10^{-3}$
Mercúrio	$-2,85 \times 10^{-5}$	Sulfato de manganês	$3,70 \times 10^{-3}$
Silício	$-0,41 \times 10^{-5}$	Molibdênio	$1,19 \times 10^{-4}$
Prata	$-2,38 \times 10^{-5}$	Sódio	$8,48 \times 10^{-6}$
Cloreto de sódio	$-1,41 \times 10^{-5}$	Titânio	$1,81 \times 10^{-4}$
Zinco	$-1,56 \times 10^{-5}$	Zircônio	$1,09 \times 10^{-4}$

(Tabela 20.2). Uma curva esquemática de B em função de H para um material paramagnético também está mostrada na Figura 20.6.

Tanto os materiais diamagnéticos quanto os paramagnéticos são considerados não magnéticos, pois exibem magnetização apenas quando estão na presença de um campo externo. Além disso, para ambos os tipos de materiais, a densidade do fluxo B em seu interior é quase a mesma que existiria no vácuo.

20.4 FERROMAGNETISMO

ferromagnetismo
domínio
magnetização de
saturação

Relação entre a densidade do fluxo magnético e a magnetização para um material ferromagnético

Certos materiais metálicos apresentam um momento magnético permanente na ausência de um campo externo, e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes. Essas são as características do **ferromagnetismo** e são exibidas pelos metais de transição a seguir: ferro (como ferrita α CCC), cobalto, níquel e algumas terras raras, tal como o gadolínio (Gd). São possíveis suscetibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 para os materiais ferromagnéticos. Consequentemente, $H \ll M$ e, a partir da Equação 20.5, podemos escrever

$$B \cong \mu_0 M \quad (20.8)$$

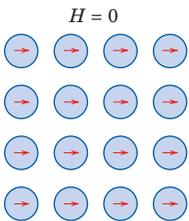
**Figura 20.7**

Ilustração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, o qual existirá mesmo na ausência de um campo magnético externo.

Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos magnéticos atômicos causados pelos *spins* dos elétrons que não são cancelados em consequência da estrutura eletrônica. Existe também uma contribuição do momento magnético orbital, que é pequena em comparação ao momento causado pelo *spin*. Além disso, em um material ferromagnético, o acoplamento de interações faz com que os momentos magnéticos de *spin* resultantes de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo. Isso está ilustrado esquematicamente na Figura 20.7. A origem dessas forças de acoplamento não é completamente compreendida, mas acredita-se que ela surja da estrutura eletrônica do metal. Esse alinhamento mútuo de *spins* existe ao longo de regiões do volume do cristal relativamente grandes, denominadas **domínios** (veja a Seção 20.7).

A máxima magnetização possível, ou **magnetização de saturação** M_s , de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo; existe também uma correspondente densidade do fluxo de saturação B_s . A magnetização de saturação é igual ao produto entre o momento magnético resultante para cada átomo e o número de átomos presentes. Para o ferro, o cobalto e o níquel, os momentos magnéticos resultantes por átomo são de 2,22, 1,72 e 0,60 magnétons de Bohr, respectivamente.

PROBLEMA-EXEMPLO 20.1

Cálculos da Magnetização de Saturação e da Densidade do Fluxo de Saturação para o Níquel

Calcule (a) a magnetização de saturação e (b) a densidade do fluxo de saturação para o níquel, que possui massa específica de $8,90 \text{ g/cm}^3$.

Solução

- (a) A magnetização de saturação é o produto do número de magnétons de Bohr por átomo (0,60 como citado anteriormente), da magnitude do magnéton de Bohr μ_B e do número de átomos N por metro cúbico, ou seja,

$$M_s = 0,60 \mu_B N \quad (20.9)$$

O número de átomos por metro cúbico está relacionado com a massa específica ρ , ao peso atômico A_{Ni} e ao número de Avogadro N_A , da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} N &= \frac{\rho N_A}{A_{Ni}} \\ &= \frac{(8,90 \times 10^6 \text{ g/m}^3)(6,022) \times 10^{23} \text{ átomos/mol}}{58,71 \text{ g/mol}} \\ &= 9,13 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3 \end{aligned} \quad (20.10)$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} M_s &= \left(\frac{0,60 \text{ magnéton de Bohr}}{\text{átomo}} \right) \left(\frac{9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2}{\text{magnéton de Bohr}} \right) \left(\frac{9,13 \times 10^{28} \text{ átomos}}{\text{m}^3} \right) \\ &= 5,1 \times 10^5 \text{ A/m} \end{aligned}$$

- (b) A partir da Equação 20.8, a densidade do fluxo de saturação é

$$\begin{aligned} B_s &= \mu_0 M_s \\ &= \left(\frac{4\pi \times 10^{-7} \text{ H}}{\text{m}} \right) \left(\frac{5,1 \times 10^5 \text{ A}}{\text{m}} \right) \\ &= 0,64 \text{ tesla} \end{aligned}$$

Magnetização de saturação para o níquel

Para o níquel, o cálculo do número de átomos por unidade de volume

20.5 ANTIFERROMAGNETISMO E FERRIMAGNETISMO

Antiferromagnetismo

antiferromagnetismo

Esse fenômeno de acoplamento do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes também ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em um desses grupos, esse acoplamento resulta em um alinhamento antiparalelo; o alinhamento dos momentos de *spin* de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é denominado **antiferromagnetismo**. O óxido de manganês (MnO) é um material que exhibe esse comportamento. O óxido de manganês é um material cerâmico de natureza iônica que possui tanto íons Mn^{2+} quanto O^{2-} . Nenhum momento magnético resultante está associado aos íons O^{2-} , uma vez que existe um cancelamento total tanto do momento de *spin* quanto do momento orbital. Entretanto, os íons Mn^{2+} possuem um momento magnético resultante que é de origem predominantemente de *spin*. Esses íons Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de modo tal que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos. Esse arranjo está representado esquematicamente na Figura 20.8. Os momentos magnéticos opostos cancelam-se uns aos outros, e, como consequência, o sólido como um todo não apresenta nenhum momento magnético resultante.

Ferrimagnetismo

ferrimagnetismo

Alguns materiais cerâmicos também exibem uma magnetização permanente, denominada **ferrimagnetismo**. As características magnéticas macroscópicas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes; a distinção está na fonte de seus momentos magnéticos resultantes. Os princípios do ferrimagnetismo são ilustrados pelas ferritas cúbicas.² Esses materiais iônicos

ferrita

²A ferrita no sentido magnético não deve ser confundida com a ferrita do ferro α , que foi discutida na Seção 9.18; no restante deste capítulo, o termo **ferrita** está relacionado com a cerâmica magnética.

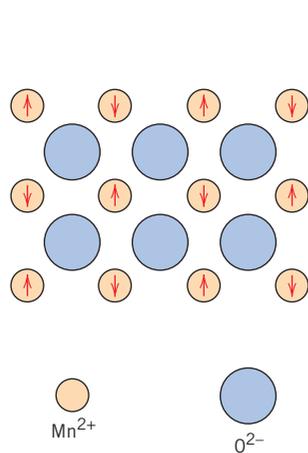


Figura 20.8 Representação esquemática do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de *spin* para o óxido de manganês antiferromagnético.

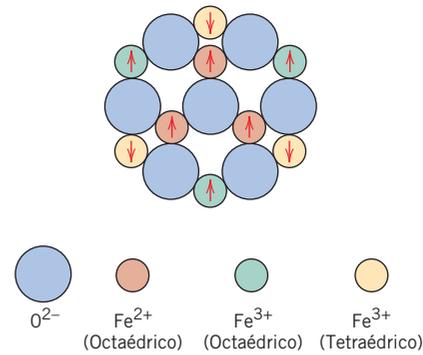


Figura 20.9 Diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos de *spin* para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no Fe_3O_4 . (De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4ª edição. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptada com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

podem ser representados pela fórmula química MFe_2O_4 , na qual M representa qualquer um entre vários elementos metálicos. O protótipo da ferrita é o Fe_3O_4 , o mineral magnetita, que algumas vezes é chamado de pedra-ímã.

A fórmula para o Fe_3O_4 pode ser escrita como $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, em que os íons Fe existem nos estados de valência +2 e +3 na razão de 1:2. Há um momento magnético de *spin* resultante para cada íon Fe^{2+} e Fe^{3+} , que corresponde a 4 e a 5 magnétons de Bohr, respectivamente, para os dois tipos de íons. Além disso, os íons O^{2-} são magneticamente neutros. Existem interações de acoplamento de *spins* antiparalelos entre os íons Fe, semelhantes em natureza ao antiferromagnetismo. Entretanto, o momento ferrimagnético resultante tem origem no cancelamento incompleto dos momentos de *spin*.



Espinélio/Inversa ao Espinélio

As ferritas cúbicas apresentam uma estrutura cristalina inversa à do espínio, a qual possui simetria cúbica e é semelhante à estrutura do espínio (Seção 12.2). A estrutura cristalina inversa à do espínio pode ser imaginada como tendo sido gerada pelo empilhamento de planos de empacotamento fechado de íons O^{2-} . Novamente, há dois tipos de posições que podem ser ocupadas pelos cátions ferro, como está ilustrado na Figura 12.7. Para uma delas, o número de coordenação é 4 (coordenação tetraédrica) — ou seja, cada íon Fe está envolvido por quatro átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos. Para a outra posição, o número de coordenação é 6 (coordenação octaédrica). Nessa estrutura inversa à do espínio, metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) está localizada em posições octaédricas, enquanto a outra metade encontra-se em posições tetraédricas. Os íons Fe^{2+} , divalentes, estão todos localizados em posições octaédricas. O fator crítico é o arranjo dos momentos de *spin* dos íons Fe, como representado na Figura 20.9 e na Tabela 20.3. Os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} localizados nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente uns com os outros; entretanto, eles estão posicionados em uma direção oposta à dos íons Fe^{3+} localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Isso resulta do acoplamento antiparalelo de íons ferro adjacentes. Dessa forma, os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} cancelam-se mutuamente, não dando nenhuma contribuição resultante para a magnetização do sólido. Todos os íons Fe^{2+} apresentam seus momentos alinhados na mesma direção; esse momento total é responsável pela magnetização resultante (veja a Tabela 20.3). Dessa forma, a magnetização de saturação de um sólido ferrimagnético pode ser calculada a partir do produto do momento magnético de *spin* resultante para cada íon Fe^{2+} e o número de íons Fe^{2+} ; isso corresponde ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos dos íons Fe^{2+} na amostra de Fe_3O_4 .

Ferritas cúbicas com outras composições podem ser produzidas pela adição de íons metálicos que substituem alguns dos íons ferro na estrutura cristalina. Novamente, a partir da fórmula química da ferrita, $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, além do íon Fe^{2+} , o M^{2+} pode representar íons divalentes, tais como Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , cada qual com um momento magnético de *spin* resultante diferente de 4; vários estão listados na Tabela 20.4. Dessa forma, por um ajuste da composição, podem ser produzidos compostos de ferrita com uma faixa de propriedades magnéticas. Por exemplo, a ferrita de níquel tem a fórmula NiFe_2O_4 . Também podem ser produzidos outros compostos contendo misturas de dois

Tabela 20.3

A Distribuição de Momentos Magnéticos de Spin para os Íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma Célula Unitária de Fe_3O_4 ^a

Cátion	Sítio Octaédrico da Rede	Sítio Tetraédrico da Rede	Momento Magnético Resultante
Fe^{3+}	↑↑↑↑	↓↓↓↓	Cancelamento completo
	↑↑↑↑	↓↓↓↓	
Fe^{2+}	↑↑↑↑	—	↑↑↑↑
	↑↑↑↑	—	↑↑↑↑

^aCada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions.

íons metálicos divalentes, tais como o $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que a razão $\text{Mn}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ pode ser variada; esses compostos são chamados *ferritas mistas*.

Outros materiais cerâmicos, além das ferritas cúbicas, também são ferrimagnéticos; esses materiais incluem as ferritas hexagonais e as granadas. As ferritas hexagonais têm estrutura cristalina semelhante à estrutura inversa do espinélio, com simetria hexagonal, em vez de cúbica. A fórmula química para esses materiais pode ser representada por $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$, em que A é um metal divalente, como bário, chumbo ou estrôncio, e B é um metal trivalente, tal como alumínio, gálio, cromo ou ferro. Os dois exemplos mais comuns de ferritas hexagonais são o $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ e o $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

As granadas têm estrutura cristalina muito complicada, que é representada pela fórmula geral $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; aqui, M representa um íon de terra rara, como o samário, o európio, o gadolínio, ou o ítrio. A granada de ferro e ítrio ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), algumas vezes representada como YIG, é o material mais comum desse tipo.

As magnetizações de saturação para os materiais ferrimagnéticos não são tão elevadas quanto para os ferromagnéticos. Por outro lado, as ferritas, sendo materiais cerâmicos, são bons isolantes elétricos. Para algumas aplicações magnéticas, tais como em transformadores de alta frequência, é mais desejável uma baixa condutividade elétrica.



Verificação de Conceitos 20.1 Cite as principais semelhanças e diferenças entre os materiais ferromagnéticos e os ferrimagnéticos.

Verificação de Conceitos 20.2 Qual é a diferença entre as estruturas cristalinas normal e inversa do espinélio?

Sugestão: É útil consultar a Seção 12.2.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

PROBLEMA-EXEMPLO 20.2

Determinação da Magnetização de Saturação para o Fe_3O_4

Calcule a magnetização de saturação para o Fe_3O_4 , dado que cada célula unitária cúbica contém 8 íons Fe^{2+} e 16 íons Fe^{3+} e que o comprimento da aresta da célula unitária é de 0,839 nm.

Tabela 20.4

Momentos Magnéticos Resultantes para Seis Cátions

Cátion	Momento Magnético de Spin Resultante (Magnétons de Bohr)
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

Magnetização de saturação para um material ferrimagnético (Fe_3O_4)

Cálculo do número de magnétons de Bohr por célula unitária

Solução

Este problema é resolvido de maneira semelhante ao Problema-Exemplo 20.1, exceto pelo fato de que nesse caso a base de cálculo é por célula unitária, e não por átomo ou íon.

A magnetização de saturação será igual ao produto entre o número N' de magnétons de Bohr por metro cúbico de Fe_3O_4 e o momento magnético por magnéton de Bohr μ_B ,

$$M_s = N' \mu_B \quad (20.11)$$

Agora, N' é simplesmente o número de magnétons de Bohr por célula unitária n_B dividido pelo volume da célula unitária V_C , ou seja,

$$N' = \frac{n_B}{V_C} \quad (20.12)$$

Novamente, a magnetização resultante é devida apenas aos íons Fe^{2+} . Uma vez que existem 8 íons Fe^{2+} por célula unitária e 4 magnétons de Bohr por íon Fe^{2+} , n_B vale 32. Além disso, a célula unitária é cúbica, e $V_C = a^3$, em que a é o comprimento da aresta da célula unitária. Dessa forma,

$$\begin{aligned} M_s &= \frac{n_B \mu_B}{a^3} \\ &= \frac{(32 \text{ magnétons de Bohr/célula unitária}) (9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{magnéton de Bohr})}{(0,839 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{célula unitária}} \\ &= 5,0 \times 10^5 \text{ A/m} \end{aligned} \quad (20.13)$$

EXEMPLO DE PROJETO 20.1

Projeto de um Material Magnético à Base de Ferrita Mista

Projete um material magnético à base de uma ferrita mista com estrutura cúbica que tenha uma magnetização de saturação de $5,25 \times 10^5 \text{ A/m}$.

Solução

De acordo com o Problema-Exemplo 20.2, a magnetização de saturação para o Fe_3O_4 é de $5,0 \times 10^5 \text{ A/m}$. Para aumentar a magnitude de M_s é necessário substituir uma fração dos íons Fe^{2+} por um íon metálico divalente que tenha um momento magnético maior — por exemplo, o Mn^{2+} ; a partir da Tabela 20.4, pode-se observar que existem 5 magnétons de Bohr/íon Mn^{2+} , em comparação com 4 magnétons de Bohr/íon Fe^{2+} . Em primeiro lugar, vamos empregar a Equação 20.13 para calcular o número de magnétons de Bohr por célula unitária (n_B), supondo que a adição dos íons Mn^{2+} não altera o comprimento da aresta da célula unitária (0,839 nm). Dessa forma,

$$\begin{aligned} n_B &= \frac{M_s a^3}{\mu_B} \\ &= \frac{(5,25 \times 10^5 \text{ A/m})(0,839 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{célula unitária}}{9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{magnéton de Bohr}} \\ &= 33,45 \text{ magnétons de Bohr/célula unitária} \end{aligned}$$

Se deixarmos que x represente a fração de íons Mn^{2+} que substituiu íons Fe^{2+} , então a fração de íons Fe^{2+} que permaneceu sem ser substituída é igual a $(1 - x)$. Além disso, uma vez que existem 8 íons divalentes em cada célula unitária, podemos escrever a seguinte expressão:

$$8[5x + 4(1 - x)] = 33,45$$

que leva a $x = 0,181$. Dessa forma, se 18,1 %a dos íons Fe^{2+} no Fe_3O_4 forem substituídos por íons Mn^{2+} , a magnetização de saturação será aumentada para $5,25 \times 10^5 \text{ A/m}$.

20.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

A temperatura também pode influenciar as características magnéticas dos materiais. Lembre-se de que a elevação da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos são livres para girar; dessa forma, com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados.

Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, os movimentos térmicos dos átomos atuam contra as forças de acoplamento entre os momentos dos dipolos atômicos adjacentes, causando algum desalinhamento do dipolo, independentemente do fato de um campo externo estar presente. Isso resulta em uma diminuição da magnetização de saturação tanto para os materiais ferromagnéticos quanto para os ferrimagnéticos. A magnetização de saturação é máxima a 0 K, temperatura na qual as vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente e então cai abruptamente para zero; isso se denomina **temperatura de Curie**, T_c . Os comportamentos magnetização-temperatura para o ferro e para o Fe_3O_4 estão representados na Figura 20.10. Em T_c , as forças mútuas de acoplamento de *spins* são completamente destruídas, de modo que em temperaturas acima de T_c tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos são paramagnéticos. A magnitude da temperatura de Curie varia de material para material; por exemplo, para o ferro, o cobalto, o níquel e o Fe_3O_4 , os respectivos valores são 768°C, 1120°C, 335°C e 585°C.

O antiferromagnetismo também é afetado pela temperatura; esse comportamento desaparece no que é denominado *temperatura de Néel*. Em temperaturas acima desse ponto, os materiais antiferromagnéticos também se tornam paramagnéticos.

temperatura de Curie



Verificação de Conceitos 20.3 Explique por que repetidas quedas de um ímã permanente sobre o piso farão com que ele fique desmagnetizado.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

20.7 DOMÍNIOS E HISTERESES

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que esteja em uma temperatura abaixo de T_c é composto por regiões de pequeno volume nas quais há um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnéticos em uma mesma direção, como ilustrado na Figura 20.11. Tal região

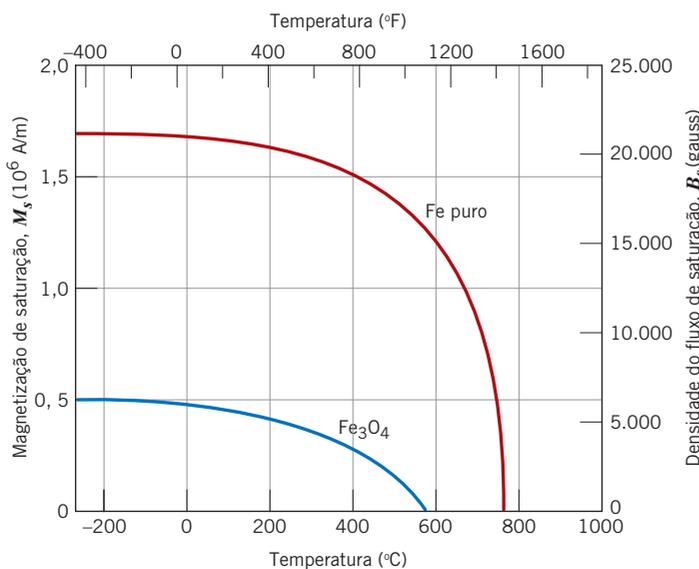


Figura 20.10 Gráfico da magnetização de saturação em função da temperatura para o ferro e o Fe_3O_4 . [Adaptada de J. Smit e H. P. J. Wijn, *Ferrites*. Copyright © 1959 por N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland). Reimpressa com permissão.]

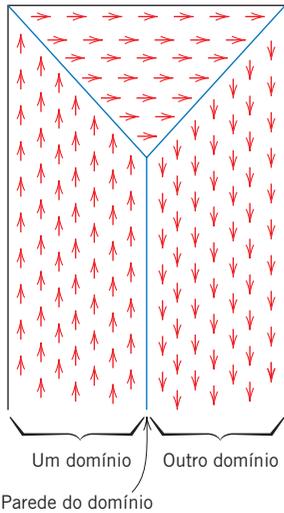


Figura 20.11 Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. Dentro de cada domínio, todos os dipolos estão alinhados, embora a direção do alinhamento varie de um domínio para outro.

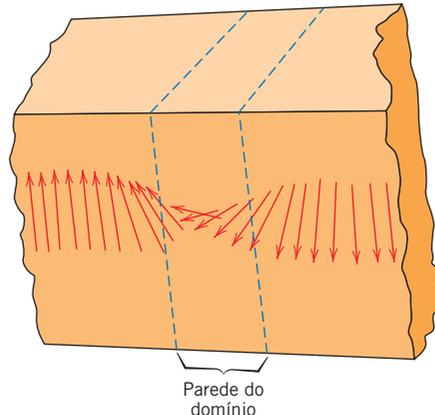


Figura 20.12 Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de um domínio. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

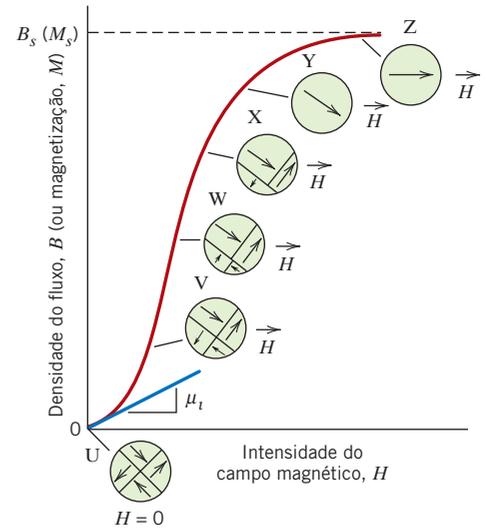
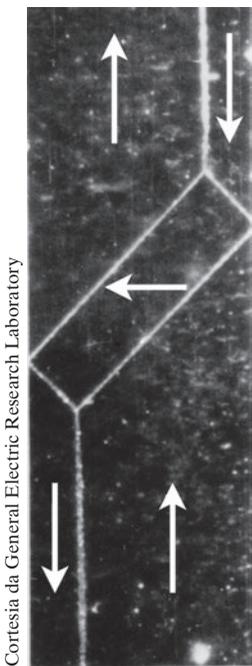


Figura 20.13 Comportamento de B em função de H para um material ferromagnético ou ferrimagnético que inicialmente estava desmagnetizado. Estão representadas as configurações dos domínios durante vários estágios da magnetização. A densidade do fluxo de saturação B_s , a magnetização M_s e a permeabilidade inicial μ_i também estão indicadas. (Adaptada de O. H. Wyatt e D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974. Reimpressa com permissão da Cambridge University Press.)



Micrografia mostrando a estrutura do domínio de um monocristal de ferro (as setas indicam as direções da magnetização).

é denominada um *domínio*, e cada um está magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios adjacentes estão separados por contornos ou paredes de domínio, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente (Figura 20.12). Normalmente, os domínios têm dimensões microscópicas, e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em mais de um único domínio. Dessa forma, em uma peça de material com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios, e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização. A magnitude do campo M para o sólido como um todo é a soma vetorial das magnetizações de todos os domínios, em que a contribuição de cada domínio é ponderada de acordo com sua fração volumétrica. Para uma amostra não magnetizada, a soma vetorial apropriadamente ponderada das magnetizações de todos os domínios é igual a zero.

A densidade do fluxo B e a intensidade do campo H não são proporcionais para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Se inicialmente o material não estiver magnetizado, então B varia em função de H , como está mostrado na Figura 20.13. A curva começa na origem, e conforme H aumenta, o campo B começa a aumentar lentamente, então mais rapidamente, finalmente nivelando-se e ficando independente de H . Esse valor máximo de B é a densidade do fluxo de saturação B_s , e a magnetização correspondente é a magnetização de saturação M_s , mencionada anteriormente. Uma vez que a permeabilidade μ na Equação 20.2 é a inclinação da curva de B em função de H , pode-se observar a partir da Figura 20.13 que a permeabilidade varia em função de H e é dependente de H . Ocasionalmente, a inclinação da curva de B em função de H no ponto $H = 0$ é especificada como uma propriedade do material, denominada *permeabilidade inicial* μ_i , como indicado na Figura 20.13.

Conforme um campo H é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho em razão do movimento dos contornos dos domínios. Nos detalhes (identificados pelas letras U a Z) da Figura 20.13 estão representadas as estruturas esquemáticas dos domínios em vários pontos ao longo da curva de B em função de H . Inicialmente, os momentos dos domínios estão orientados aleatoriamente, de forma que não existe nenhum campo B (ou M) resultante (detalhe U). Conforme o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados (ou que estão praticamente alinhados) em direções favoráveis em relação ao campo aplicado crescem à custa daqueles domínios que estão orientados desfavoravelmente (detalhes V a X). Esse processo continua com o aumento da

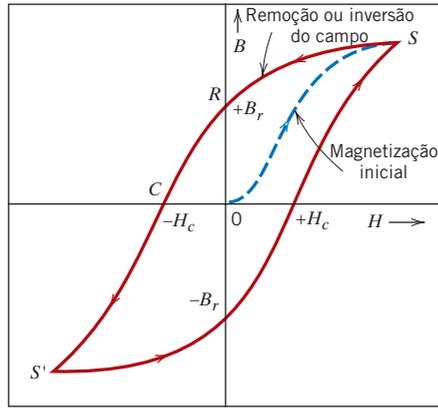


Figura 20.14 Densidade do fluxo magnético em função da intensidade do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S'). O ciclo da histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência B_r e a força coercitiva H_c também estão mostradas.

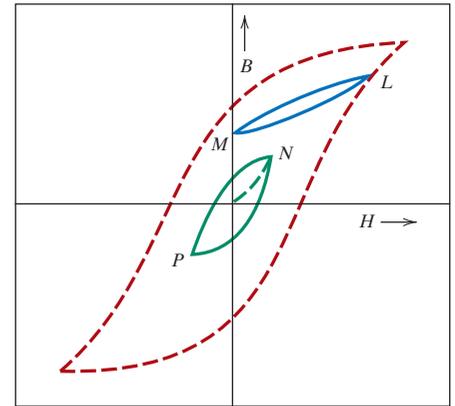


Figura 20.15 Curva de histerese em condições abaixo da saturação (curva NP) dentro do ciclo de saturação para um material ferromagnético. O comportamento $B-H$ para a inversão do campo em uma condição diferente da de saturação está indicado pela curva LM .

intensidade do campo, até que a amostra macroscópica torna-se um único domínio, o qual está praticamente alinhado com o campo (detalhe Y). A saturação é atingida quando esse domínio, por meio de rotação, fica orientado com o campo H (detalhe Z).

A partir da saturação — ponto S na Figura 20.14 — conforme o campo H é reduzido pela inversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu traçado original. É produzido um efeito de **histerese**, em que o campo B defasa-se em relação ao campo H aplicado, ou diminui em uma taxa mais baixa. Em um campo H nulo (ponto R sobre a curva) existe um campo B residual que é denominado **remanência**, ou *densidade do fluxo remanescente*, B_r ; o material permanece magnetizado na ausência de um campo externo H .

O comportamento de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados pelos movimentos das paredes dos domínios. Com a inversão da direção do campo a partir da saturação (ponto S na Figura 20.14), o processo pelo qual a estrutura do domínio varia é invertido. Em primeiro lugar, existe uma rotação do único domínio com o campo invertido. Em seguida, são formados domínios que apresentam momentos magnéticos alinhados com o novo campo, os quais crescem à custa dos domínios originais. Crítico para essa explicação é a resistência ao movimento das paredes de domínio que ocorre em resposta ao aumento do campo magnético na direção oposta; isso é responsável pela defasagem de B em relação a H , ou a histerese. Quando o campo aplicado atinge zero, há ainda uma fração volumétrica resultante de domínios que está orientada na direção original, o que explica a existência da remanência B_r .

Para reduzir o campo B no interior da amostra até zero (ponto C na Figura 20.14), um campo H com magnitude $-H_c$ deve ser aplicado em direção oposta àquela do campo original; H_c é denominado **coercividade**, ou, algumas vezes, *força coercitiva*. Com a continuidade do campo aplicado nessa direção inversa, como está indicado na figura, a saturação é finalmente atingida no sentido oposto, o que corresponde ao ponto S' . Uma segunda inversão do campo até o ponto da saturação inicial (ponto S) completa o ciclo simétrico da histerese e também produz tanto uma remanência negativa ($-B_r$) quanto uma coercividade positiva ($+H_c$).

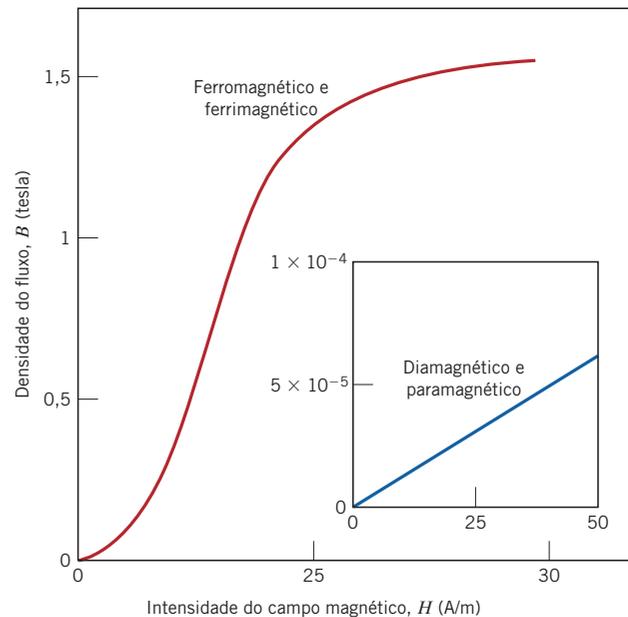
A curva de B em função de H na Figura 20.14 representa um ciclo de histerese levado até a saturação. Não é necessário aumentar o campo H até a saturação antes de inverter a direção do campo; na Figura 20.15, o ciclo NP é uma curva de histerese que corresponde a um campo menor do que o de saturação. Além disso, é possível inverter a direção do campo em qualquer ponto ao longo da curva e gerar outros ciclos de histerese. Um desses ciclos está indicado na curva de saturação da Figura 20.15: para o ciclo LM , o campo H é invertido até zero. Um método para desmagnetizar um material ferromagnético ou ferrimagnético consiste em ciclá-lo repetidamente em um campo H que muda de direção e diminui em magnitude.

histerese

remanência

coercividade

Figura 20.16 Comparação entre os comportamentos de B em função de H para materiais ferromagnéticos/ferrimagnéticos e diamagnéticos/paramagnéticos (gráfico em destaque). Aqui pode ser observado que campos B extremamente pequenos são gerados nos materiais que apresentam apenas comportamento diamagnético/paramagnético, que é a razão pela qual eles são considerados materiais não magnéticos.



Neste ponto, é instrutivo comparar os comportamentos das curvas de B em função de H para materiais paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos/ferrimagnéticos; tal comparação está mostrada na Figura 20.16. A linearidade dos materiais paramagnéticos e diamagnéticos pode ser observada no pequeno gráfico em destaque, enquanto o comportamento de um material ferromagnético/ferrimagnético típico não é linear. Além disso, a razão pela qual se rotulam os materiais paramagnéticos e diamagnéticos como materiais não magnéticos pode ser verificada pela comparação das escalas de B nos eixos verticais dos dois gráficos — em um campo H com intensidade de 50 A/m, a densidade do fluxo para materiais ferromagnéticos/ferrimagnéticos é da ordem de 1,5 tesla, enquanto para os materiais paramagnéticos e diamagnéticos ela é da ordem de 5×10^{-5} tesla.



Verificação de Conceitos 20.4 Esboce esquematicamente em um único gráfico o comportamento de B em função de H para um material ferromagnético (a) a 0 K, (b) em uma temperatura imediatamente abaixo de sua temperatura de Curie e (c) em uma temperatura imediatamente acima de sua temperatura de Curie. Explique sucintamente por que essas curvas têm formas diferentes.

Verificação de Conceitos 20.5 Esboce esquematicamente o comportamento de histerese para um material ferromagnético que está sendo gradualmente desmagnetizado por sua ciclagem em um campo H que muda de direção e diminui de magnitude.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

20.8 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

As curvas de histerese magnética que foram discutidas na Seção 20.7 terão diferentes formas, dependendo de diversos fatores: (1) se a amostra for um monocristal ou um policristal; (2) se for policristalina, se há qualquer orientação preferencial dos grãos; (3) a presença de poros ou de partículas de segunda fase; e (4) de outros fatores, tais como a temperatura e, se uma tensão mecânica estiver sendo aplicada, do estado de tensão.

Por exemplo, a curva de B (ou de M) em função de H para um monocristal de um material ferromagnético depende de sua orientação cristalográfica em relação à direção do campo H aplicado. Esse comportamento está demonstrado na Figura 20.17 para monocristais de níquel (CFC) e de

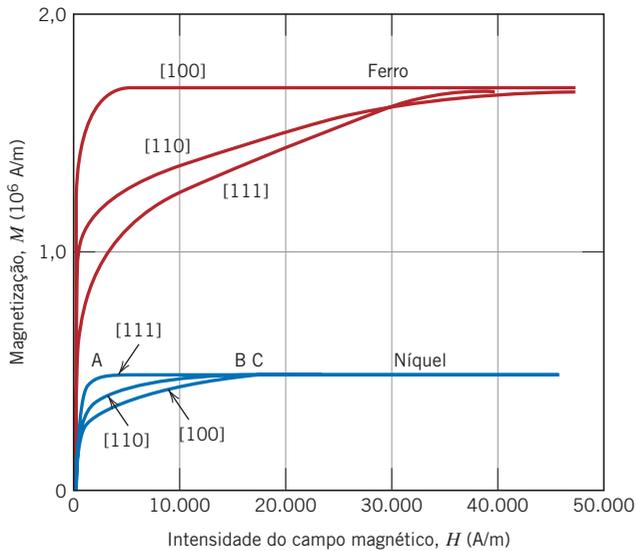


Figura 20.17 Curvas de magnetização para monocristais de ferro e de níquel. Para ambos os metais, uma curva diferente foi gerada quando o campo magnético foi aplicado em cada uma das direções cristalográficas [100], [110] e [111]. (Adaptada de K. Honda e S. Kaya, “On the Magnetisation of Single Crystals of Iron,” *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **15**, 721 (1926); e de S. Kaya, “On the Magnetisation of Single Crystals of Nickel,” *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **17**, 639 (1928).)

ferro (CCC), na qual o campo de magnetização é aplicado nas direções cristalográficas [100], [110] e [111], e na Figura 20.18 para o cobalto (HC) nas direções [0001] e $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$. Essa dependência do comportamento magnético em relação à orientação cristalográfica é denominada *anisotropia magnética* (ou algumas vezes *anisotropia magnetocristalina*).

Para cada um desses materiais existe uma direção cristalográfica na qual a magnetização é mais fácil — ou seja, na qual a saturação (de M) é atingida para o menor campo H ; essa é denominada uma direção de *fácil magnetização*. Por exemplo, para o Ni (Figura 20.17), essa direção é a [111], visto que a saturação ocorre no ponto A; para as orientações [110] e [100] os pontos de saturação correspondem, respectivamente, aos pontos B e C. De maneira correspondente, as direções de fácil magnetização para o Fe e o Co são [100] e [0001], respectivamente (Figuras 20.17 e 20.18). De maneira contrária, uma direção cristalográfica *dura* é aquela direção para a qual a magnetização de saturação é a mais difícil; as direções duras para Ni, Fe e Co são [100], [111] e $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$.

Como foi observado na Seção 20.7, os detalhes na Figura 20.13 representam as configurações dos domínios em vários estágios ao longo da curva de B (ou de M) em função de H durante a magnetização de um material ferromagnético/ferrimagnético. Aqui, cada uma das setas representa uma direção de domínio de fácil magnetização; os domínios cujas direções de fácil magnetização estão mais aproximadamente alinhadas com o campo H crescem à custa dos outros domínios, que diminuem (detalhes V e X). Além disso, a magnetização do único domínio no detalhe Y também corresponde a uma direção fácil. E a saturação é atingida conforme a direção desse domínio gira para longe da direção fácil, para a direção do campo aplicado (detalhe Z).

20.9 MATERIAIS MAGNÉTICOS MOLES

O tamanho e a forma da curva de histerese para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos têm importância prática considerável. A área no interior de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia manifesta-se como calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de elevar sua temperatura.

Tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos são classificados como *moles* ou *duros* com base em suas características de histerese. Os **materiais magnéticos moles** são empregados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia devem ser baixas; um exemplo familiar são os núcleos de transformadores. Por esse motivo, a área relativa dentro do ciclo de histerese deve ser pequena; ela é caracteristicamente fina e estreita, como está representado na Figura 20.19. Consequentemente, um material magnético mole deve apresentar elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade. Um material com essas propriedades pode atingir sua magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno (isto é, pode ser magnetizado e desmagnetizado com facilidade) e ainda possui pequenas perdas de energia por histerese.

material magnético mole

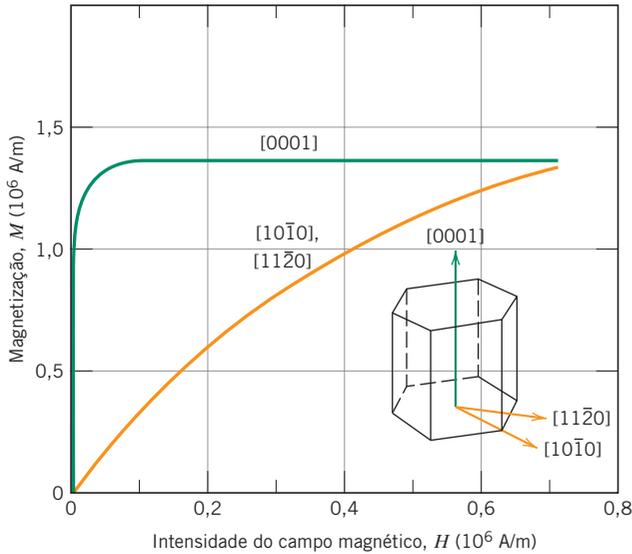


Figura 20.18 Curvas de magnetização para monocristais de cobalto. As curvas foram geradas quando o campo magnético foi aplicado nas direções cristalográficas $[0001]$ e $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$. (Adaptada de S. Kaya, "On the Magnetisation of Single Crystals of Cobalt," *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **17**, 1157 (1928).)

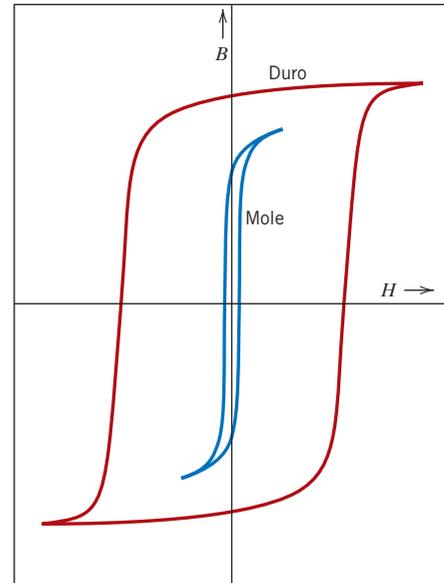


Figura 20.19 Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos mole e duro. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

O campo de saturação ou de magnetização é determinado apenas pela composição do material. Por exemplo, nas ferritas cúbicas, a substituição de um íon metálico divalente, tal como o Ni^{2+} pelo Fe^{2+} no $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, mudará a magnetização de saturação. Entretanto, a suscetibilidade e a coercividade (H_c), que também influenciam a forma da curva de histerese, são sensíveis a variáveis estruturais, em lugar da composição. Por exemplo, um baixo valor de coercividade corresponde ao movimento fácil das paredes dos domínios conforme o campo magnético muda de magnitude e/ou de direção. Os defeitos estruturais, tais como partículas de uma fase não magnética ou vazios no material magnético, tendem a restringir o movimento das paredes do domínio e, dessa forma, aumentar a coercividade. Consequentemente, um material magnético mole deve estar isento de tais defeitos estruturais.

Outra consideração em relação às propriedades dos materiais magnéticos moles está relacionada com a resistividade elétrica. Além das perdas de energia por histerese descritas anteriormente, outras perdas de energia podem resultar das correntes elétricas induzidas em um material magnético por um campo magnético que varia em magnitude e em direção ao longo do tempo; essas são correntes chamadas *correntes parasitas* (correntes de Foucault). É muito desejável minimizar essas perdas de energia nos materiais magnéticos moles pelo aumento da resistividade elétrica. Isso é obtido nos materiais ferromagnéticos pela formação de ligas por solução sólida; as ligas ferro-silício e ferro-níquel são exemplos. As ferritas cerâmicas são comumente utilizadas em aplicações que requerem materiais magnéticos moles, pois, intrinsecamente, elas são isolantes elétricos. No entanto, sua aplicabilidade é um tanto limitada, uma vez que suas suscetibilidades são relativamente pequenas. As propriedades de alguns materiais magnéticos moles estão mostradas na Tabela 20.5.

As características de histerese dos materiais magnéticos moles podem ser melhoradas para algumas aplicações por meio de um tratamento térmico apropriado na presença de um campo magnético. Empregando tal técnica, pode-se produzir um ciclo de histerese com forma quadrada, o que é desejável em algumas aplicações com amplificadores magnéticos e transformadores de pulsos. Além disso, os materiais magnéticos moles são usados em geradores, motores, dínamos e circuitos de comutação.

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Uma Liga Ferro-Silício Usada nos Núcleos de Transformadores

Como mencionado anteriormente nesta seção, os núcleos de transformadores requerem o emprego de materiais magnéticos moles, os quais são magnetizados e desmagnetizados com facilidade (e também apresentam resistividades elétricas relativamente elevadas). Uma liga comumente utilizada para essa aplicação é a liga ferro-silício, listada na Tabela 20.5 (97 %p Fe-3 %p Si). Os monocristais dessa liga são magneticamente anisotrópicos, assim como também o são os monocristais de ferro (como explicado anteriormente). Conseqüentemente, as perdas de energia em transformadores podem ser minimizadas se seus núcleos forem fabricados a partir de monocristais, tal que uma direção do tipo $[100]$ [a direção de fácil magnetização (Figura 20.17)] fique orientada paralelamente à direção do campo magnético aplicado; essa configuração para um núcleo de transformador está representada esquematicamente na Figura 20.20. Infelizmente, os monocristais são caros de preparar e, assim, essa não é uma situação economicamente viável. Uma alternativa melhor — usada comercialmente, pois é mais atrativa economicamente — consiste em fabricar os núcleos a partir de lâminas policristalinas anisotrópicas dessa liga.

Com frequência, os grãos em materiais policristalinos estão orientados de maneira aleatória, resultando em propriedades isotrópicas (Seção 3.15). No entanto, uma maneira de desenvolver anisotropia

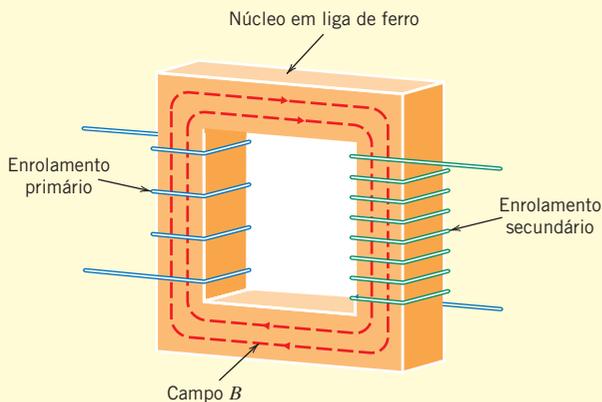


Figura 20.20 Diagrama esquemático de um núcleo de transformador, incluindo a direção do campo B que é gerado.

em metais policristalinos é por meio de deformação plástica — por exemplo, por laminação (Seção 11.4, Figura 11.9b); a laminação é a técnica pela qual são fabricadas as lâminas dos núcleos de transformadores. Uma chapa plana que foi laminada é dita apresentar *textura laminada* (ou em *lâmina*), ou existe uma orientação cristalográfica preferencial dos grãos. Para esse tipo de textura, durante a operação de laminação, para a maioria dos grãos na chapa, um plano cristalográfico específico (hkl) fica alinhado paralelamente (ou praticamente paralelo) à superfície da chapa e, além disso, uma direção $[uvw]$ naquele plano fica paralela (ou praticamente paralela) à direção da laminação. Dessa forma, uma textura de laminação é indicada pela combinação plano-direção, $(hkl)[uvw]$. Para as ligas cúbicas de corpo centrado (para incluir a liga ferro-silício mencionada anteriormente), a textura da laminação é $(110)[001]$, e está representada esquematicamente na Figura 20.21. Assim, os núcleos de transformadores dessa liga ferro-silício são fabricados de maneira que a direção na qual a chapa foi laminada (correspondendo a uma direção do tipo $[001]$ para a maioria dos grãos) fica alinhada paralelamente à direção da aplicação do campo magnético.

As características magnéticas dessa liga podem ser melhoradas ainda mais mediante uma série de procedimentos de deformação e tratamento térmico que produzem uma textura $(100)[001]$.

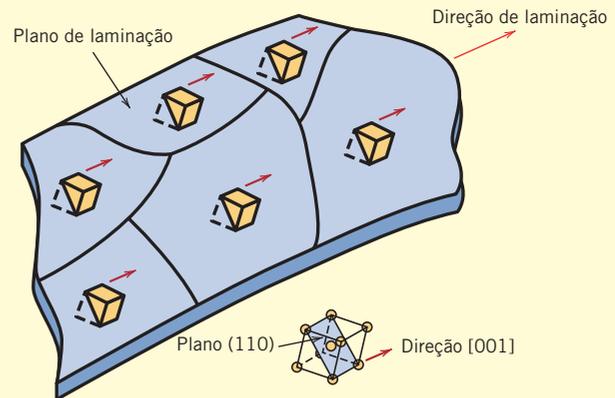


Figura 20.21 Representação esquemática da textura de laminação $(110)[001]$ para o ferro com estrutura cúbica de corpo centrado.

³Para metais e ligas com estrutura cúbica de corpo centrado, as direções $[100]$ e $[001]$ são equivalentes (Seção 3.9) — ou seja, ambas são direções de fácil magnetização.

Tabela 20.5 Propriedades Típicas de Vários Materiais Magnéticos Moles

Material	Composição (%p)	Permeabilidade Relativa Inicial μ_i	Densidade do Fluxo de Saturação B_s [tesla (gauss)]	Perda por Histerese/Ciclo [J/m^3 (erg/cm ³)]	Resistividade ρ ($\Omega \cdot m$)
Lingote de ferro comercial	99,95 Fe	150	2,14 (21.400)	270 (2.700)	$1,0 \times 10^{-7}$
Ferro-silício (orientado)	97 Fe, 3 Si	1.400	2,01 (20.100)	40 (400)	$4,7 \times 10^{-7}$
Permalói 45	55 Fe, 45 Ni	2.500	1,60 (16.000)	120 (1.200)	$4,5 \times 10^{-7}$
Supermalói	79 Ni, 15 Fe, 5 Mo, 0,5 Mn	75.000	0,80 (8.000)	—	$6,0 \times 10^{-7}$
Ferroxcube A	48 MnFe ₂ O ₄ , 52 ZnFe ₂ O ₄	1.400	0,33 (3.300)	~40 (~400)	2.000
Ferroxcube B	36 NiFe ₂ O ₄ , 64 ZnFe ₂ O ₄	650	0,36 (3.600)	~35 (~350)	10^7

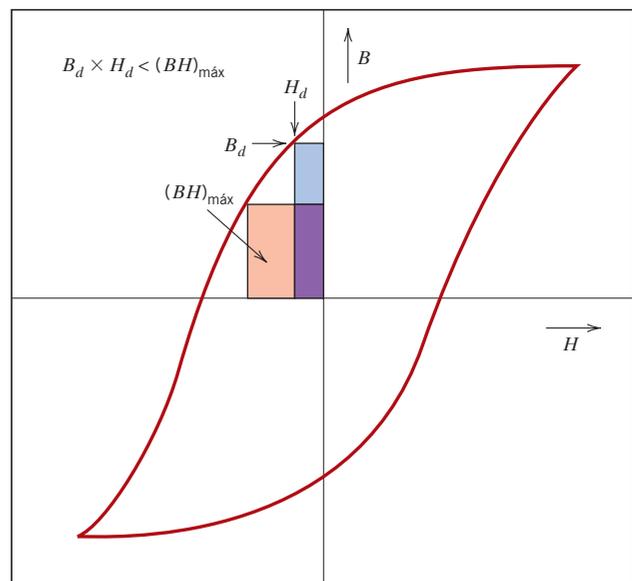
Fonte: Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9ª edição, D. Benjamin (Editor Sênior), 1980. Reproduzida com permissão da ASM International, Materials Park, OH.

20.10 MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS

material magnético duro

Os materiais magnéticos duros são empregados em ímãs permanentes, que devem apresentar alta resistência à desmagnetização. Em termos do comportamento de histerese, um **material magnético duro** apresenta elevada remanência, coercividade e densidade do fluxo de saturação, assim como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese. As características de histerese exibidas pelos materiais magnéticos duros e moles estão comparadas na Figura 20.19. As duas características mais importantes em relação às aplicações desses materiais são a coercividade e o que é denominado *produto de energia*, designado como $(BH)_{\text{máx}}$. Esse $(BH)_{\text{máx}}$ corresponde à área do maior retângulo B - H que pode ser construído dentro do segundo quadrante da curva de histerese, Figura 20.22; suas unidades são kJ/m^3 (MGOe).⁴ O valor do produto de energia é representativo da energia necessária para desmagnetizar um ímã permanente; ou seja, quanto maior o valor de $(BH)_{\text{máx}}$, mais duro é o material em termos de suas características magnéticas.

Figura 20.22 Curva de magnetização esquemática que mostra a histerese. No segundo quadrante estão desenhados dois retângulos para o produto de energia B - H ; a área do retângulo identificado como $(BH)_{\text{máx}}$ é a maior possível, e é maior que a área definida por B_d - H_d .



⁴O MGOe é definido como

$$1 \text{ MGOe} = 10^6 \text{ gauss-oersted}$$

A conversão de unidades cgs-uem para unidades SI é realizada através da relação

$$1 \text{ MGOe} = 796 \text{ kJ/m}^3$$

O comportamento de histerese está relacionado com a facilidade com que os contornos dos domínios magnéticos se movem; impedindo o movimento das paredes dos domínios, a coercividade e a suscetibilidade são melhoradas, de modo que é necessário um grande campo externo para a desmagnetização. Além disso, essas características estão relacionadas com a microestrutura do material.



Verificação de Conceitos 20.6 Para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, é possível controlar de diversas maneiras (por exemplo, por alteração na microestrutura e adições de impurezas) a facilidade pela qual as paredes do domínio se movem conforme o campo magnético é variado. Esboce um ciclo de histerese esquemático de B em função de H para um material ferromagnético e superponha nesse gráfico as alterações que ocorreriam no ciclo, se os movimentos dos contornos dos domínios fossem impedidos.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Materiais Magnéticos Duros Convencionais

Os materiais magnéticos duros enquadram-se em duas categorias principais: convencional e de alta energia. Os materiais convencionais apresentam valores de $(BH)_{\text{máx}}$ que variam entre aproximadamente 2 e 80 kJ/m³ (0,25 e 10 MGOe). Esses materiais incluem os materiais ferromagnéticos [aços-ímãs, ligas cunife (Cu-Ni-Fe), ligas alnico (Al-Ni-Co)], assim como as ferritas hexagonais (BaO-6Fe₂O₃). A Tabela 20.6 lista algumas das propriedades críticas de vários desses materiais magnéticos duros.

Os aços-ímãs duros são ligados normalmente com tungstênio e/ou cromo. Sob as condições apropriadas de tratamento térmico, esses dois elementos combinam-se facilmente com o carbono presente no aço para formar partículas de precipitado de carbeto de tungstênio e carbeto de cromo, que são particularmente eficazes na obstrução do movimento das paredes dos domínios. Para as outras ligas metálicas, um tratamento térmico apropriado forma partículas ferro-cobalto extremamente pequenas, compostas por um único domínio e altamente magnéticas, no interior de uma fase matriz não magnética.

Tabela 20.6 Propriedades Típicas de Vários Materiais Magnéticos Duros

Material	Composição (%)	Remanência B_r , [tesla (gauss)]	Coercividade H_c [amp-espira/m (Oe)]	$(BH)_{\text{máx}}$ [kJ/m ³ (MGOe)]	Temperatura de Curie T_c [°C (°F)]	Resistividade ρ ($\Omega \cdot m$)
Aço ao tungstênio	92,8 Fe, 6 W, 0,5 Cr, 0,7 C	0,95 (9.500)	5.900 (74)	2,6 (0,33)	760 (1.400)	$3,0 \times 10^{-7}$
Cunife	20 Fe, 20 Ni, 60 Cu	0,54 (5.400)	44.000 (550)	12 (1,5)	410 (770)	$1,8 \times 10^{-7}$
Alnico 8 sinterizado	34 Fe, 7 Al, 15 Ni, 35 Co, 4 Cu, 5 Ti	0,76 (7.600)	125.000 (1.550)	36 (4,5)	860 (1.580)	—
Ferrita 3 sinterizada	BaO-6Fe ₂ O ₃	0,32 (3.200)	240.000 (3.000)	20 (2,5)	450 (840)	$\sim 10^4$
Terra rara de cobalto 1	SmCo ₅	0,92 (9.200)	720.000 (9.000)	170 (21)	725 (1.340)	$5,0 \times 10^{-7}$
Neodímio-ferro-boro sinterizado	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1,16 (11.600)	848.000 (10.600)	255 (32)	310 (590)	$1,6 \times 10^{-6}$

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Copyright © 1990 por ASM International. Reimpressa com permissão da ASM International, Materials Park, OH.

Materiais Magnéticos Duros de Alta Energia

Os materiais magnéticos permanentes com produtos de energia superiores a aproximadamente 80 kJ/m^3 (10 MGOe) são considerados do tipo de alta energia. Esses materiais são compostos intermetálicos recentemente desenvolvidos, com uma variedade de composições; os dois que encontraram exploração comercial são o SmCo_5 e o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Suas propriedades magnéticas também estão listadas na Tabela 20.6.

Ímãs Samário-Cobalto

O samário-cobalto, SmCo_5 , é membro de um grupo de ligas que são combinações do cobalto ou do ferro com um elemento terra rara leve; várias dessas ligas exibem comportamento magnético duro de alta energia, mas o SmCo_5 é o único com importância comercial. O produto de energia do SmCo_5 [entre 120 e 240 kJ/m^3 (15 e 30 MGOe)] é consideravelmente maior que dos materiais magnéticos duros convencionais (Tabela 20.6); além disso, ele possui coercividades relativamente elevadas. Técnicas de metalurgia do pó são empregadas para fabricar os ímãs de SmCo_5 . O material, com os elementos de liga apropriados, é primeiro moído até formar um pó fino; as partículas pulverizadas são alinhadas utilizando-se um campo magnético externo, e depois são prensadas na forma desejada. A peça é, então, sinterizada em uma temperatura elevada, após passar por outro tratamento térmico que melhora suas propriedades magnéticas.

Ímãs Neodímio-Ferro-Boro

O samário é um material raro e relativamente caro; além disso, o preço do cobalto é variável e suas fontes não são confiáveis. Consequentemente, as ligas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tornaram-se os materiais escolhidos para um grande número e uma ampla diversidade de aplicações que requerem materiais magnéticos duros. As coercividades e os produtos de energia desses materiais são comparáveis aos das ligas samário-cobalto (Tabela 20.6).

O comportamento de magnetização-desmagnetização desses materiais é função da mobilidade das paredes dos domínios, a qual, por sua vez, é controlada pela microestrutura final — ou seja, pelo tamanho, forma e orientação dos cristalitos ou grãos, assim como pela natureza e pela distribuição de quaisquer partículas de uma segunda fase que estiverem presentes. A microestrutura dependerá de como o material é processado. Duas técnicas de processamento diferentes estão disponíveis para a fabricação dos ímãs $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: metalurgia do pó (sinterização) e solidificação rápida. O procedimento empregado na metalurgia do pó é semelhante ao utilizado para as ligas SmCo_5 . No caso da solidificação rápida, a liga fundida é resfriada muito rapidamente, produzindo uma fita sólida fina, amorfa ou com grãos muito finos. Esse material em forma de fita é então pulverizado, compactado na forma desejada e subsequentemente tratado termicamente. A solidificação rápida é o processo mais complexo entre os dois processos de fabricação; entretanto, é um processo contínuo, enquanto a metalurgia do pó é um processo em batelada, que apresenta suas inerentes desvantagens.

Esses materiais magnéticos duros de alta energia são empregados em uma gama de dispositivos diferentes, em diversos campos tecnológicos. Uma aplicação usual é em motores. Os ímãs permanentes são muito superiores aos eletroímãs, uma vez que seus campos magnéticos são mantidos continuamente, sem a necessidade de consumo de energia elétrica; além disso, nenhum calor é gerado durante a operação. Os motores que utilizam ímãs permanentes são muito menores que seus análogos com eletroímãs, e são utilizados extensivamente em unidades com potências de frações de um cavalo-vapor. Algumas aplicações familiares desses motores incluem as seguintes: furadeiras e chaves de parafuso sem fio; automóveis (na partida, em vidros elétricos, no limpador de para-brisas, no esguicho de água e nos motores de ventiladores); gravadores de áudio e vídeo; relógios; alto-falantes em sistemas de áudio, fones de ouvido leves, e aparelhos auditivos; e periféricos de computador.

20.11 ARMAZENAMENTO MAGNÉTICO

Os materiais magnéticos são importantes na área de armazenamento de informações; de fato, a gravação magnética⁵ tornou-se virtualmente a tecnologia universal para o armazenamento de informações eletrônicas. Isso fica evidenciado pela preponderância dos meios de armazenamento em disco [por exemplo, em computadores (tanto *desktop* quanto *laptop*), além de *drives* de disco rígido

⁵O termo *gravação magnética* é empregado, com frequência, para representar a gravação e o armazenamento de sinais de áudio e vídeo, enquanto no campo da computação o termo *armazenamento magnético* é frequentemente preferido.

em filmadoras de alta definição], cartões de crédito/débito (tiras magnéticas), e assim por diante. Enquanto elementos semicondutores servem como a memória principal nos computadores, os discos rígidos magnéticos são usados normalmente como memórias secundárias, pois são capazes de armazenar maior quantidade de informações e a um menor custo; no entanto, suas taxas de transferência são mais lentas. Além disso, as indústrias de gravação e de televisão dependem, em larga escala, das fitas magnéticas para o armazenamento e a reprodução de sequências de áudio e vídeo. Adicionalmente, fitas são usadas em grandes sistemas de computadores para o arquivamento de dados e como cópias de segurança.

Essencialmente, os *bytes* de computador, o som, ou as imagens visuais na forma de sinais elétricos são gravados magneticamente em segmentos muito pequenos do meio de armazenamento magnético — uma fita ou um disco. A transferência para a fita ou disco (isto é, “gravação”) e a recuperação da fita ou disco (isto é, “leitura”) são obtidas por meio de um sistema de gravação que consiste em cabeçotes de leitura e gravação. Nos *drives* de disco rígido, esse sistema de cabeçote é suportado acima e muito próximo do meio magnético por um mancal de ar que é autogerado conforme o meio passa por baixo em velocidades de rotação relativamente elevadas.⁶ Por outro lado, as fitas fazem um contato físico com os cabeçotes durante as operações de leitura e gravação. As velocidades da fita podem ser tão elevadas quanto 10 m/s.

Como observado anteriormente, existem dois tipos principais de meios magnéticos: *drives de disco rígido* (HDD — *hard disk drive*) e *fitas magnéticas* — os quais vamos discutir sucintamente.

Drives de Disco Rígido

Os *drives* de armazenamento magnético de discos rígidos consistem em discos circulares rígidos com diâmetros que variam entre aproximadamente 65 mm (2,5 in) e 95 mm (3,75 in). Durante os processos de gravação e leitura, o disco gira em velocidades relativamente elevadas — 5400 e 7200 rpm são comuns. São possíveis altas taxas de armazenamento e recuperação de dados com os HDDs, assim como também são possíveis altas densidades de armazenamento.

Na tecnologia atual de HDD, os “bits magnéticos” apontam para cima ou para baixo perpendicularmente ao plano da superfície do disco; esse esquema é conhecido como *gravação magnética perpendicular* (abreviado como PMR — *perpendicular magnetic recording*) e está apresentado esquematicamente na Figura 20.23.

Os dados (ou bits) são introduzidos (gravados) no meio de armazenamento utilizando um cabeçote de gravação indutivo. Em um projeto de cabeçote, apresentado na Figura 20.23, um fluxo magnético de gravação variável no tempo é gerado na extremidade da haste principal — um núcleo de material ferromagnético/ferrimagnético ao redor do qual está enrolado o fio de uma bobina — por uma corrente elétrica (que também varia no tempo), a qual passa através da bobina. Esse fluxo penetra através da camada de armazenamento magnético para o interior de uma subcamada magne-

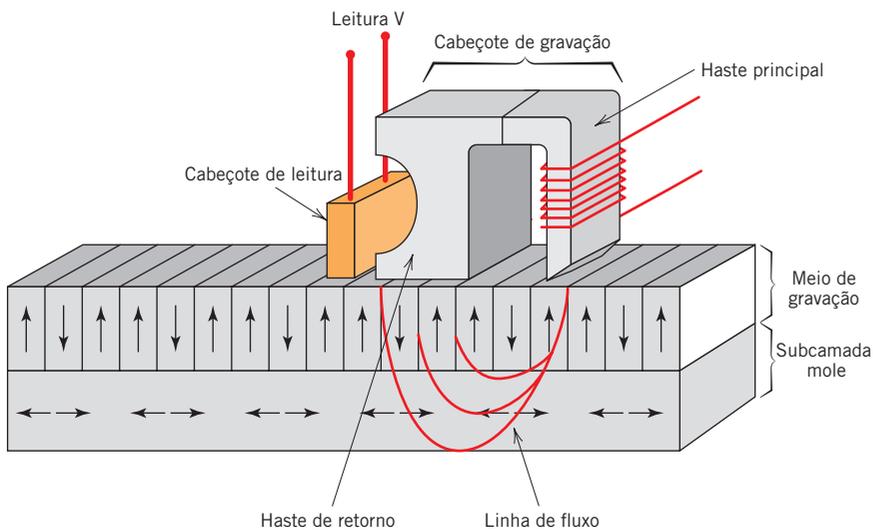


Figura 20.23 Diagrama esquemático de um *drive* de disco rígido que emprega o meio de gravação magnética perpendicular; também estão mostrados o cabeçote de gravação indutivo e o cabeçote de leitura magnetorresistivo. (Cortesia de HGST, uma empresa da Western Digital Company.)

⁶Algumas vezes, diz-se que o cabeçote “voa” sobre o disco.

ticamente mole, e então entra novamente no conjunto do cabeçote através de uma haste de retorno (Figura 20.23). Um campo magnético muito intenso é concentrado na camada de armazenamento abaixo da extremidade da haste principal. Nesse ponto, os dados são gravados na medida em que uma região muito pequena da camada de armazenamento fica magnetizada. Com a remoção do campo (isto é, conforme o disco continua sua rotação), a magnetização permanece; ou seja, o sinal (ou seja, os dados) foi guardado. O armazenamento de dados digital (isto é, na forma de “uns” e “zeros”) encontra-se na forma de diminutos padrões de magnetização; os “uns” e “zeros” correspondem à presença ou à ausência de inversões na direção magnética entre regiões adjacentes.

A recuperação de dados do meio de armazenamento é realizada empregando-se um cabeçote de leitura magnetorresistivo (Figura 20.23). Durante a leitura, os campos magnéticos dos padrões magnéticos gravados são sentidos por esse cabeçote; esses campos produzem mudanças na resistência elétrica. Os sinais resultantes são então processados para reproduzir os dados originais.

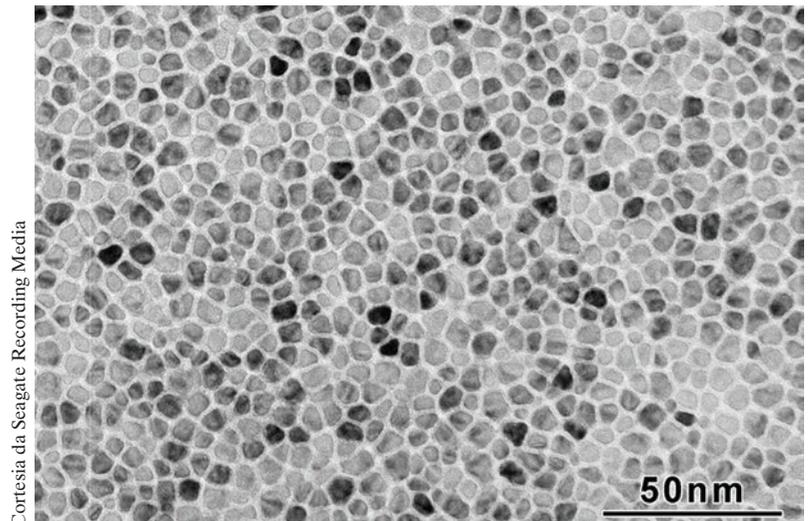
A camada de armazenamento é composta por um *meio granular* — uma película fina (15 a 20 nm de espessura) que consiste em grãos muito pequenos (~10 nm em diâmetro) e isolados de uma liga cobalto-cromo com estrutura HC, os quais são magneticamente anisotrópicos. Outros elementos de liga (notavelmente Pt e Ta) são adicionados para melhorar a anisotropia magnética, assim como para formar óxidos que segregam os contornos de grão, que isolam os grãos. A Figura 20.24 é uma micrografia eletrônica de transmissão que mostra a estrutura do grão da camada de armazenamento de um HDD. Cada grão é um único domínio que está orientado com o seu eixo *c* (isto é, a direção cristalográfica [0001]) perpendicular (ou praticamente perpendicular) à superfície do disco. Essa direção [0001] é a direção de fácil magnetização para o Co (Figura 20.18); dessa forma, quando magnetizado, a direção de magnetização de cada grão tem essa orientação perpendicular desejada. O armazenamento confiável de dados requer que cada *bit* gravado no disco englobe aproximadamente 100 grãos. Além disso, existe um limite inferior para o tamanho do grão; para tamanhos de grão abaixo desse limite, há a possibilidade de a direção de magnetização inverter-se espontaneamente em razão dos efeitos da agitação térmica (Seção 20.6), o que causa uma perda dos dados armazenados.

A capacidade de armazenamento atual dos HDDs perpendiculares é superior a 100 Gbit/in² (10¹¹ bit/in²); a meta final para os HDDs é uma capacidade de armazenamento de 1 Tbit/in² (10¹² bit/in²).

Fitas Magnéticas

O desenvolvimento do armazenamento em fitas magnéticas precedeu aquele em *drives* de disco rígido. Atualmente, o armazenamento em fitas é mais barato que o armazenamento em HDDs; no entanto, as densidades de armazenamento por área são menores para as fitas (por um fator da ordem de 100). As fitas [com largura-padrão de 0,5 in (12,7 mm)] são enroladas em carretéis e fechadas em cartuchos, para proteção e para facilitar o manuseio. Durante a operação, um *drive* de fita, usando motores sincronizados de precisão, enrola a fita de um carretel para outro, passando através de um sistema de cabeçotes de leitura/gravação para acessar um ponto de interesse. A velocidade típica das fitas é de 4,8 m/s; alguns sistemas, no entanto, rodam tão rápido quanto 10 m/s.

Figura 20.24 Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a microestrutura do meio de gravação magnético perpendicular usado em *drives* de disco rígido. Esse “meio granular” consiste em pequenos grãos de uma liga cobalto-cromo (regiões mais escuras) isolados uns dos outros por um óxido de segregação dos contornos de grão (regiões mais claras).



Cortesia da Seagate Recording Media

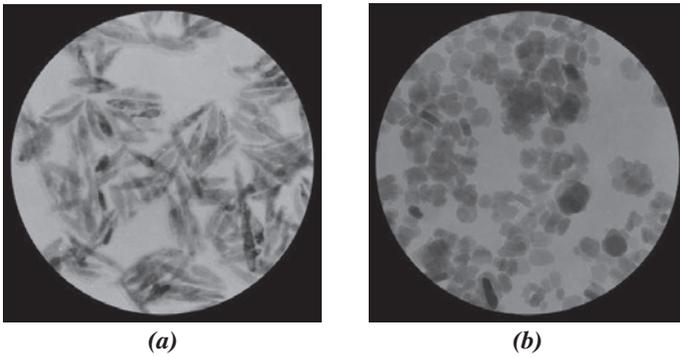


Figura 20.25 Micrografias eletrônicas de varredura mostrando os meios particulados empregados no armazenamento de dados em fita. (a) Partículas metálicas ferromagnéticas em forma de agulha. (b) Partículas ferrimagnéticas de bário-ferrita em forma de placa. As ampliações são desconhecidas. (As fotografias são uma cortesia da Fujifilm, Inc., Divisão de Meios de Gravação.)

Os sistemas de cabeçote para armazenamento em fita são semelhantes àqueles empregados para os HDDs, como descrito anteriormente.

Na tecnologia mais atual de memória em fita, os meios de armazenamento são particulados de materiais magnéticos com dimensões da ordem de dezenas de nanômetros: partículas metálicas ferromagnéticas com formato *acicular* (em forma de agulha) e partículas ferrimagnéticas de bário-ferrita hexagonais e *tabulares* (em forma de placas). Micrografias de ambos os tipos de meios estão mostradas na Figura 20.25. Os produtos em fita usam um tipo de partícula ou o outro (não os dois juntos), dependendo da aplicação. Essas partículas magnéticas são completamente e uniformemente dispersas em adesivo orgânico de alto peso molecular, patenteado, para formar uma camada magnética com aproximadamente 50 nm de espessura. Abaixo dessa camada há um substrato de suporte que é um filme fino não magnético, com espessura entre aproximadamente 100 e 300 nm, fixado à fita. Tanto o polietileno naftalato (PEN) quanto o polietileno tereftalato (PET) são materiais usados para a fita.

Ambos os tipos de partículas são magneticamente *anisotrópicos* — ou seja, elas apresentam uma direção “fácil” ou preferencial ao longo da qual podem ser magnetizadas; por exemplo, para as partículas metálicas, essa direção é paralela aos eixos mais longos. Durante a fabricação, essas partículas são alinhadas de modo que essa direção é paralela à direção do movimento da fita ao passar pelo cabeçote de gravação. Uma vez que cada partícula é um único domínio que pode ser magnetizado apenas em uma direção, ou na direção oposta, pelo cabeçote de gravação, dois estados magnéticos são possíveis. Esses dois estados permitem o armazenamento das informações em formato digital, na forma de “uns” e “zeros”.

Usando o meio de bário-ferrita em forma de placas, foi obtida uma densidade de armazenamento em fita de 6,7 Gbit/in². Para o cartucho de fita padrão industrial tipo LTO (*Linear Tape-Open*), essa densidade corresponde a uma capacidade de armazenamento de 8 Tbytes de dados não comprimidos.

20.12 SUPERCONDUTIVIDADE

Supercondutividade é basicamente um fenômeno elétrico; entretanto, sua discussão foi adiada até este ponto porque há implicações magnéticas relacionadas com o estado supercondutor e, além disso, os materiais supercondutores são usados principalmente em ímãs capazes de gerar grandes campos.

Conforme a maioria dos metais de alta pureza é resfriada até temperaturas próximas a 0 K, a sua resistividade elétrica diminui gradualmente, aproximando-se de um valor pequeno, porém finito, que é característico de cada metal específico. Entretanto, existem alguns poucos materiais para os quais a resistividade em uma temperatura muito baixa cai bruscamente, desde um valor finito até um valor virtualmente igual a zero, permanecendo nesse valor com a continuação do resfriamento. Os materiais que exibem esse último comportamento são chamados de *supercondutores*, e a temperatura na qual eles atingem a **supercondutividade** é denominada temperatura crítica, T_c .⁷ Os comportamentos resistividade-temperatura para materiais supercondutores e não supercondutores estão comparados na Figura 20.26. A temperatura crítica varia de supercondutor para supercondutor, mas encontra-se entre menos de 1 K e aproximadamente 20 K para os metais e as ligas metálicas. Recentemente, demonstrou-se que alguns óxidos cerâmicos complexos apresentam temperaturas críticas acima de 100 K.

supercondutividade

⁷Na literatura científica, o símbolo T_c é empregado para representar tanto a temperatura de Curie (Seção 20.6) quanto a temperatura crítica supercondutora. Esses parâmetros são totalmente diferentes e não devem ser confundidos. Na presente discussão, elas são representadas por T_c e T_C , respectivamente.

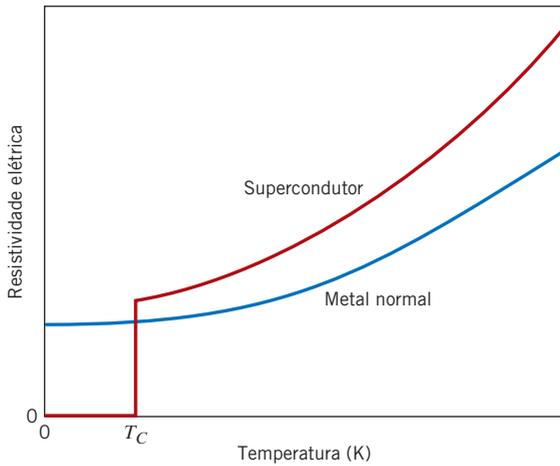


Figura 20.26 Dependência da resistividade elétrica em relação à temperatura para materiais condutores normais e materiais supercondutores na vizinhança de 0 K.

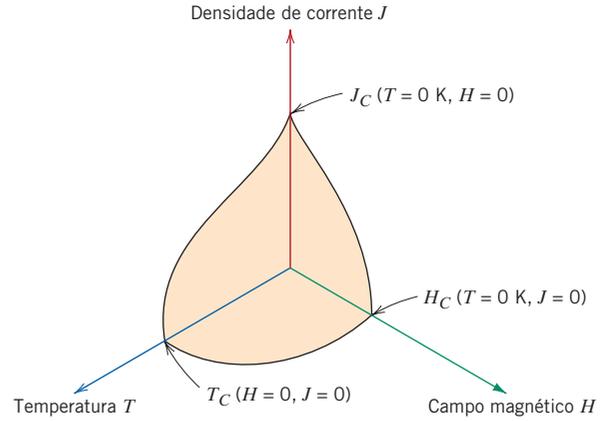


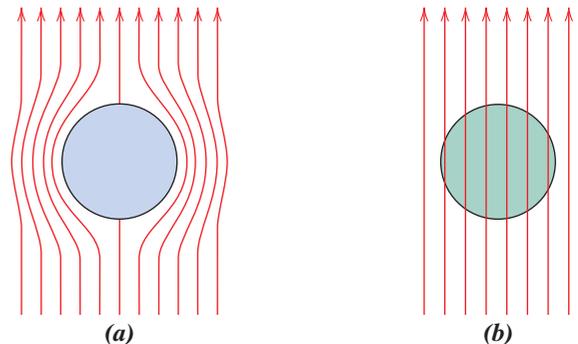
Figura 20.27 Fronteiras entre a temperatura crítica, a densidade de corrente crítica e o campo magnético crítico que separam os estados supercondutor e condutor normal (esquemático).

Em temperaturas abaixo de T_C , o estado supercondutor deixará de existir com a aplicação de um campo magnético suficientemente grande, denominado *campo crítico* H_C , o qual é uma função da temperatura e diminui com o aumento da temperatura. O mesmo pode ser dito para a densidade de corrente; ou seja, existe uma densidade de corrente aplicada crítica J_C abaixo da qual um material é supercondutor. A Figura 20.27 mostra esquematicamente a fronteira no espaço temperatura-campo magnético-densidade de corrente que separa os estados normal e supercondutor. A posição dessa fronteira dependerá do material. Para os valores de temperatura, campo magnético e densidade de corrente localizados entre a origem e essa fronteira, o material será supercondutor; fora da fronteira, a condução é normal.

O fenômeno da supercondutividade tem sido explicado satisfatoriamente por meio de uma teoria consideravelmente complexa. Essencialmente, o estado supercondutor resulta das interações de atração entre pares de elétrons condutores; os movimentos desses elétrons emparelhados tornam-se coordenados de tal modo que a dispersão por vibrações térmicas e por átomos de impurezas é altamente ineficiente. Dessa forma, a resistividade, sendo proporcional à incidência da dispersão dos elétrons, é nula.

Com base na resposta magnética, os materiais supercondutores podem ser divididos em duas classificações, designadas como tipo I e tipo II. Os materiais do tipo I, enquanto no estado supercondutor, são completamente diamagnéticos — ou seja, todo o campo magnético aplicado será excluído do corpo do material, em um fenômeno conhecido como *efeito Meissner*, que está ilustrado na Figura 20.28. Conforme H aumenta, o material permanece diamagnético até o campo magnético crítico H_C ser atingido. Nesse ponto, a condução torna-se normal e ocorre a penetração completa do fluxo magnético. Diversos elementos metálicos, incluindo alumínio, chumbo, estanho e mercúrio, pertencem ao grupo dos supercondutores do tipo I.

Figura 20.28 Representação do efeito Meissner. (a) Enquanto no estado supercondutor, um corpo de um material (círculo) exclui um campo magnético (*setas*) de seu interior. (b) O campo magnético penetra o mesmo corpo de material quando ele se torna um condutor normal.



Os supercondutores do tipo II são completamente diamagnéticos quando o campo aplicado é pequeno, e a exclusão do campo é total. No entanto, a transição do estado supercondutor para o estado normal é gradual e ocorre entre o campo crítico inferior e o campo crítico superior, designados por H_{C1} e H_{C2} , respectivamente. As linhas do fluxo magnético começam a penetrar no interior do corpo do material em H_{C1} e, com o aumento do campo magnético aplicado, essa penetração continua; em H_{C2} , a penetração do campo está completa. Para campos entre H_{C1} e H_{C2} , o material existe no que é denominado um *estado misto* — estão presentes regiões tanto normais quanto supercondutoras.

Os supercondutores do tipo II são preferíveis em relação aos do tipo I para a maioria das aplicações práticas, em razão de sua temperatura crítica e de seus campos magnéticos críticos mais elevados. Os três supercondutores mais comumente utilizados são o nióbio-zircônio (Nb-Zr), as ligas nióbio-titânio (Nb-Ti) e o composto intermetálico nióbio-estanho, Nb_3Sn . A Tabela 20.7 lista vários supercondutores dos tipos I e II, sua temperatura crítica e suas densidades do fluxo magnético críticas.

Recentemente, uma família de materiais cerâmicos que são normalmente isolantes elétricos foi descoberta como supercondutora, com temperaturas críticas anormalmente elevadas. A pesquisa inicial concentrou-se no óxido de ítrio, bário e cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, que possui uma temperatura crítica de aproximadamente 92 K. Esse material apresenta estrutura cristalina complexa do tipo da perovskita (Seção 12.2). Novos materiais cerâmicos supercondutores com temperaturas críticas ainda mais elevadas foram relatados e estão sendo desenvolvidos na atualidade. Vários desses materiais e sua temperatura crítica estão listados na Tabela 20.7. O potencial tecnológico para esses materiais é extremamente promissor, já que sua temperatura crítica está acima de 77 K, permitindo o uso de nitrogênio líquido, um meio refrigerante que é muito barato em comparação ao hidrogênio líquido e ao hélio líquido. Esses novos supercondutores cerâmicos não estão isentos de desvantagens, entre as quais a principal é a sua natureza frágil. Essa característica limita a habilidade de esses materiais serem fabricados em formas úteis, tais como fios.

O fenômeno da supercondutividade tem muitas implicações práticas importantes. Ímãs supercondutores capazes de gerar campos elevados com baixo consumo de energia estão sendo empregados atualmente em testes científicos e em equipamentos de pesquisa. Além disso, eles também estão

Tabela 20.7

Temperaturas Críticas e Fluxos Magnéticos Críticos para Materiais Supercondutores Selecionados

Material	Temperatura Crítica	Densidade do Fluxo
	T_C (K)	Magnético Crítico B_C (tesla) ^a
	Elementos^b	
Tungstênio	0,02	0,0001
Titânio	0,40	0,0056
Alumínio	1,18	0,0105
Estanho	3,72	0,0305
Mercúrio (α)	4,15	0,0411
Chumbo	7,19	0,0803
	Compostos e Ligas^b	
Liga Nb-Ti	10,2	12
Liga Nb-Zr	10,8	11
$PbMo_6S_8$	14,0	45
V_3Ga	16,5	22
Nb_3Sn	18,3	22
Nb_3Al	18,9	32
Nb_3Ge	23,0	30
	Compostos Cerâmicos	
$YBa_2Cu_3O_7$	92	—
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	—
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	—
$HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$	153	—

^aA densidade do fluxo magnético crítico ($\mu_0 H_C$) para os elementos foi medida a 0 K. Para as ligas e os compostos, o fluxo é considerado como $\mu_0 H_{C2}$ (em tesla), medido 0 K.

^b**Fonte:** Adaptada de *Materials at Low Temperatures*, R. P. Reed e A. F. Clark (Editores), 1983. Reproduzida com permissão da ASM International, Materials Park, OH.

sendo utilizados no campo da medicina em equipamentos de imagem por ressonância magnética (MRI — *magnetic resonance imaging*), como uma ferramenta para diagnósticos. As anormalidades em tecidos e órgãos do corpo podem ser detectadas com base na produção de imagens em corte transversal. A análise química de tecidos do corpo também é possível com o emprego da espectroscopia de ressonância magnética (MRS — *magnetic resonance spectroscopy*). Também há inúmeras outras aplicações potenciais para os materiais supercondutores. Algumas das áreas que estão sendo exploradas incluem: (1) transmissão de energia elétrica por meio de materiais supercondutores — as perdas de energia seriam extremamente baixas e os equipamentos operariam sob baixos níveis de voltagem; (2) ímãs para aceleradores de partículas de alta energia; (3) comutação e transmissão de sinais em maiores velocidades para computadores; e (4) trens de alta velocidade com levitação magnética, nos quais a levitação resulta da repulsão do campo magnético. O principal obstáculo à ampla aplicação desses materiais supercondutores está na dificuldade de atingir e manter temperaturas extremamente baixas. Espera-se superar esse problema com o desenvolvimento de uma nova geração de supercondutores com temperaturas críticas razoavelmente elevadas.

RESUMO

Conceitos Básicos

- As propriedades magnéticas macroscópicas de um material são uma consequência de interações entre um campo magnético externo e os momentos de dipolo magnético dos átomos constituintes.
- A intensidade do campo magnético (H) em uma bobina de arame é proporcional ao número de espiras e à magnitude da corrente, e inversamente proporcional ao comprimento da bobina (Equação 20.1).
- A densidade do fluxo magnético e a intensidade do campo magnético são proporcionais uma à outra.

No vácuo, a constante de proporcionalidade é a permeabilidade do vácuo (Equação 20.3).

Quando algum material está presente, essa constante é a permeabilidade do material (Equação 20.2).

- Momentos magnéticos orbital e de *spin* estão associados a cada elétron individual.
 - A magnitude do momento magnético orbital de um elétron é igual ao produto entre o valor do magnéton de Bohr e o número quântico magnético do elétron.
 - O momento magnético de *spin* de um elétron é igual a mais ou menos o valor do magnéton de Bohr (“mais” para o *spin* para cima e “menos” para o *spin* para baixo).
- O momento magnético resultante para um átomo é a soma das contribuições de cada um dos seus elétrons, onde haverá um cancelamento dos momentos de *spin* e orbital de pares eletrônicos. Quando o cancelamento é completo, o átomo não possui momento magnético.

Diamagnetismo e Paramagnetismo

- O *diamagnetismo* resulta de mudanças no movimento orbital dos elétrons induzidas por um campo externo. O efeito é extremamente pequeno (com suscetibilidades da ordem de -10^{-5}) e é oposto ao campo aplicado. Todos os materiais são diamagnéticos.
- Os *materiais paramagnéticos* são aqueles com dipolos atômicos permanentes, influenciados individualmente e que estão alinhados na direção de um campo externo.
- Os materiais diamagnéticos e paramagnéticos são considerados não magnéticos, pois as magnetizações são relativamente pequenas e persistem somente enquanto um campo está sendo aplicado.

Ferromagnetismo

- Magnetizações grandes e permanentes podem ser estabelecidas no interior dos metais ferromagnéticos (Fe, Co, Ni).
- Os momentos de dipolos magnéticos atômicos são de origem de *spin*, e estão acoplados e mutuamente alinhados com os momentos de átomos adjacentes.

Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

- O acoplamento antiparalelo de momentos de *spin* de cátions adjacentes é encontrado em alguns materiais iônicos. Aqueles em que há um cancelamento total dos momentos de *spin* são denominados *antiferromagnéticos*.
- No ferrimagnetismo, é possível a magnetização permanente, uma vez que o cancelamento dos momentos de *spin* é incompleto.
- Para as ferritas cúbicas, a magnetização resultante é consequência dos íons divalentes (por exemplo, o Fe^{2+}) que estão localizados nos sítios octaédricos da rede, cujos momentos de *spin* estão todos mutuamente alinhados.

A Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético

- Com o aumento da temperatura, maiores vibrações térmicas tendem a contrabalançar as forças de acoplamento dos dipolos nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Consequentemente, a magnetização de saturação diminui gradualmente com a temperatura até a temperatura de Curie, em cujo ponto ela cai para próximo a zero (Figura 20.10).
- Acima de T_c , os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são paramagnéticos.

Domínios e Histereses

- Abaixo de sua temperatura de Curie, um material ferromagnético ou ferrimagnético é composto por *domínios* — regiões com pequeno volume em que todos os momentos de dipolo resultantes estão mutuamente alinhados e a magnetização está saturada (Figura 20.11).
- A magnetização total do sólido é simplesmente a soma vetorial apropriadamente ponderada das magnetizações de todos esses domínios.
- Conforme um campo magnético externo é aplicado, os domínios com vetores de magnetização orientados na direção do campo crescem à custa dos domínios que têm orientações de magnetização desfavoráveis (Figura 20.13).
- Na saturação total, todo o sólido é um único domínio e a magnetização está alinhada com a direção do campo.
- A mudança na estrutura do domínio com o aumento ou a inversão de um campo magnético é obtida pelo movimento das paredes do domínio. Tanto a histerese (o retardo do campo B em relação ao campo H aplicado) quanto a magnetização permanente (ou *remanência*) resultam da resistência ao movimento dessas paredes de domínio.
- A partir de uma curva de histerese completa para um material ferromagnético/ferrimagnético, pode-se determinar o seguinte:
 - Remanência — o valor do campo B quando $H = 0$ (B_r , Figura 20.14)
 - Coercividade — o valor do campo H quando $B = 0$ (H_c , Figura 20.14)

Anisotropia Magnética

- O comportamento de M (ou B) em função de H para um monocristal ferromagnético é *anisotrópico* — ou seja, depende da direção cristalográfica ao longo da qual o campo magnético é aplicado.
- A direção cristalográfica para a qual M_s é atingida no menor campo H é uma direção de fácil magnetização.
- Para Fe, Ni e Co, as direções de fácil magnetização são, respectivamente, $[100]$, $[111]$ e $[0001]$.
- As perdas de energia em núcleos de transformadores feitos a partir de ligas ferrosas magnéticas podem ser minimizadas tirando-se proveito do comportamento magnético anisotrópico.

Materiais Magnéticos Moles

- Nos materiais magnéticos moles, o movimento das paredes dos domínios é fácil durante a magnetização e a desmagnetização. Consequentemente, eles apresentam pequenos ciclos de histerese e baixas perdas de energia.

Materiais Magnéticos Duros

- O movimento das paredes do domínio é muito mais difícil para os materiais magnéticos duros, o que resulta em maiores ciclos de histerese; uma vez que são necessários campos maiores para a desmagnetização desses materiais, a magnetização é mais permanente.

Armazenamento Magnético

- O armazenamento de informações é obtido com o emprego de materiais magnéticos; os dois tipos principais de meios magnéticos são os *drives* de disco rígido e as fitas magnéticas.
- O meio de armazenamento para os *drives* de disco rígido é composto por grãos com dimensões nanométricas de uma liga cobalto-cromo HC. Esses grãos estão orientados de modo que sua direção de fácil magnetização (isto é, $[0001]$) é perpendicular ao plano do disco.
- No armazenamento de dados em fita são empregadas partículas metálicas ferromagnéticas no formato de agulhas ou partículas ferromagnéticas de bário-ferrita em forma de placas. O tamanho das partículas é da ordem de dezenas de nanômetros.

Supercondutividade

- A supercondutividade tem sido observada em diversos materiais; no resfriamento e na vizinhança da temperatura do zero absoluto, a resistividade elétrica desaparece (Figura 20.26).
- O estado supercondutor deixa de existir se a temperatura, o campo magnético ou a densidade de corrente exceder um valor crítico.
- Para os supercondutores do tipo I, a exclusão do campo magnético é completa abaixo de um campo crítico, e a penetração do campo é completa quando H_C é excedido. Essa penetração é gradual em relação ao aumento do campo magnético para os materiais do tipo II.
- Estão sendo desenvolvidos novos óxidos cerâmicos complexos com temperaturas críticas relativamente elevadas, que permitem que o nitrogênio líquido, que é de baixo custo, seja usado como meio refrigerante.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
20.1	$H = \frac{NI}{l}$	Intensidade do campo magnético em uma bobina	742
20.2	$B = \mu H$	Densidade do fluxo magnético em um material	742

Continua

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
20.3	$B_0 = \mu_0 H$	Densidade do fluxo magnético no vácuo	743
20.4	$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$	Permeabilidade relativa	743
20.5	$B = \mu_0 H + \mu_0 M$	Densidade do fluxo magnético, em termos da magnetização	743
20.6	$M = \chi_m H$	Magnetização	743
20.7	$\chi_m = \mu_r - 1$	Suscetibilidade magnética	743
20.8	$B \cong \mu_0 M$	Densidade do fluxo magnético para um material ferromagnético	746
20.9	$M_s = 0,60 \mu_B N$	Magnetização de saturação para o Ni	747
20.11	$M_s = N' \mu_B$	Magnetização de saturação para um material ferrimagnético	750

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
I	Magnitude da corrente que passa através de uma bobina magnética
l	Comprimento da bobina magnética
N	Número de espiras em uma bobina magnética (Equação 20.1); número de átomos por unidade de volume (Equação 20.9)
N'	Número de magnétons de Bohr por célula unitária
μ	Permeabilidade de um material
μ_0	Permeabilidade do vácuo
μ_B	Magnéton de Bohr ($9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$)

Termos e Conceitos Importantes

antiferromagnetismo
coercividade
densidade do fluxo magnético
diamagnetismo
domínio
ferrimagnetismo
ferrita (cerâmica)
ferromagnetismo

histerese
indução magnética
intensidade do campo magnético
magnetização
magnetização de saturação
magnéton de Bohr
material magnético duro
material magnético mole

paramagnetismo
permeabilidade
remanência
supercondutividade
suscetibilidade magnética
temperatura de Curie

REFERÊNCIAS

- Brockman, F. G., "Magnetic Ceramics—A Review and Status Report," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 47, No. 2, February 1968, pp. 186–194.
- Coe, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- Cullity, B. D., and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- Hilzinger, R., and W. Rodewald, *Magnetic Materials: Fundamentals, Products, Properties, Applications*, Wiley, Hoboken, NJ, 2013.
- Jiles, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- Spaldin, N. A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Conceitos Básicos

- 20.1** Uma bobina com 0,25 m de comprimento e que possui 400 espiras conduz uma corrente de 15 A.
- (a) Qual é a magnitude da intensidade do campo magnético H ?
- (b) Calcule a densidade do fluxo B se a bobina estiver no vácuo.
- (c) Calcule a densidade do fluxo dentro de uma barra de cromo que está posicionada no interior da bobina. A suscetibilidade para o cromo pode ser encontrada na Tabela 20.2.
- (d) Calcule a magnitude da magnetização M .
- 20.2** Demonstre que a permeabilidade relativa e a suscetibilidade magnética estão relacionadas de acordo com a Equação 20.7.
- 20.3** É possível expressar a suscetibilidade magnética χ_m em várias unidades diferentes. Para a discussão deste capítulo, χ_m foi usado para designar a suscetibilidade volumétrica em unidades SI, ou seja, a grandeza que fornece a magnetização por unidade de volume (m^3) de material quando multiplicada por H . A suscetibilidade mássica χ_m (kg) fornece o momento magnético (ou a magnetização) por quilograma de material quando multiplicada por H ; de maneira semelhante, a suscetibilidade atômica $\chi_m(a)$ fornece a magnetização por quilograma-mol. Essas duas últimas grandezas estão relacionadas com χ_m pelas seguintes relações:

$$\chi_m = \chi_m(\text{kg}) \times \text{massa específica (em kg/m}^3)$$

$$\chi_m(a) = \chi_m(\text{kg}) \times \text{peso atômico (em kg)}$$

Quando usado o sistema cgs-uem, existem parâmetros comparáveis, os quais podem ser designados por χ'_m , $\chi'_m(g)$ e $\chi'_m(a)$; os valores de χ_m e de χ'_m estão relacionados de acordo com a Tabela 20.1. A partir da Tabela 20.2, o valor de χ_m para o cobre é de $-0,96 \times 10^{-5}$; converta esse valor nas outras cinco suscetibilidades.

- 20.4** (a) Explique as duas fontes de momentos magnéticos para os elétrons.
- (b) Todos os elétrons têm um momento magnético resultante? Por que sim, ou por que não?
- (c) Todos os átomos têm um momento magnético resultante? Por que sim, ou por que não?

Diamagnetismo e Paramagnetismo

Ferromagnetismo

- 20.5** A densidade do fluxo magnético em uma barra de um dado material é de 0,630 tesla para um campo H de 5×10^5 A/m. Calcule os seguintes parâmetros para esse material: (a) a permeabilidade magnética e (b) a suscetibilidade magnética. (c) Qual (ou quais) é(são) o(s) tipo(s) de magnetismo que você imagina estar(em) sendo exibido(s) por esse material? Por quê?
- 20.6** A magnetização em uma barra de uma dada liga metálica é de $1,2 \times 10^6$ A/m para um campo H de 200 A/m. Calcule o seguinte: (a) a suscetibilidade magnética, (b) a permeabilidade e (c) a densidade do fluxo magnético nesse material. (d) Qual (ou quais) é(são) o(s) tipo(s) de

magnetismo que você imagina estar(em) sendo exibido(s) por esse material? Por quê?

- 20.7** Calcule (a) a magnetização de saturação e (b) a densidade do fluxo de saturação para o ferro, que possui um momento magnético resultante por átomo de 2,2 magnétons de Bohr e uma massa específica de $7,87 \text{ g/cm}^3$.
- 20.8** Confirme que há 1,72 magnéton de Bohr associado a cada átomo de cobalto, uma vez que a magnetização de saturação é de $1,45 \times 10^6$ A/m, que o cobalto apresenta estrutura cristalina HC com um raio atômico de 0,1253 nm e uma razão c/a de 1,623.
- 20.9** Suponha que exista algum metal hipotético que exiba comportamento ferromagnético e que apresente (1) estrutura cristalina cúbica simples (Figura 3.3), (2) raio atômico de 0,125 nm, e (3) densidade do fluxo de saturação de 0,85 tesla. Determine o número de magnétons de Bohr por átomo para esse material.
- 20.10** Existe um momento magnético resultante associado a cada átomo nos materiais paramagnéticos e ferromagnéticos. Explique por que os materiais ferromagnéticos podem ser magnetizados de forma permanente, enquanto os materiais paramagnéticos não podem.

Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

- 20.11** Consulte uma referência em que a regra de Hund seja discutida e, com base nessa regra, explique os momentos magnéticos resultantes para cada um dos cátions listados na Tabela 20.4.
- 20.12** Estime (a) a magnetização de saturação e (b) a densidade do fluxo de saturação para a ferrita de cobalto $[(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_8]$, que possui comprimento da aresta da célula unitária de 0,838 nm.
- 20.13** A fórmula química para a ferrita de cobre pode ser escrita como $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_8$, pois existem oito unidades da fórmula em cada célula unitária. Se esse material tem magnetização de saturação de $1,35 \times 10^5$ A/m e massa específica de $5,40 \text{ g/cm}^3$, estime o número de magnétons de Bohr associado a cada íon Cu^{2+} .
- 20.14** A fórmula para a granada de samário e ferro $(\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ pode ser escrita na forma $\text{Sm}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$, na qual os índices sobrescritos a , c e d representam diferentes sítios em que os íons Sm^{3+} e Fe^{3+} estão localizados. Os momentos magnéticos de *spin* para os íons Sm^{3+} e Fe^{3+} posicionados nos sítios a e c estão orientados paralelamente uns aos outros, e antiparalelamente aos íons Fe^{3+} nos sítios d . Calcule o número de magnétons de Bohr associados a cada íon Sm^{3+} , dadas as seguintes informações: (1) cada célula unitária consiste em oito unidades da fórmula $(\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$; (2) a célula unitária é cúbica e tem comprimento de aresta de 1,2529 nm; (3) a magnetização de saturação para esse material é de $1,35 \times 10^5$ A/m; e (4) há 5 magnétons de Bohr associados a cada íon Fe^{3+} .

Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético

- 20.15** Explique sucintamente por que a magnitude da magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura para os materiais ferromagnéticos e por que o comportamento ferromagnético deixa de existir acima da temperatura de Curie.

Domínios e Histereses

20.16 Descreva sucintamente o fenômeno da histerese magnética e por que ela ocorre para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

20.17 Uma bobina com 0,5 m de comprimento com 20 espiras conduz uma corrente de 1,0 A.

(a) Calcule a densidade do fluxo se a bobina está no vácuo.

(b) Uma barra de uma liga ferro-silício, para a qual o comportamento B - H está mostrado na Figura 20.29, está posicionada no interior da bobina. Qual é a densidade do fluxo nessa barra?

(c) Suponha que uma barra de molibdênio seja agora colocada no interior da bobina. Qual corrente deve ser usada para produzir no Mo o mesmo campo B que foi produzido na liga ferro-silício (parte b) usando 1,0 A?

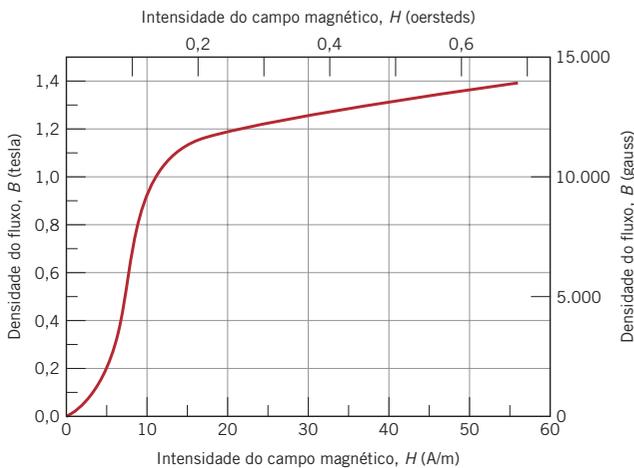


Figura 20.29 Curva de B em função de H para a magnetização inicial de uma liga ferro-silício.

20.18 Um material ferromagnético apresenta uma remanência de 1,0 tesla e uma coercividade de 15.000 A/m. A saturação é atingida em uma intensidade do campo magnético de 25.000 A/m, na qual a densidade do fluxo é de 1,25 tesla. Considerando esses dados, esboce toda a curva de histerese no intervalo entre $H = -25.000$ e $H = +25.000$ A/m. Certifique-se de colocar a escala e de identificar ambos os eixos coordenados.

20.19 Os dados da tabela são para um aço-carbono comum:

H (A/m)	B (tesla)	H (A/m)	B (tesla)
0	0	80	0,90
15	0,007	100	1,14
30	0,033	150	1,34
50	0,10	200	1,41
60	0,30	300	1,48
70	0,63		

(a) Construa um gráfico de B em função de H .
 (b) Quais são os valores para a permeabilidade inicial e a permeabilidade relativa inicial?

(c) Qual é o valor da permeabilidade máxima?
 (d) Em aproximadamente qual campo H ocorre essa permeabilidade máxima?
 (e) A qual suscetibilidade magnética corresponde essa permeabilidade máxima?

20.20 Um ímã de uma barra de ferro com coercividade de 7.000 A/m deve ser desmagnetizada. Se a barra for inserida no interior de uma bobina cilíndrica com 0,25 m de comprimento e 150 espiras, qual será a corrente elétrica exigida para gerar o campo magnético necessário?

20.21 Uma barra de uma liga ferro-silício com o comportamento B - H mostrado na Figura 20.29 é inserida no interior de uma bobina com 0,40 m de comprimento e 50 espiras, pela qual passa uma corrente de 0,1 A.

(a) Qual é o campo B no interior dessa barra?

(b) Nesse campo magnético,
 (i) Qual é a permeabilidade?
 (ii) Qual é a permeabilidade relativa?
 (iii) Qual é a suscetibilidade?
 (iv) Qual é a magnetização?

Anisotropia Magnética

20.22 Estime os valores de saturação de H para um monocristal de níquel nas direções [100], [110] e [111].

20.23 A energia (por unidade de volume) necessária para magnetizar um material ferromagnético até a saturação (E_s) é definida pela seguinte equação:

$$E_s = \int_0^{M_s} \mu_0 H dM$$

E_s é igual ao produto de μ_0 e a área sob uma curva de M em função de H , até o ponto de saturação referente ao eixo das ordenadas (ou eixo M) — por exemplo, na Figura 20.17, a área entre o eixo vertical e a curva de magnetização até M_s . Estime os valores de E_s (em J/m^3) para um monocristal de ferro nas direções [100], [110] e [111].

Materiais Magnéticos Moles

Materiais Magnéticos Duros

20.24 Cite as diferenças entre os materiais magnéticos duros e moles em termos tanto de seus comportamentos de histerese quanto de suas aplicações típicas.

20.25 Suponha que o ferro-silício (97 Fe, 3 Si) na Tabela 20.5 atinja exatamente o ponto de saturação quando inserido na bobina do Problema 20.1. Calcule a magnetização de saturação.

20.26 A Figura 20.30 mostra a curva de B em função de H para uma liga níquel-ferro.

(a) Qual é a densidade do fluxo de saturação?
 (b) Qual é a magnetização de saturação?
 (c) Qual é a remanência?
 (d) Qual é a coercividade?
 (e) Com base nos dados nas Tabelas 20.5 e 20.6, você classificaria esse material como magnético mole ou duro? Por quê?

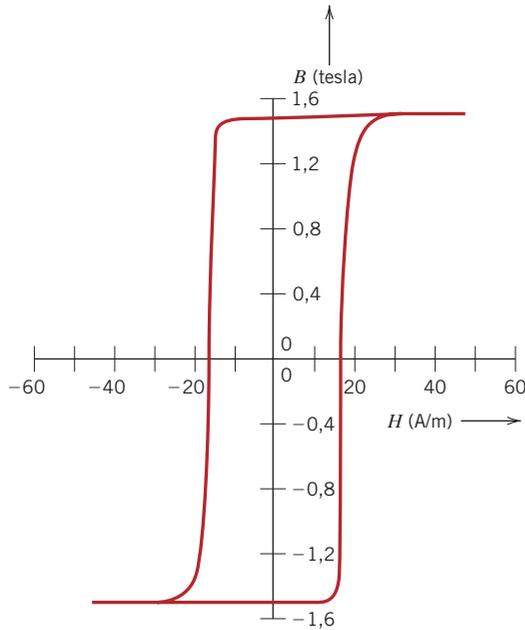


Figura 20.30 Ciclo completo de histerese magnética para uma liga níquel-ferro.

Armazenamento Magnético

20.27 Explique sucintamente a maneira pela qual as informações são armazenadas magneticamente.

Supercondutividade

20.28 Para um material supercondutor em uma temperatura T abaixo da temperatura crítica T_C , o campo crítico $H_C(T)$ depende da temperatura de acordo com a relação

$$H_C(T) = H_C(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right) \quad (20.14)$$

em que $H_C(0)$ é o campo crítico a 0 K.

(a) Considerando os dados na Tabela 20.7, calcule os campos magnéticos críticos para o chumbo a 2,5 K e 5,0 K.

(b) Até qual temperatura o chumbo deve ser resfriado em um campo magnético de 15.000 A/m para que ele seja supercondutor?

20.29 Considerando a Equação 20.14, determine quais dos elementos supercondutores na Tabela 20.7 são supercondutores a 2 K e em um campo magnético de 40.000 A/m.

20.30 Cite as diferenças entre os supercondutores do tipo I e do tipo II.

20.31 Descreva sucintamente o efeito Meissner.

20.32 Cite a principal limitação dos novos materiais supercondutores que têm temperaturas críticas relativamente elevadas.

PROBLEMAS DE PROJETO

Ferromagnetismo

20.P1 Deseja-se uma liga cobalto-ferro com magnetização de saturação de $1,47 \times 10^6$ A/m. Especifique sua composição em termos da porcentagem em peso de ferro. O cobalto apresenta estrutura cristalina HC com uma razão c/a de 1,623. Considere que o volume da célula unitária para essa liga seja o mesmo da célula unitária do Co puro.

Ferrimagnetismo

20.P2 Projete um material magnético à base de ferrita mista com estrutura cúbica que tenha uma magnetização de saturação de $4,25 \times 10^5$ A/m.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

20.1FE A magnetização no interior de uma barra de uma dada liga metálica é de $4,6 \times 10^5$ A/m em um campo H de 52 A/m. Qual é a suscetibilidade magnética dessa liga?

- (A) $1,13 \times 10^{-4}$
- (B) $8,85 \times 10^3$
- (C) $1,11 \times 10^{-2}$ H/m
- (D) $5,78 \times 10^{-1}$ tesla

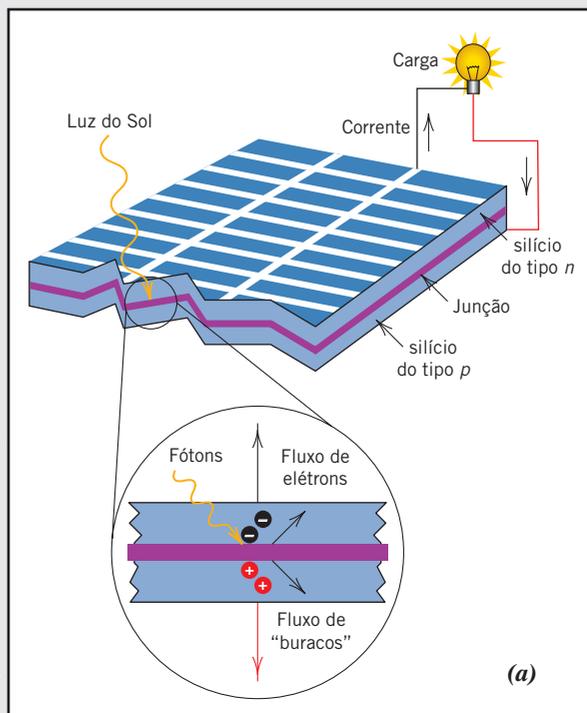
20.2FE Qual, entre os seguintes pares de materiais, exibe um comportamento ferromagnético?

- (A) Óxido de alumínio e cobre
- (B) Alumínio e titânio
- (C) MnO e Fe_3O_4
- (D) Ferro (ferrita α) e níquel

Capítulo 21 Propriedades Ópticas

(a) Diagrama esquemático ilustrando a operação de uma célula solar fotovoltaica. A célula, propriamente dita, é feita de silício policristalino fabricado para formar uma junção $p-n$ (veja as Seções 18.11 e 18.15). Os fótons de luz do Sol excitam os elétrons para dentro da banda de condução no lado n da junção e criam buracos no lado p . Esses elétrons e buracos são conduzidos para longe da junção em direções opostas e tornam-se parte de uma corrente externa.

Cortesia do Research Institute for Sustainable Energy (Instituto de Pesquisas para Energia Sustentável) (www.rise.org.au) e Murdoch University



(c) Uma casa com vários painéis solares.



© Brainstorm1962/iStockphoto

(c)



© Gabor Izsó/iStockphoto

(b)

(b) Um conjunto de células fotovoltaicas de silício policristalino.

POR QUE ESTUDAR *As Propriedades Ópticas dos Materiais?*

Quando os materiais são expostos a uma radiação eletromagnética, algumas vezes é importante ser capaz de prever e alterar suas respostas. Isso é possível quando estamos familiarizados com suas propriedades ópticas e compreendemos os mecanismos responsáveis por seus comportamentos ópticos. Por exemplo, na Seção 21.14, sobre

os materiais utilizados em fibras ópticas, observamos que o desempenho das fibras ópticas é aumentado pela introdução de uma variação gradual do índice de refração (isto é, um índice variável) na superfície externa da fibra. Isso é obtido pela adição de impurezas específicas em concentrações controladas.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Calcular a energia de um fóton, considerando a sua frequência e o valor da constante de Planck.
2. Descrever sucintamente a polarização eletrônica que resulta das interações entre a radiação eletromagnética e os átomos. Citar duas consequências da polarização eletrônica.
3. Explicar sucintamente por que os materiais metálicos são opacos à luz visível.
4. Definir *índice de refração*.
5. Descrever o mecanismo da absorção de fótons para (a) isolantes e semicondutores de alta pureza e (b) isolantes e semicondutores que contêm defeitos eletricamente ativos.
6. Para os materiais dielétricos inerentemente transparentes, citar três fontes de espalhamento interno que podem levar à translucidez e à opacidade.
7. Descrever sucintamente a construção e a operação de *lasers* de rubi e semicondutores.

21.1 INTRODUÇÃO

Por *propriedade óptica* subentende-se a resposta de um material à exposição a uma radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível. Este capítulo discute, em primeiro lugar, alguns dos princípios e conceitos básicos relacionados com a natureza da radiação eletromagnética e suas possíveis interações com os materiais sólidos. A seguir, são explorados os comportamentos ópticos dos materiais metálicos e não metálicos em termos de suas características de absorção, reflexão e transmissão. As seções finais abordam a luminescência, a fotocondutividade e a amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação (*laser*), além da utilização prática desses fenômenos e o emprego das fibras ópticas em comunicações.

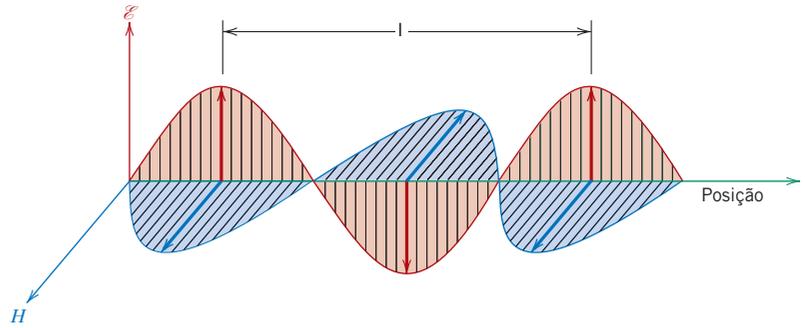
Conceitos Básicos

21.2 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

No sentido clássico, a radiação eletromagnética é considerada de natureza ondulatória, consistindo em componentes de campo elétrico e de campo magnético que são perpendiculares entre si e também à direção da propagação (Figura 21.1). A luz, o calor (ou energia radiante), o radar, as ondas de rádio e os raios X são todas formas de radiação eletromagnética. Cada uma dessas formas é caracterizada, principalmente, por uma faixa específica de comprimentos de onda e, também, de acordo com a técnica pela qual ela é gerada. O *espectro eletromagnético* da radiação abrange a ampla faixa que vai desde os raios γ (emitidos pelos materiais radioativos), com comprimentos de onda da ordem de 10^{-12} m (10^{-3} nm), passando pelos raios X, ultravioleta, visível, infravermelho e, finalmente, até as ondas de rádio, com comprimentos de onda tão longos quanto 10^5 m. Esse espectro, em uma escala logarítmica, está mostrado na Figura 21.2.

A luz visível está localizada em uma região muito estreita do espectro, em comprimentos de onda que variam entre cerca de $0,4 \mu\text{m}$ (4×10^{-7} m) e $0,7 \mu\text{m}$. A cor percebida é determinada pelo comprimento de onda; por exemplo, a radiação com um comprimento de onda de quase $0,4 \mu\text{m}$ possui aparência violeta, enquanto as cores verde e vermelho ocorrem em comprimentos de onda de cerca de $0,5$ e $0,65 \mu\text{m}$, respectivamente. As faixas espectrais para as diversas cores estão incluídas na Figura 21.2. A luz branca é simplesmente a mistura de todas as cores. A discussão a seguir está relacionada sobretudo com essa radiação visível, que é, por definição, a única radiação à qual o olho humano é sensível.

Figura 21.1 Uma onda eletromagnética mostrando as componentes do campo elétrico \mathcal{E} e do campo magnético H , assim como o comprimento de onda λ .



Dependência da velocidade da luz em relação à permissividade elétrica e à permeabilidade magnética no vácuo

Toda radiação eletromagnética atravessa o vácuo à mesma velocidade, aquela da luz — qual seja, 3×10^8 m/s (186.000 milhas/s). Essa velocidade, c , está relacionada com a permissividade elétrica do vácuo ϵ_0 e a permeabilidade magnética do vácuo μ_0 por meio da relação:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (21.1)$$

Dessa forma, existe uma associação entre a constante eletromagnética c e essas constantes elétrica e magnética.

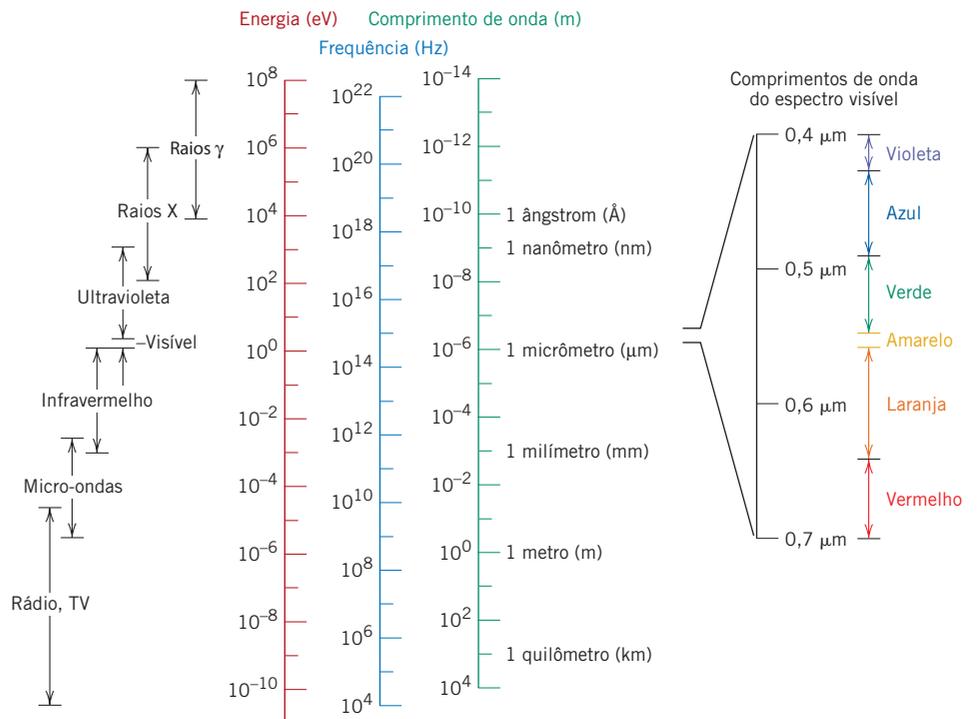
Além disso, a frequência ν e o comprimento de onda λ da radiação eletromagnética são uma função da velocidade de acordo com

Relação entre velocidade, comprimento de onda e frequência para uma radiação eletromagnética

$$c = \lambda \nu \quad (21.2)$$

A frequência é expressa em termos de hertz (Hz), e $1 \text{ Hz} = 1$ ciclo por segundo. As faixas de frequência para as várias formas de radiação eletromagnética também estão incluídas no espectro (Figura 21.2).

Figura 21.2 Espectro da radiação eletromagnética, incluindo as faixas de comprimentos de onda para as várias cores no espectro visível.



fóton

Dependência da energia em relação à frequência e também à velocidade e ao comprimento de onda para um fóton de radiação eletromagnética

constante de Planck

Algumas vezes, é mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética a partir de uma perspectiva quântico-mecânica, na qual a radiação, em vez de consistir em ondas, é composta por grupos ou pacotes de energia, denominados **fótons**. A energia E de um fóton é dita estar *quantizada*, ou seja, ela pode apresentar apenas alguns valores específicos, definidos pela relação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (21.3)$$

em que h é uma constante universal denominada **constante de Planck**, que possui um valor de $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Dessa forma, a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação, ou inversamente proporcional ao comprimento de onda. As energias dos fótons também estão incluídas no espectro eletromagnético (Figura 21.2).

Quando se descrevem os fenômenos ópticos envolvendo as interações entre a radiação e a matéria, normalmente a explicação fica mais fácil se a luz for tratada em termos de fótons. Em outras ocasiões, é mais apropriado um tratamento ondulatório; dependendo da situação, ambos os enfoques são adotados na presente discussão.



Verificação de Conceitos 21.1 Discuta sucintamente as semelhanças e as diferenças entre os fótons e os fônons. *Sugestão:* Você pode consultar a Seção 19.2.

Verificação de Conceitos 21.2 A radiação eletromagnética pode ser tratada a partir das perspectivas clássica ou da mecânica quântica. Compare sucintamente esses dois pontos de vista.

[As respostas estão disponíveis no site da LTC Editora.]

21.3 INTERAÇÕES DA LUZ COM OS SÓLIDOS

A intensidade do feixe incidente em uma interface é igual à soma das intensidades dos feixes transmitido, absorvido e refletido

Quando a luz passa de um meio para outro (por exemplo, do ar para o interior de uma substância sólida), várias coisas acontecem. Uma parcela da radiação luminosa pode ser transmitida pelo meio, uma parcela será absorvida, e outra será refletida na interface entre os dois meios. A intensidade I_0 do feixe incidente à superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitido, absorvido e refletido, representados como I_T , I_A e I_R , respectivamente; ou

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (21.4)$$

A intensidade da radiação, expressa em watts por metro quadrado, corresponde à energia que está sendo transmitida por unidade de tempo através de uma área unitária que é perpendicular à direção de propagação.

Uma forma alternativa para a Equação 21.4 é

$$T + A + R = 1 \quad (21.5)$$

na qual T , A e R representam, respectivamente, a transmissividade (I_T/I_0), a absortividade (I_A/I_0) e a refletividade (I_R/I_0), ou as frações da luz incidente que são transmitida, absorvida e refletida por um material. A soma dessas frações deve ser igual à unidade, uma vez que toda a luz incidente é transmitida, absorvida ou refletida.

transparente
translúcido

opaco

Os materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são **transparentes** — pode-se ver através deles. Os materiais **translúcidos** são aqueles através dos quais a luz é transmitida de maneira difusa; ou seja, a luz é dispersa em seu interior em termos de que os objetos não são distinguidos com clareza ao serem observados por meio de uma amostra do material. Os materiais que são impermeáveis à transmissão da luz visível são denominados **opacos**.

Os metais são opacos em todo o espectro da luz visível; ou seja, toda a radiação luminosa ou é absorvida ou é refletida. Por outro lado, os materiais isolantes elétricos podem ser fabricados para serem transparentes. Além disso, alguns materiais semicondutores são transparentes, enquanto outros são opacos.

21.4 INTERAÇÕES ATÔMICAS E ELETRÔNICAS

Os fenômenos ópticos que ocorrem no interior dos materiais sólidos envolvem interações entre a radiação eletromagnética e os átomos, íons e/ou elétrons. Duas das mais importantes dessas interações são a polarização eletrônica e as transições de energia dos elétrons.

Polarização Eletrônica

Um componente de uma onda eletromagnética é apenas um campo elétrico que oscila rapidamente (Figura 21.1). Para a faixa de frequências do espectro visível, esse campo elétrico interage com a nuvem eletrônica que envolve cada átomo em sua trajetória, de maneira a induzir uma polarização eletrônica ou a deslocar a nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo com cada mudança na direção do componente do campo elétrico, como está demonstrado na Figura 18.32a. Duas consequências dessa polarização são: (1) uma parcela da energia da radiação pode ser absorvida, e (2) as ondas de luz têm suas velocidades reduzidas conforme passam através do meio. A segunda consequência se manifesta como refração, um fenômeno que será discutido na Seção 21.5.

Transições Eletrônicas

A absorção e a emissão de radiação eletromagnética podem envolver transições eletrônicas de um estado de energia para outro. Para o propósito dessa discussão, considere um átomo isolado para o qual o diagrama de energia dos elétrons está representado na Figura 21.3. Um elétron pode ser excitado de um estado ocupado com energia E_2 para um estado vazio e de maior energia, representado por E_4 , pela absorção de um fóton de energia. A variação de energia apresentada pelo elétron, ΔE , depende da frequência da radiação de acordo com

$$\Delta E = h\nu \quad (21.6)$$

em que, novamente, h é a constante de Planck. Nesse ponto, é importante que vários conceitos sejam compreendidos. Em primeiro lugar, uma vez que os estados de energia para os átomos são discretos, existem apenas valores específicos de ΔE entre os níveis de energia; dessa forma, apenas os fótons com frequências que correspondem aos possíveis valores de ΔE para o átomo podem ser absorvidos pelas transições eletrônicas. Além disso, toda a energia de um fóton é absorvida em cada evento de excitação.

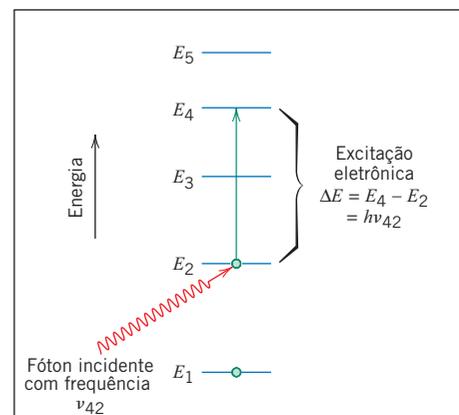
Um segundo conceito importante é que um elétron estimulado não pode permanecer indefinidamente em um **estado excitado**; após um curto intervalo de tempo, ele cai ou decai outra vez para seu **estado fundamental**, ou nível não excitado, com uma reemissão de radiação eletromagnética. Várias trajetórias de decaimento são possíveis, e serão discutidas posteriormente. Em qualquer caso, deve haver conservação da energia nas transições eletrônicas de absorção e de emissão.

Como as discussões subseqüentes mostram, as características ópticas dos materiais sólidos, que estão relacionadas com a absorção e a emissão de radiação eletromagnética, são explicadas em termos da estrutura da banda eletrônica do material (possíveis estruturas para as bandas foram discutidas na Seção 18.5) e dos princípios relacionados com as transições eletrônicas, como descrito nos dois parágrafos anteriores.

Para uma transição eletrônica, a variação na energia é igual ao produto da constante de Planck e da frequência da radiação absorvida (ou emitida)

estado excitado
estado fundamental

Figura 21.3 Ilustração esquemática para um átomo isolado da absorção de um fóton pela excitação de um elétron de um estado de energia para outro. A energia do fóton ($h\nu_{42}$) deve ser exatamente igual à diferença de energia entre os dois estados ($E_4 - E_2$).



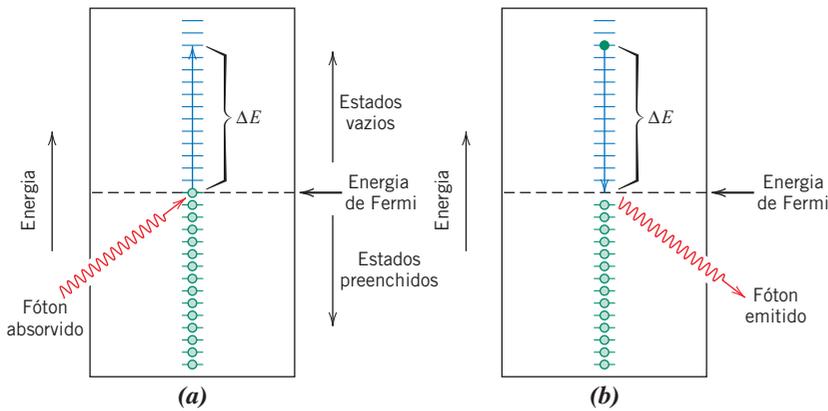


Figura 21.4 (a) Representação esquemática do mecanismo de absorção de um fóton para os materiais metálicos, nos quais um elétron é excitado para um estado não ocupado de maior energia. A variação na energia do elétron ΔE é igual à energia do fóton. (b) A reemissão de um fóton de luz pela transição direta de um elétron de um estado de alta energia para um de baixa energia.

Propriedades Ópticas dos Metais

Considere os esquemas da banda de energia dos elétrons para os metais, conforme ilustrados nas Figuras 18.4a e 18.4b; em ambos os casos, uma banda de alta energia está apenas parcialmente preenchida com elétrons. Os metais são opacos, pois as radiações incidentes com frequências na faixa do espectro visível excitam os elétrons para estados de energia não ocupados acima da energia de Fermi, como demonstrado na Figura 21.4a; como consequência, a radiação incidente é absorvida de acordo com a Equação 21.6. A absorção total ocorre em uma camada externa muito fina, geralmente menor que $0,1 \mu\text{m}$; assim, apenas filmes metálicos mais finos que $0,1 \mu\text{m}$ são capazes de transmitir a luz visível.

Todas as frequências da luz visível são absorvidas pelos metais em razão da disponibilidade contínua de estados eletrônicos vazios, o que permite transições eletrônicas como mostrado na Figura 21.4a. De fato, os metais são opacos a todas as radiações eletromagnéticas na extremidade inferior do espectro de frequências, desde as ondas de rádio, passando pelas radiações infravermelha e visível, até aproximadamente a metade do espectro da radiação ultravioleta. Os metais são transparentes às radiações de alta frequência (raios X e γ).

A maior parte da radiação absorvida é reemitida a partir da superfície do metal na forma de luz visível com o mesmo comprimento de onda, que aparece como luz refletida; uma transição eletrônica acompanhada de uma reemissão de radiação está mostrada na Figura 21.4b. A refletividade para a maioria dos metais encontra-se entre 0,90 e 0,95; uma pequena fração da energia dos processos de decaimento dos elétrons é dissipada na forma de calor.

Uma vez que os metais são opacos e altamente refletivos, a cor percebida é determinada pela distribuição dos comprimentos de onda da radiação que é refletida, e não da radiação que é absorvida. Uma aparência prateada brilhante quando o metal é exposto a uma luz branca indica que o metal é altamente refletivo ao longo de toda a faixa do espectro visível. Em outras palavras, para o feixe refletido, a composição desses fótons reemitidos, em termos de frequência e de quantidade, é aproximadamente a mesma que a do feixe incidente. O alumínio e a prata são dois metais que exibem esse comportamento refletivo. O cobre e o ouro têm aparência vermelho-alaranjada e amarelada, respectivamente, pois uma parcela da energia associada aos fótons de luz com menores comprimentos de onda não é reemitida na forma de luz visível.



Verificação de Conceitos 21.3 Por que os metais são transparentes às radiações de alta frequência, os raios X e os raios γ ?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

Propriedades Ópticas dos Não Metais

Em virtude de suas estruturas das bandas de energia eletrônicas, os materiais não metálicos podem ser transparentes à luz visível. Portanto, além da reflexão e da absorção, os fenômenos da refração e da transmissão também precisam ser considerados.

21.5 REFRAÇÃO

refração índice de refração

Definição do índice de refração — a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio de interesse

$$n = \frac{c}{v} \quad (21.7)$$

A magnitude de n (ou o grau de desvio) dependerá do comprimento de onda da luz. Esse efeito é demonstrado graficamente pela dispersão ou separação familiar de um feixe de luz branca em suas cores componentes por um prisma de vidro (como mostrado na fotografia que se encontra na margem). Cada cor é defletida segundo uma intensidade diferente, conforme a luz entra no vidro e sai do vidro, o que resulta na separação das cores. O índice de refração não afeta apenas a trajetória óptica da luz, mas também, como será explicado adiante, influencia a fração da luz incidente que é refletida na superfície.

Da mesma forma que a Equação 21.1 define a magnitude de c , uma expressão equivalente define a velocidade da luz v em um meio como

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (21.8)$$

Velocidade da luz em um meio, em termos da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética do meio

em que ϵ e μ são, respectivamente, a permissividade e a permeabilidade da substância em questão. A partir da Equação 21.7, temos

Índice de refração de um meio — em termos da constante dielétrica e da permeabilidade magnética relativa do meio

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (21.9)$$

em que ϵ_r e μ_r são, respectivamente, a constante dielétrica e a permeabilidade magnética relativa. Uma vez que a maioria das substâncias é apenas ligeiramente magnética, $\mu_r \cong 1$, e

Relação entre o índice de refração e a constante dielétrica para um material não magnético

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad (21.10)$$

Dessa forma, para os materiais transparentes existe uma relação entre o índice de refração e a constante dielétrica. Como já mencionado, o fenômeno da refração está relacionado com a polarização eletrônica (Seção 21.4) nas frequências relativamente altas da luz visível; assim, o componente eletrônico da constante dielétrica pode ser determinado a partir de medições do índice de refração, utilizando a Equação 21.10.

Uma vez que o retardo da radiação eletromagnética em um meio resulta da polarização eletrônica, o tamanho dos átomos ou íons constituintes tem influência considerável sobre a magnitude desse efeito — em geral, quanto maior for o átomo ou o íon, maior será a polarização eletrônica, mais lenta será a velocidade e maior será o índice de refração. O índice de refração para um vidro sodo-cálcico típico é de aproximadamente 1,5. As adições ao vidro de íons grandes de bário e chumbo (na forma de BaO e PbO) aumentarão significativamente o valor de n . Por exemplo, os vidros com alto teor de chumbo, contendo 90 %p PbO, apresentam um índice de refração de aproximadamente 2,1.

Para as cerâmicas cristalinas com estruturas cristalinas cúbicas, assim como para os vidros, o índice de refração é independente da direção cristalográfica (isto é, ele é isotrópico). Os cristais não cúbicos, por outro lado, apresentam um valor de n anisotrópico; ou seja, o índice é maior ao longo



A dispersão da luz branca quando atravessa um prisma. (© PhotoDisc/Getty Images.)

Tabela 21.1

Índices de Refração para Alguns Materiais Transparentes

<i>Material</i>	<i>Índice de Refração Médio</i>
Cerâmicas	
Vidro de sílica	1,458
Vidro de borossilicato (Pyrex)	1,47
Vidro sodo-cálcico	1,51
Quartzo (SiO ₂)	1,55
Vidro óptico e denso de sílex	1,65
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)	1,72
Periclásio (MgO)	1,74
Coríndon (Al ₂ O ₃)	1,76
Polímeros	
Politetrafluoretileno	1,35
Poli(metil metacrilato)	1,49
Polipropileno	1,49
Polietileno	1,51
Poliestireno	1,60

das direções com maior densidade de íons. A Tabela 21.1 fornece os índices de refração para vários vidros, cerâmicas transparentes e polímeros. Para as cerâmicas cristalinas com valor de n anisotrópico, são fornecidos valores médios.

Verificação de Conceitos 21.4 Quais, entre os seguintes óxidos, quando adicionados à sílica fundida (SiO₂), aumentará seu índice de refração: Al₂O₃, TiO₂, NiO, MgO? Por quê? A Tabela 12.3 pode ser útil.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

21.6 REFLEXÃO

Quando a radiação luminosa passa de um meio para outro com um índice de refração diferente, uma parcela da luz é dispersa na interface entre os dois meios, mesmo se ambos os materiais forem transparentes. A refletividade R representa a fração da luz incidente que é refletida na interface, ou seja,

Definição da *refletividade* — em termos das intensidades dos feixes refletido e incidente

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (21.11)$$

em que I_0 e I_R são, respectivamente, as intensidades dos feixes incidentes e refletidos. Se a incidência da luz for normal (ou perpendicular) à interface, então

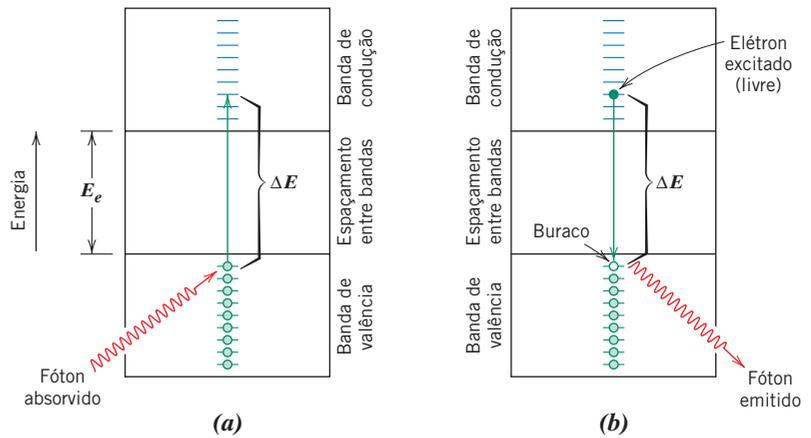
Refletividade (para uma incidência normal) na interface entre dois meios que possuem índices de refração n_1 e n_2 .

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (21.12)$$

em que n_1 e n_2 são os índices de refração dos dois meios. Se a luz incidente não for normal à interface, R dependerá do ângulo de incidência. Quando a luz é transmitida do vácuo ou do ar para o interior de um sólido s , então

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (21.13)$$

Figura 21.5 (a) Mecanismo da absorção de fótons para materiais não metálicos em que um elétron é excitado através do espaçamento entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é ΔE , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre bandas, E_e . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas.



uma vez que o índice de refração do ar é muito próximo à unidade. Dessa forma, quanto maior for o índice de refração do sólido, maior será a refletividade. Para vidros de silicato típicos, a refletividade é de aproximadamente 0,05. Da mesma forma que o índice de refração de um sólido depende do comprimento de onda da luz incidente, a refletividade também varia em função do comprimento de onda. As perdas por reflexão para lentes e outros instrumentos ópticos são minimizadas significativamente recobrando a superfície refletora com camadas muito finas de materiais dielétricos, como o fluoreto de magnésio (MgF_2).

21.7 ABSORÇÃO

Os materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível; se forem transparentes, com frequência exibem uma aparência colorida. Em princípio, a radiação luminosa é absorvida nesse grupo de materiais por dois mecanismos básicos, que também influenciam as características de transmissão desses não metais. Um desses mecanismos é a polarização eletrônica (Seção 21.4). A absorção por polarização eletrônica é importante somente para frequências da luz na vizinhança da frequência de relaxação dos átomos constituintes. O outro mecanismo envolve transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, que dependem da estrutura da banda de energia dos elétrons do material; as estruturas das bandas de materiais semicondutores e isolantes foram discutidas na Seção 18.5.

A absorção de um fóton de luz pode ocorrer pela promoção ou excitação de um elétron de uma banda de valência praticamente preenchida, através do espaçamento entre bandas, para um estado de energia vazio na banda de condução, como está demonstrado na Figura 21.5a; um elétron livre na banda de condução e um buraco na banda de valência são criados. Novamente, a energia de excitação ΔE está relacionada com a frequência do fóton absorvido por meio da Equação 21.6. Essas excitações, com suas conseqüentes absorções de energia, podem ocorrer somente se a energia do fóton for maior que a do espaçamento entre bandas E_e — ou seja, se

Condição para a absorção de um fóton (de radiação) por uma transição eletrônica em termos da frequência da radiação, para um material não metálico

$$h\nu > E_e \quad (21.14)$$

ou, em termos do comprimento de onda,

Condição para a absorção de um fóton (de radiação) por uma transição eletrônica em termos do comprimento de onda da radiação, para um material não metálico

$$\frac{hc}{\lambda} > E_e \quad (21.15)$$

O comprimento de onda mínimo para a luz visível, $\lambda(\text{mín})$, é de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$, e uma vez que $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ e $h = 4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$, a energia máxima do espaçamento entre bandas $E_e(\text{máx})$ para a qual é possível absorção da luz visível é simplesmente

Máxima energia possível para o espaçamento entre bandas para a absorção de luz visível por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução

$$\begin{aligned}
 E_e(\text{máx}) &= \frac{hc}{\lambda(\text{mín})} \\
 &= \frac{(4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{4 \times 10^{-7} \text{ m}} \\
 &= 3,1 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{21.16a}$$

Em outras palavras, nenhuma luz visível é absorvida por materiais não metálicos que possuam energias do espaçamento entre bandas maiores que aproximadamente 3,1 eV; esses materiais, se forem de alta pureza, parecerão transparentes e incolores.

Entretanto, o comprimento de onda máximo para a luz visível, $\lambda(\text{máx})$, é de aproximadamente 0,7 μm ; o cálculo da energia mínima do espaçamento entre bandas $E_e(\text{mín})$ para a qual existe absorção da luz visível é feito de acordo com

Mínima energia possível para o espaçamento entre bandas para a absorção de luz visível por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução

$$\begin{aligned}
 E_e(\text{mín}) &= \frac{hc}{\lambda(\text{máx})} \\
 &= \frac{(4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{7 \times 10^{-7} \text{ m}} = 1,8 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{21.16b}$$

Esse resultado significa que toda a luz visível é absorvida por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução nos materiais semicondutores que possuem energias do espaçamento entre bandas menores que aproximadamente 1,8 eV; dessa forma, esses materiais são opacos. Apenas uma fração do espectro visível é absorvida pelos materiais que possuem energias do espaçamento entre bandas entre 1,8 e 3,1 eV; conseqüentemente, esses materiais são coloridos.

Todo material não metálico torna-se opaco em um dado comprimento de onda, o qual depende da magnitude da sua E_e . Por exemplo, o diamante, que possui uma energia do espaçamento entre bandas de 5,6 eV, é opaco para as radiações com comprimentos de onda menores que aproximadamente 0,22 μm .

Também podem ocorrer interações com a radiação luminosa nos sólidos dielétricos que possuem espaçamentos entre bandas mais amplos, envolvendo transições eletrônicas diferentes daquelas da banda de valência para a banda de condução. Se impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos estiverem presentes, podem ser introduzidos níveis eletrônicos dentro do espaçamento entre bandas, tais como os níveis doador e receptor (Seção 18.11), exceto pelo fato de que eles se localizam mais próximos ao centro do espaçamento entre bandas. Uma radiação luminosa com comprimentos de onda específicos pode ser emitida como um resultado de transições eletrônicas envolvendo esses níveis dentro do espaçamento entre bandas. Por exemplo, considere a Figura 21.6a, que mostra a excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução para um material que possui um nível de impurezas dessa natureza. Novamente, a energia eletromagnética que foi absorvida por essa excitação eletrônica deve ser dissipada de alguma maneira; diversos mecanismos são possíveis. Para um desses mecanismos, essa dissipação pode ocorrer pela recombinação direta de elétrons e buracos, de acordo com a reação

Reação que descreve a recombinação elétron-buraco com a geração de energia



que está representada esquematicamente na Figura 21.5b. Além disso, podem ocorrer transições eletrônicas em múltiplas etapas, as quais envolvem níveis de impurezas que estão localizados dentro do espaçamento entre bandas. Uma possibilidade, como indicado na Figura 21.6b, é a emissão de dois fótons; um é emitido quando o elétron decai de um estado na banda de condução para o nível da impureza, enquanto o outro é emitido quando ele decai de volta para a banda de valência. Alternativamente, uma das transições pode envolver a geração de um fônon (Figura 21.6c), na qual a energia associada é dissipada na forma de calor.

A intensidade da radiação absorvida resultante depende da natureza do meio, assim como do comprimento da trajetória em seu interior. A intensidade da radiação transmitida ou não absorvida I_T' diminui continuamente em função da distância x que a luz percorre:

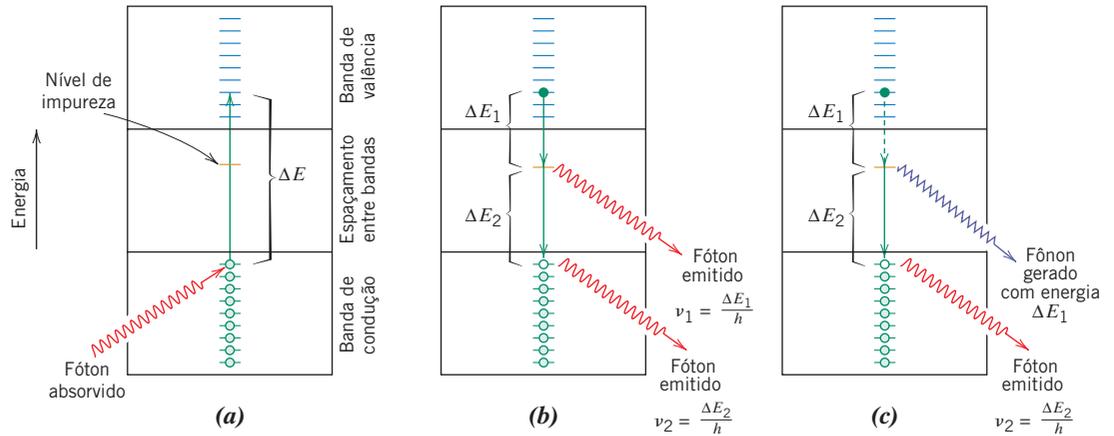


Figura 21.6 (a) Absorção de um fóton pela excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução em um material que possui um nível de impureza que está localizado dentro do espaçamento entre bandas. (b) Emissão de dois fótons envolvendo o decaimento do elétron; primeiro, para o estado de energia de uma impureza e, finalmente, para o estado fundamental. (c) Geração tanto de um fônon quanto de um fóton conforme um elétron excitado decai primeiro para um nível de impureza e, finalmente, de volta ao seu estado fundamental.

Intensidade da radiação não absorvida — dependência em relação ao coeficiente de absorção e à distância que a luz percorre através do meio absorvente

$$I'_T = I'_0 e^{-\beta x} \quad (21.18)$$

em que I'_0 é a intensidade da radiação incidente não refletida e β , o *coeficiente de absorção* (em mm^{-1}), é característico de cada material específico; além disso, β varia em função do comprimento de onda da radiação incidente. O parâmetro de distância x é medido a partir da superfície na qual a radiação incide para o interior do material. Os materiais que possuem valores grandes de β são considerados altamente absorventes.

PROBLEMA-EXEMPLO 21.1

Cálculo do Coeficiente de Absorção para o Vidro

A fração da luz não refletida que é transmitida através de um vidro com espessura de 200 mm é de 0,98. Calcule o coeficiente de absorção desse material.

Solução

Esse problema pede o cálculo do valor de β na Equação 21.18. Em primeiro lugar, rearranjamos essa expressão para

$$\frac{I'_T}{I'_0} = e^{-\beta x}$$

Então, aplicando o logaritmo natural de ambos os lados da equação acima, temos

$$\ln\left(\frac{I'_T}{I'_0}\right) = -\beta x$$

E, finalmente, resolvendo para β , considerando que $I'_T/I'_0 = 0,98$ e $x = 200$ mm, obtemos

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I'_T}{I'_0}\right) \\ &= -\frac{1}{200 \text{ mm}} \ln(0,98) = 1,01 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1} \end{aligned}$$

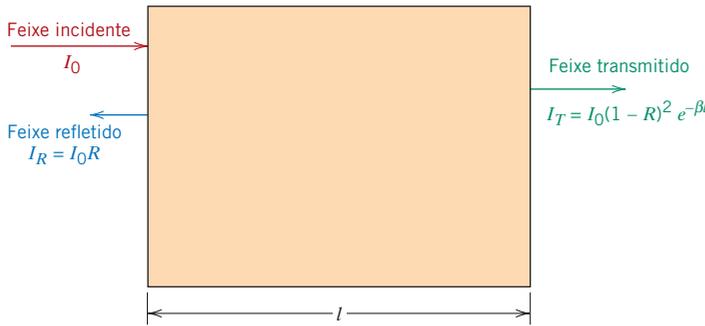


Figura 21.7 Transmissão da luz através de um meio transparente para o qual existe reflexão nas faces anterior e posterior, assim como absorção no interior do meio. (Adaptada de R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Verificação de Conceitos 21.5 Os elementos semicondutores silício e germânio são transparentes à luz visível? Por que sim ou por que não? Sugestão: Você pode consultar a Tabela 18.3.
 [A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

21.8 TRANSMISSÃO

Intensidade da radiação transmitida através de uma amostra com espessura l , levando em consideração todas as perdas por absorção e reflexão

Os fenômenos de absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados à passagem da luz através de um sólido transparente, como está mostrado na Figura 21.7. Para um feixe incidente com intensidade I_0 que atinge a superfície anterior de uma amostra com espessura l e coeficiente de absorção β , a intensidade transmitida na face posterior I_T é

$$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\beta l} \tag{21.19}$$

em que R é a refletância; para essa expressão, considera-se que o mesmo meio existe fora tanto da face anterior quanto da posterior. O desenvolvimento da Equação 21.19 é deixado como um exercício para o aluno.

Dessa forma, a fração da luz incidente que é transmitida através de um material transparente depende das perdas por causa da absorção e da reflexão. Novamente, a soma da refletividade R , absortividade A e transmissividade T é igual à unidade, de acordo com a Equação 21.5. Além disso, cada uma das variáveis R , A e T depende do comprimento de onda da luz. Isso está demonstrado na Figura 21.8 ao longo da região visível do espectro para um vidro de cor verde. Para a luz com comprimento de onda de $0,4 \mu\text{m}$, por exemplo, as frações transmitida, absorvida e refletida são de aproximadamente 0,90, 0,05 e 0,05, respectivamente. Entretanto, para a luz com comprimento de onda de $0,55 \mu\text{m}$, as respectivas frações são deslocadas para aproximadamente 0,50, 0,48 e 0,02.

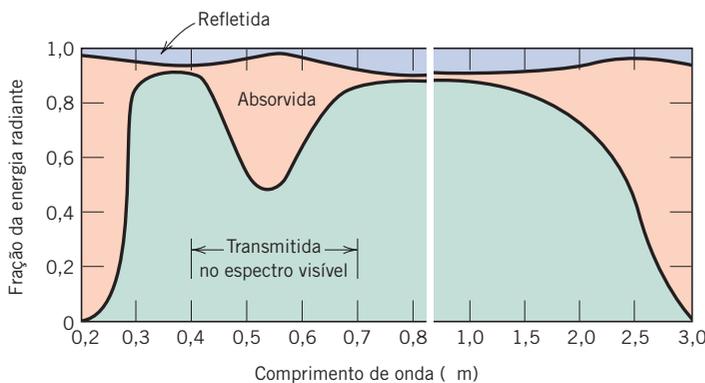


Figura 21.8 Variação da fração da luz incidente que é transmitida, absorvida e refletida através de um vidro verde em função do comprimento de onda. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edição. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

21.9 COR

cor

Os materiais transparentes parecem coloridos em consequência da absorção seletiva de faixas específicas de comprimentos de onda da luz; a **cor** observada é um resultado da combinação dos comprimentos de onda que são transmitidos. Se a absorção da luz é uniforme para todos os comprimentos de onda visíveis, o material é incolor; exemplos incluem os vidros inorgânicos de alta pureza e os monocristais de alta pureza de diamantes e safira.

Geralmente, qualquer absorção seletiva ocorre pela excitação de elétrons. Uma dessas situações envolve os materiais semicondutores com espaçamentos entre bandas na faixa de energia dos fótons para a luz visível (1,8 a 3,1 eV). Dessa forma, a fração da luz visível que possui energias maiores que E_g é absorvida seletivamente pelas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Uma parcela dessa radiação absorvida é reemitida quando os elétrons excitados decaem de volta aos seus estados originais, de menor energia. Não é necessário que essa reemissão ocorra na mesma frequência em que ocorreu a absorção. Como resultado disso, a cor depende da distribuição das frequências dos feixes de luz tanto transmitidos quanto reemitidos.

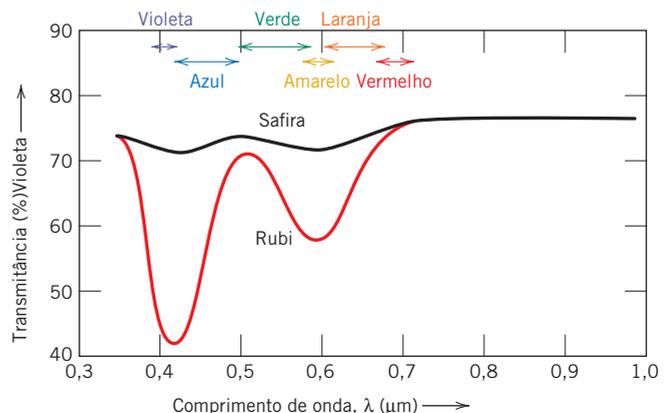
Por exemplo, o sulfeto de cádmio (CdS) possui um espaçamento entre bandas de aproximadamente 2,4 eV; assim, ele absorve fótons com energias maiores que aproximadamente 2,4 eV, o que corresponde às frações azul e violeta do espectro visível; uma parcela dessa energia é reirradiada na forma de luz com outros comprimentos de onda. A luz visível não absorvida consiste em fótons com energias entre aproximadamente 1,8 e 2,4 eV. O sulfeto de cádmio adquire uma coloração amarelo-laranja por causa da composição do feixe de luz transmitido.

Com as cerâmicas isolantes, impurezas específicas também introduzem níveis eletrônicos dentro do espaçamento entre bandas de energia proibido, como foi discutido anteriormente. Fótons com energias menores que as do espaçamento entre bandas podem ser emitidos como consequência de processos de decaimento dos elétrons envolvendo átomos ou íons de impurezas, como demonstrado nas Figuras 21.6b e 21.6c. Novamente, a cor do material é uma função da distribuição dos comprimentos de onda encontrados no feixe transmitido.

Por exemplo, o monocristal de óxido de alumínio de alta pureza, ou safira, é incolor. O rubi, que apresenta uma coloração vermelho-brilhante, é simplesmente a safira à qual foi adicionado um teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) entre 0,5% e 2%. O íon Cr^{3+} substitui o íon Al^{3+} na estrutura cristalina do Al_2O_3 , introduzindo níveis de impureza dentro do largo espaçamento entre bandas de energia da safira. A radiação luminosa é absorvida pelas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, uma parte da qual é então reemitida em comprimentos de onda específicos, como consequência das transições eletrônicas para esses níveis de impureza e a partir desses níveis de impureza. As transmissâncias em função do comprimento de onda para a safira e para o rubi estão apresentadas na Figura 21.9. Para a safira, a transmissância é relativamente constante em função do comprimento de onda ao longo do espectro visível, o que é responsável pela ausência de coloração desse material. Entretanto, ocorrem fortes picos de absorção (ou mínimos) para o rubi, um na região azul-violeta (cerca de $0,4 \mu\text{m}$) e outro para a luz amarelo-esverdeada (em aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$). A luz não absorvida ou transmitida, misturada à luz reemitida, confere ao rubi sua intensa coloração vermelha.

Os vidros inorgânicos são coloridos pela incorporação de íons de transição ou de terras-raras enquanto o vidro ainda está no estado fundido. Pares cor-íon representativos incluem o Cu^{2+} , azul-esverdeado; Co^{2+} , azul-violeta; Cr^{3+} , verde; Mn^{2+} , amarelo; e Mn^{3+} , púrpura. Esses vidros coloridos também são usados como esmaltes e revestimentos decorativos sobre peças cerâmicas.

Figura 21.9 Transmissão da radiação luminosa em função do comprimento de onda para a safira (monocristal de óxido de alumínio) e o rubi (óxido de alumínio contendo algum óxido de cromo). A safira é incolor, enquanto o rubi possui coloração vermelha, intensa, por causa da absorção seletiva ao longo de faixas específicas de comprimentos de onda. (Adaptada de “The Optical Properties of Materials”, por A. Javan. Copyright © 1967 por Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)



Verificação de Conceitos 21.6 Compare os fatores que determinam as cores características dos metais e dos materiais não metálicos transparentes.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

21.10 OPACIDADE E TRANSLUCIDEZ EM ISOLANTES

O nível de translucidez e de opacidade para os materiais dielétricos inerentemente transparentes depende, em grande parte, de suas características internas de refletância e transmitância. Muitos materiais dielétricos que são intrinsecamente transparentes podem ficar translúcidos ou até mesmo opacos por causa da reflexão e da refração em seu interior. Um feixe de luz transmitida é defletido em sua direção e exibe uma aparência difusa como resultado de múltiplos eventos de espalhamento. A opacidade resulta quando o espalhamento é tão intenso que virtualmente nenhuma fração do feixe incidente é transmitida, sem deflexão, para a superfície posterior do material.

Esse espalhamento interno pode resultar de várias fontes diferentes. As amostras policristalinas nas quais o índice de refração é anisotrópico apresentam normalmente uma aparência translúcida. Tanto a reflexão quanto a refração ocorrem nos contornos dos grãos, o que causa um desvio no feixe incidente. Isso resulta de uma pequena diferença nos índices de refração n entre grãos adjacentes que não possuem a mesma orientação cristalográfica.

O espalhamento da luz também ocorre em materiais bifásicos nos quais uma fase se encontra finamente dispersa na outra. Outra vez, a dispersão do feixe ocorre nas fronteiras entre as fases quando há uma diferença no índice de refração para as duas fases; quanto maior for essa diferença, mais eficiente é o espalhamento. Os vitrocerâmicos (Seção 13.3), que podem apresentar tanto uma fase cristalina quanto uma fase vítrea residual, exibirão alta transparência, se os tamanhos dos cristallitos forem menores que o comprimento de onda da luz visível, e quando os índices de refração das duas fases forem praticamente idênticos (o que é possível pelo ajuste da composição).

Como consequência da fabricação ou do processamento, muitas peças cerâmicas contêm alguma porosidade residual na forma de poros finamente dispersos. Esses poros também dispersam a radiação luminosa de maneira efetiva.

A Figura 21.10 demonstra a diferença nas características de transmissão óptica de amostras de óxido de alumínio monocristalino, policristalino totalmente denso e poroso (~5% porosidade). Enquanto o monocristal é totalmente transparente, os materiais policristalino e poroso são, respectivamente, translúcido e opaco.

Para os polímeros intrínsecos (sem aditivos e impurezas), o grau de translucidez é influenciado principalmente pelo grau de cristalinidade. Ocorre algum espalhamento da luz visível nas fronteiras entre as regiões cristalinas e amorfas, novamente como resultado de diferentes índices de refração. Nas amostras altamente cristalinas esse grau de espalhamento é grande, o que leva à translucidez e, em alguns casos, até mesmo à opacidade. Os polímeros altamente amorfos são completamente transparentes.

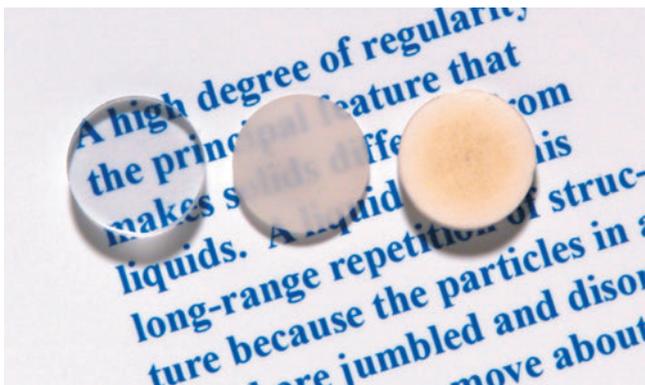


Figura 21.10 A transmitância da luz em três amostras de óxido de alumínio. Da esquerda para a direita: um material monocristalino (safira), que é transparente; um material policristalino e totalmente denso (não poroso), que é translúcido; e um material policristalino que contém aproximadamente 5% de porosidade, que é opaco.

(Preparação das amostras, P. A. Lessing.)

Aplicações dos Fenômenos Ópticos

21.11 LUMINESCÊNCIA

luminescência

Alguns materiais são capazes de absorver energia e então reemitir luz visível, em um fenômeno denominado **luminescência**. Os fótons da luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido. Há absorção de energia quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado; ocorre emissão de luz visível quando o elétron decai para um estado de menor energia se $1,8 \text{ eV} < h\nu < 3,1 \text{ eV}$. A energia absorvida pode ser suprida como radiação eletromagnética de maior energia [causando transições da banda de valência para a banda de condução (Figura 21.6a)], como a luz ultravioleta, ou de outras fontes, como elétrons de alta energia, ou por energia térmica, mecânica ou química. Além disso, a luminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e de reemissão. Se a reemissão ocorre em tempo muito menor que 1 s, o fenômeno é denominado **fluorescência**; para tempo mais longo, esse fenômeno é chamado de **fosforescência**. Diversos materiais podem se tornar fluorescentes ou fosforescentes; entre esses, incluem-se alguns sulfetos, óxidos, tungstatos e alguns poucos materiais orgânicos. Normalmente, os materiais puros não exibem esses fenômenos, e para induzi-los devem ser adicionadas impurezas em concentrações controladas.

fluorescência fosforescência

A luminescência possui inúmeras aplicações comerciais. Por exemplo, as lâmpadas fluorescentes consistem em um invólucro de vidro que é revestido pelo lado de dentro com tungstatos ou silicatos especialmente preparados. Luz ultravioleta é gerada no interior do tubo a partir de uma descarga incandescente de mercúrio, o que faz com que o revestimento fluoresça e emita luz branca. As novas luzes (ou lâmpadas) *fluorescentes compactas* (CFL — *compact fluorescent lamp*) estão substituindo as lâmpadas incandescentes de aplicação comum. Essas lâmpadas CFL são construídas a partir de um tubo que é curvado ou dobrado de maneira a se ajustar no espaço originalmente ocupado por uma lâmpada incandescente, e também para se encaixarem nos seus bocais. As lâmpadas fluorescentes compactas emitem a mesma quantidade de luz visível, consomem entre um quinto e um terço da energia elétrica, e possuem uma vida útil muito mais longa do que as lâmpadas incandescentes. No entanto, elas são mais caras e o descarte dessas lâmpadas é mais complicado, uma vez que elas contêm mercúrio.

21.12 FOTOCONDUTIVIDADE

fotocondutividade

A condutividade dos materiais semicondutores depende do número de elétrons livres na banda de condução e também do número de buracos na banda de valência, de acordo com a Equação 18.13. A energia térmica associada às vibrações da rede pode promover excitações eletrônicas nas quais são criados elétrons livres e/ou buracos, como descrito na Seção 18.6. Portadores de carga adicionais podem ser gerados em consequência de transições eletrônicas induzidas por fótons, nas quais há absorção de luz; o consequente aumento na condutividade é denominado **fotocondutividade**. Dessa forma, quando uma amostra de um material fotocondutivo é iluminada, a condutividade aumenta.

Esse fenômeno é empregado em fotômetros fotográficos. Uma corrente fotoinduzida é medida, e sua magnitude é função direta da intensidade da radiação luminosa incidente, ou da taxa na qual os fótons de luz atingem o material fotocondutivo. A radiação de luz visível deve induzir transições eletrônicas no material fotocondutor; o sulfeto de cádmio é usado com frequência em fotômetros.

A luz do Sol pode ser convertida diretamente em energia elétrica nas células solares, as quais também empregam semicondutores. A operação desses dispositivos é, em certo sentido, inversa à dos diodos emissores de luz. É usada uma junção *p-n* em que os elétrons fotoexcitados e os buracos são afastados da junção, em direções opostas, tornando-se parte de uma corrente externa, como está ilustrado no diagrama (a) na abertura deste capítulo.



Verificação de Conceitos 21.7 O material semicondutor seleneto de zinco (ZnSe), que possui um espaçamento entre bandas de 2,58 eV, é fotocondutor quando exposto a uma radiação de luz visível? Por que sim, ou por que não?

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]

MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA

Diodos Emissores de Luz (LEDs)

Na Seção 18.15 discutimos as junções semicondutoras p - n e como elas podem ser usadas como diodos ou como retificadores de uma corrente elétrica.¹ Além disso, em algumas situações, quando um potencial com fluxo para a frente com magnitude relativamente alta é aplicado através de um diodo de junção p - n , luz visível (ou radiação infravermelha) será emitida. Essa conversão de energia elétrica em energia luminosa é denominada **eletroluminescência**, e o dispositivo que a produz é denominado **diodo emissor de luz (LED – light-emitting diode)**. O potencial com fluxo para a frente atrai elétrons em direção à junção pelo lado n , onde alguns deles passam (ou são “injetados”) para o lado p (Figura 21.11a). Aqui, os elétrons são portadores de carga minoritários e, como tais, se “recombinam” ou são aniquilados pelos buracos na

região próxima à junção, de acordo com a Equação 21.17, na qual a energia está na forma de fótons de luz (Figura 21.11b). Um processo análogo ocorre no lado p – os buracos deslocam-se para a junção e recombinam-se com os elétrons majoritários no lado n .

Os elementos semicondutores, silício e germânio, não são adequados para LEDs por causa da natureza específica de suas estruturas do espaçamento entre bandas. Em vez disso, alguns dos compostos semicondutores do tipo III-V, tais como o arseneto de gálio (GaAs), o fosfeto de índio (InP) e ligas compostas por esses materiais (por exemplo, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, em que x é um número pequeno, menor que a unidade), são usados com frequência. O comprimento de onda (ou seja, a cor) da radiação emitida está relacionado com o espaçamento entre as bandas do semicondutor (que é normalmente o mesmo tanto para o lado n quanto para o lado p do diodo). Por exemplo, o vermelho, o laranja e o amarelo são possíveis cores para o sistema GaAs-InP. Os LEDs com as cores azul e verde também foram desenvolvidos usando ligas semicondutoras (Ga,In)N. Assim, com esse complemento de cores, é possível haver telas com LEDs que exibem todas as cores.

As várias aplicações importantes dos LEDs semicondutores incluem os relógios digitais e os mostradores de relógios com iluminação, os *mouses* ópticos para computadores e os *scanners*. Os controles remotos eletrônicos (para televisores, reproduzidores de DVD etc.) também empregam LEDs que emitem um feixe infravermelho; esse feixe transmite sinais codificados que são captados por detectores nos dispositivos receptores. Além disso, os LEDs estão sendo usados atualmente como fontes de luz. Eles são mais eficientes energeticamente do que as lâmpadas incandescentes, geram muito pouco calor e possuem tempo de vida útil muito mais longo (uma vez que não existe um filamento que possa queimar). A maioria dos novos sinais de controle de trânsito utiliza LEDs em lugar de lâmpadas incandescentes.

Observamos na Seção 18.17 que alguns materiais poliméricos podem ser semicondutores (tanto do tipo n quanto do tipo p). Como consequência, são possíveis diodos emissores de luz feitos a partir de polímeros, entre os quais existem dois tipos: (1) *diodos emissores de luz orgânicos* (ou OLED – *organic light-emitting diode*), que apresentam pesos moleculares relativamente baixos; e (2) os *diodos*

eletroluminescência

diodo emissor de luz (LED – light-emitting diode)

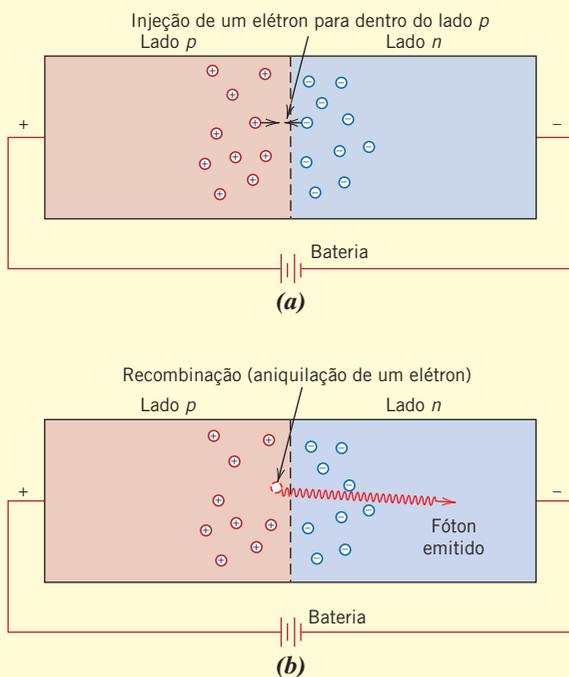


Figura 21.11 Diagrama esquemático de uma junção semicondutora do tipo p - n com fluxo para a frente mostrando (a) a injeção de um elétron do lado n para o lado p , e (b) a emissão de um fóton de luz conforme esse elétron recombina-se com um buraco.

¹Na Figura 18.21, estão apresentados diagramas esquemáticos que mostram as distribuições de elétrons e buracos em ambos os lados da junção, sem a aplicação de qualquer potencial elétrico, assim como para o fluxo para a frente e para o fluxo reverso. Além disso, a Figura 18.22 mostra o comportamento da corrente em função da voltagem para uma junção p - n .

emissores de luz poliméricos (ou PLED — *polymer light-emitting diodes*), de alto peso molecular. Para esses tipos de LED, são empregados polímeros amorfos na forma de finas camadas que são colocadas em sanduíche com contatos elétricos (ânodos e cátodos). Para que a luz seja emitida pelo LED, um dos contatos deve ser transparente. A Figura 21.12 é uma ilustração esquemática que mostra os componentes e a configuração de um OLED. É possível uma ampla variedade de cores com o emprego de OLEDs e PLEDs, e mais de uma única cor pode ser produzida a partir de cada dispositivo (isso não é possível com os LEDs de semicondutores) — dessa forma, combinando-se cores é possível gerar a luz branca.

Embora os LEDs semicondutores possuam atualmente tempo de vida útil maior que esses emissores orgânicos, os OLEDs/PLEDs apresentam vantagens específicas. Além de eles gerarem múltiplas cores, é mais fácil fabricá-los (pela “impressão” sobre seus substratos com uma impressora a jato de tinta), são relativamente baratos, apresentam perfis mais delgados e podem ser projetados para gerar imagens de alta resolução e em todas as cores. Atualmente, as telas feitas com OLED estão sendo comercializadas para uso em câmeras digi-

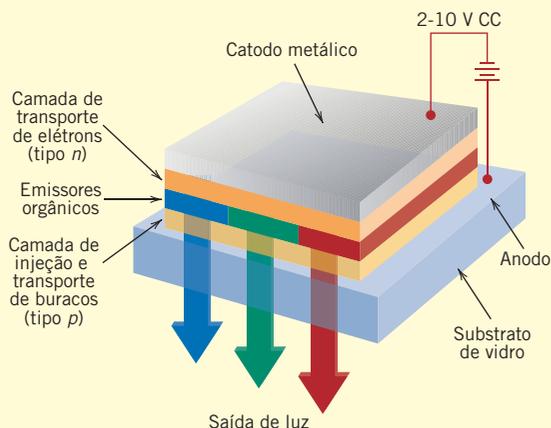


Figura 21.12 Diagrama esquemático que mostra os componentes e a configuração de um diodo emissor de luz orgânico (OLED).

(Reproduzido por acordo com a revista *Silicon Chip*.)

tais, telefones celulares e componentes de áudio de automóveis. As aplicações potenciais incluem telas de televisores, computadores e painéis de propaganda com maiores dimensões. Além disso, usando a combinação correta de materiais, essas telas também podem ser flexíveis. Você consegue imaginar um monitor de computador ou de televisor que possa ser enrolado como uma tela de projeção, ou uma luminária que fique enrolada ao redor de uma coluna arquitetônica ou que seja montada sobre a parede de uma sala para compor um papel de parede em constante mudança?



Fotografia que mostra uma grande tela de vídeo feito de diodos emissores de luz, a qual está localizada na esquina da Broadway com a Rua 43 na cidade de Nova York.

© Sean Pavone Photo/Shutterstock.com

21.13 LASERS

Todas as transições eletrônicas radiativas discutidas até o momento são *espontâneas*; ou seja, um elétron decai de um estado de alta energia para um de menor energia sem nenhuma provocação externa. Esses eventos de transição ocorrem independentemente uns dos outros e em momentos aleatórios, produzindo uma radiação que é *incoerente*; ou seja, as ondas de luz estão fora de fase umas com as outras. Com os *lasers*, no entanto, luz coerente é gerada pelas transições eletrônicas que são iniciadas por um estímulo externo; de fato, *laser* é simplesmente o acrônimo em inglês para amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (*light amplification by stimulated emission of radiation*).

laser

Embora existam vários tipos de *laser* diferentes, os princípios de operação serão explicados usando o *laser* de rubi de estado sólido. O rubi é simplesmente um monocristal de Al_2O_3 (safira) ao qual foi adicionado um teor de íons Cr^{3+} de aproximadamente 0,05%. Como explicado anteriormente (Seção 21.9), esses íons conferem ao rubi sua coloração vermelha característica; ainda mais importante, eles fornecem estados eletrônicos que são essenciais para o funcionamento do *laser*. O *laser* de rubi tem a forma de um bastão, cujas extremidades são planas, paralelas e altamente polidas. Ambas as extremidades são recobertas com prata, de modo que uma seja totalmente refletora, enquanto a outra é parcialmente transmissora.

O rubi é iluminado com a luz proveniente de uma lâmpada de pulso de xenônio (Figura 21.13). Antes dessa exposição, virtualmente todos os íons Cr^{3+} estão nos seus estados fundamentais; ou seja, os elétrons preenchem os níveis de menor energia, como está representado esquematicamente na Figura 21.14. Entretanto, os fótons com comprimento de onda de $0,56 \mu\text{m}$ da lâmpada de xenônio excitam os elétrons dos íons Cr^{3+} para estados de maior energia. Esses elétrons podem decair de volta ao seu estado fundamental por duas trajetórias diferentes. Alguns decaem diretamente; as emissões de fótons associadas a esse tipo de decaimento não fazem parte do feixe do *laser*. Outros elétrons decaem para um estado intermediário metaestável (trajetória *EM*, na Figura 21.14), em que eles podem ficar por até 3 ms (milissegundos) antes de haver uma emissão espontânea (trajetória *MG*). Em termos de processos eletrônicos, 3 ms é um tempo relativamente longo, e significa que um grande número desses estados metaestáveis pode ficar ocupado. Essa situação é mostrada na Figura 21.15*b*.

A emissão inicial espontânea de fótons por alguns poucos desses elétrons é o estímulo que dispara uma avalanche de emissões dos demais elétrons no estado metaestável (Figura 21.15*c*). Dos fótons direcionados paralelamente ao maior eixo do bastão de rubi, alguns são transmitidos através da extremidade parcialmente recoberta com prata; outros, que incidem contra a extremidade totalmente recoberta com prata, são refletidos. Os fótons que não são emitidos nessa direção axial são perdidos. O feixe de luz viaja repetidamente para a frente e para trás ao longo do comprimento do bastão, e sua intensidade aumenta conforme mais emissões são estimuladas. No final, um feixe de alta intensidade, coerente e altamente colimado de luz *laser*, de curta duração, é transmitido através da extremidade do bastão parcialmente recoberta com prata (Figura 21.15*e*). Esse feixe monocromático de luz vermelha possui comprimento de onda de $0,6943 \mu\text{m}$.

Os materiais semicondutores, tais como o arseneto de gálio, também podem ser usados como *lasers* em reprodutores de CDs e na moderna indústria de telecomunicações. Um requisito desses materiais semicondutores é que o comprimento de onda λ associado à energia do espaçamento entre bandas E_e deve corresponder à luz visível. Isto é, a partir de uma modificação da Equação 21.3, qual seja,

$$\lambda = \frac{hc}{E_e} \tag{21.20}$$

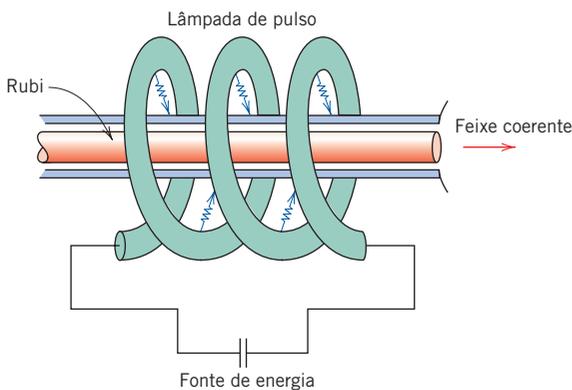


Figura 21.13 Diagrama esquemático do *laser* de rubi e da lâmpada de pulso de xenônio. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

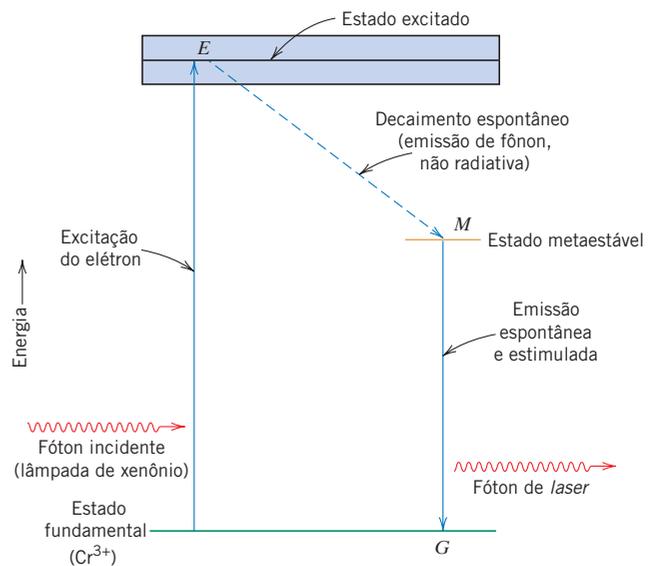
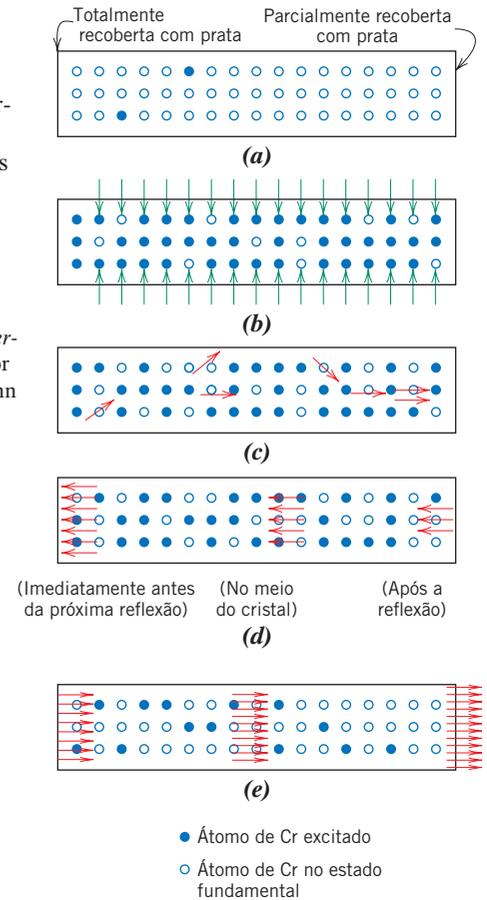


Figura 21.14 Diagrama esquemático da energia para o *laser* de rubi, mostrando as trajetórias para a excitação e o decaimento dos elétrons.

Figura 21.15 Representações esquemáticas da emissão estimulada e da amplificação da luz para um *laser* de rubi. (a) Os íons cromo antes da excitação. (b) Os elétrons em alguns íons cromo são excitados para estados de maior energia pelo pulso da luz de xenônio. (c) A emissão dos estados eletrônicos metaestáveis é iniciada ou estimulada por fótons que são emitidos espontaneamente. (d) Com a reflexão nas extremidades prateadas, os fótons continuam a estimular emissões conforme eles percorrem o comprimento do bastão. (e) O feixe coerente e intenso é finalmente emitido através da extremidade parcialmente recoberta com prata. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, Nova York. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



vemos que o valor de λ deve estar entre 0,4 e 0,7 μm . A aplicação de uma voltagem ao material excita os elétrons da banda de valência, através do espaçamento entre bandas, para dentro da banda de condução; de maneira correspondente, são criados buracos na banda de valência. Esse processo está apresentado na Figura 21.16a, que mostra o esquema da banda de energia ao longo de uma região do material semiconductor, junto com vários buracos e elétrons excitados. Subsequentemente, alguns poucos elétrons excitados e buracos recombinam-se espontaneamente. Para cada evento de recombinação é emitido um fóton de luz com um comprimento de onda fornecido pela Equação 21.20 (Figura 21.16a). Um desses fótons estimulará a recombinação de outros pares elétron excitado-buraco (Figura 21.16b-f) e a produção de fótons adicionais com o mesmo comprimento de onda, em que todos estarão em fase uns com os outros e com o fóton original; dessa forma, o resultado é um feixe monocromático e coerente. Como acontece com o *laser* de rubi (Figura 21.15), uma extremidade do *laser* semiconductor é totalmente refletora; nessa extremidade, o feixe é refletido, de volta, para dentro do material, de modo que recombinações adicionais serão estimuladas. A outra extremidade do *laser* é parcialmente refletora, permitindo que parte do feixe escape. Com esse tipo de *laser*, é produzido um feixe contínuo, uma vez que a aplicação de voltagem constante assegura que sempre haverá uma fonte estável de buracos e elétrons excitados.

O *laser* semiconductor é composto por várias camadas de materiais semicondutores que apresentam diferentes composições e que são colocados em sanduíche entre um sorvedouro de calor e um condutor metálico; um arranjo típico está representado esquematicamente na Figura 21.17. As composições das camadas são escolhidas de modo a confinar tanto os elétrons excitados quanto os buracos, assim como o feixe de *laser*, dentro da camada central de arseneto de gálio.

Inúmeras outras substâncias podem ser usadas em *lasers*, incluindo alguns gases e vidros. A Tabela 21.2 lista vários *lasers* comuns e suas características. As aplicações dos *lasers* são diversas. Uma vez que os feixes de *laser* podem ser focados para produzir um aquecimento localizado, eles são utilizados em alguns procedimentos cirúrgicos e para corte, soldagem e usinagem de metais. Os *lasers* também são usados como fontes de luz em sistemas de comunicação óptica. Além disso, uma vez que o feixe é altamente coerente, os *lasers* podem ser usados para fazer medições muito precisas de distância.

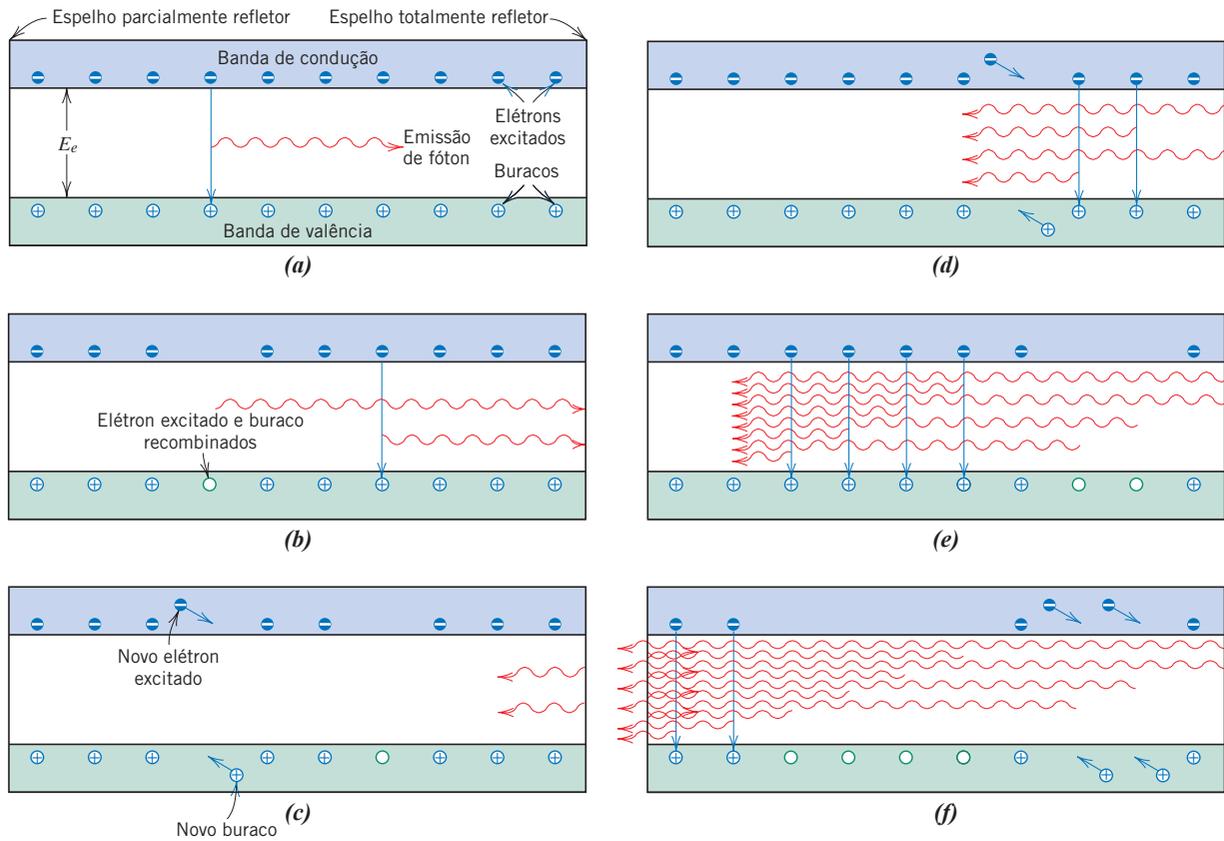


Figura 21.16 Representações esquemáticas para o *laser* semiconductor da recombinação estimulada de elétrons excitados na banda de condução com buracos na banda de valência, o que dá origem a um feixe de *laser*. (a) Um elétron excitado recombina-se com um buraco; a energia associada a essa recombinação é emitida como um fóton de luz. (b) O fóton emitido em (a) estimula a recombinação de outro elétron excitado e buraco, resultando na emissão de outro fóton de luz. (c) Os dois fótons emitidos em (a) e (b), com o mesmo comprimento de onda e em fase um com o outro, são refletidos pelo espelho totalmente refletor de volta para o interior do *laser* semiconductor. Além disso, novos elétrons excitados e novos buracos são gerados por uma corrente que passa através do semiconductor. (d) e (e) Ao prosseguir através do semiconductor, mais recombinações elétron excitado-buraco são estimuladas, o que dá origem a fótons de luz adicionais que também se tornam parte do feixe de *laser* monocromático e coerente. (f) Parte desse feixe de *laser* escapa através do espelho parcialmente refletor em uma das extremidades do material semiconductor. (Adaptada de “Photonic Materials”, por J. M. Rowell. Copyright © 1986 por Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

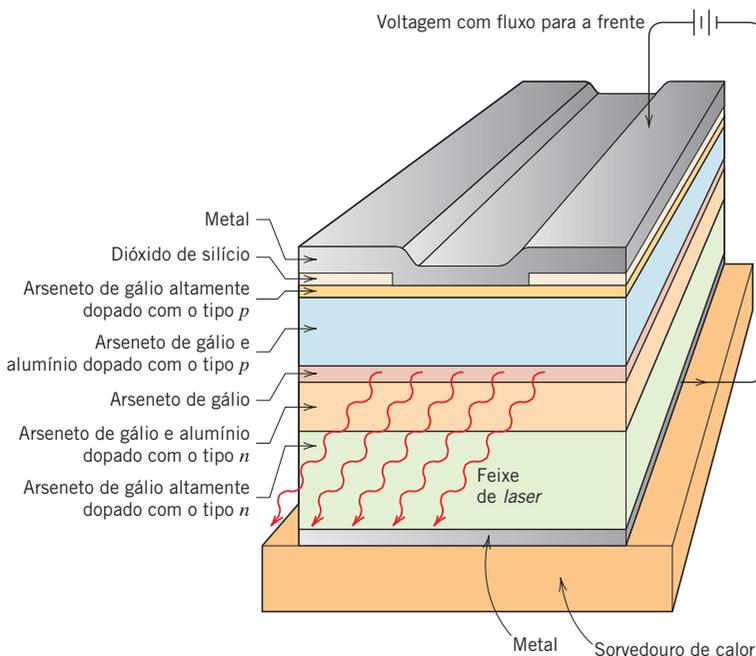


Figura 21.17 Diagrama esquemático mostrando a seção transversal em camadas de um *laser* semiconductor de GaAs. Os buracos, os elétrons excitados e o feixe de *laser* estão confinados à camada de GaAs pelas camadas adjacentes dos tipos *n* e *p* de GaAlAs. (Adaptada de “Photonic Materials”, por J. M. Rowell. Copyright © 1986 por Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

Tabela 21.2 Características e Aplicações de Vários Tipos de Lasers

Laser	Comprimentos de Onda (μm)	Faixa Média de Potências	Aplicações
Dióxido de carbono	10,6	Miliwatts a dezenas de quilowatts	Tratamento térmico, solda, corte, gravação e marcação
Nd:YAG	1,06 0,532	Miliwatts a centenas de watts Miliwatts a watts	Solda, perfuração de orifícios, corte
Nd:vidro	1,05	Watts ^a	Solda em pulsos, perfuração de orifícios
Diodos	Visível e infravermelho	Miliwatts a quilowatts	Leitura de código de barras, CDs e DVDs, comunicações ópticas
Argônio-íon	0,5415 0,488	Miliwatts a dezenas de watts Miliwatts a watts	Cirurgia, medições de distâncias, holografia
Fibra	Infravermelho	Watts a quilowatts	Telecomunicações, espectroscopia, armas de energia direcionada
Excimer	Ultravioleta	Watts a centenas de watts ^b	Cirurgia ocular, microusinagem, microlitografia

^aEmbora os lasers de vidro gerem potências médias relativamente baixas, eles quase sempre operam em modo pulsante, em que suas energias de pico podem atingir o nível do gigawatt.

^bOs excimers também são lasers pulsantes, e são capazes de potências de pico da ordem de dezenas de megawatts.

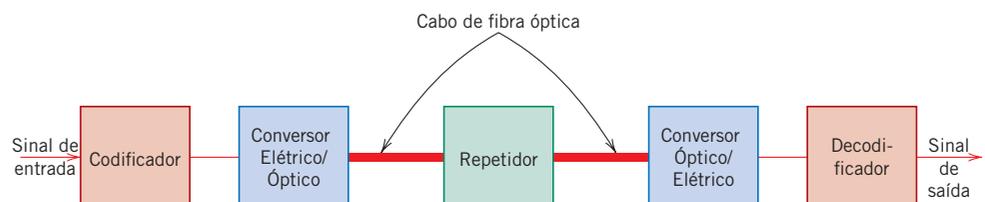
Fonte: Adaptada de C. Breck, J. J. Ewing e J. Hecht, *Introduction to Laser Technology*, 4ª edição. Copyright © 2012 por John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. Reimpressa com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

21.14 FIBRAS ÓPTICAS EM COMUNICAÇÕES

O campo das comunicações experimentou recentemente uma revolução com o desenvolvimento da tecnologia de fibras ópticas; nos dias de hoje, virtualmente todas as telecomunicações são transmitidas por esse meio, em vez de fios de cobre. A transmissão de sinais por um fio metálico condutor é eletrônica (ou seja, por elétrons), enquanto, quando são usadas fibras opticamente transparentes, a transmissão do sinal é *fotônica*, isto é, utiliza fótons de radiação eletromagnética ou luminosa. O emprego de sistemas de fibras ópticas melhorou a velocidade da transmissão, a densidade de informações e a distância de transmissão, ao mesmo tempo que reduziu a taxa de erros; além disso, não existe nenhuma interferência eletromagnética com as fibras. A largura de banda (isto é, a taxa de transferência de dados) das fibras ópticas é excepcional; em 1 s, uma fibra óptica pode transmitir 15,5 terabits de dados ao longo de uma distância de 7.000 km (4350 milhas); nessa taxa, se tomariam aproximadamente 30 s para transmitir todo o catálogo da iTunes de Nova Iorque para Londres. Além disso, uma única fibra é capaz de transmitir 250 milhões de conversas telefônicas a cada segundo. Seriam necessários 30.000 kg (30 toneladas) de cobre para transmitir a mesma quantidade de informação ao longo de uma milha (1,6 km) que apenas 0,1 kg (1/4 lb_m) de uma fibra óptica.

O presente tratamento se concentrará nas características das fibras ópticas; entretanto, em primeiro lugar, é importante discutir sucintamente os componentes e a operação do sistema de transmissão. Um diagrama esquemático mostrando esses componentes está apresentado na Figura 21.18. A informação (por exemplo, uma conversação telefônica) em formato eletrônico deve primeiro ser digitalizada em bits, isto é, em 1's e 0's; isso é realizado no codificador. Em seguida, é necessário converter esse sinal elétrico em um sinal óptico (fotônico), o que ocorre no conversor elétrico-óptico

Figura 21.18
Diagrama esquemático mostrando os componentes de um sistema de comunicações por fibra óptica.



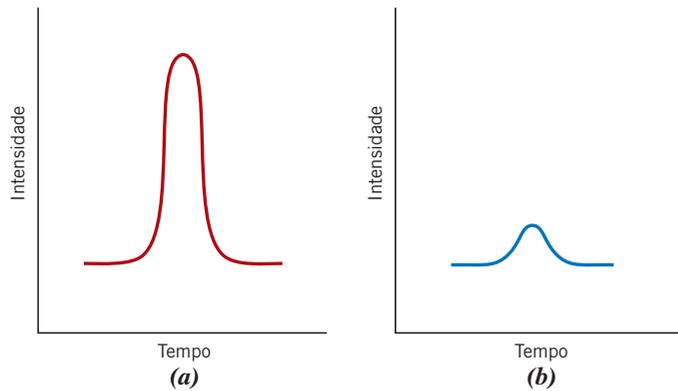


Figura 21.19 Esquema de codificação digital para comunicações ópticas.
 (a) Um pulso de fótons de alta potência corresponde a um “1” no formato binário.
 (b) Um pulso de fótons de baixa potência representa um “0”.

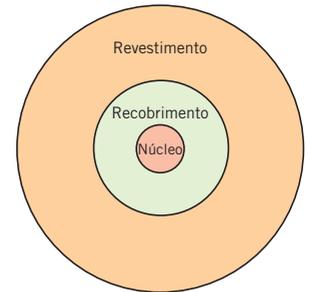


Figura 21.20 Seção transversal esquemática de uma fibra óptica.

(Figura 21.18). Esse conversor consiste normalmente em um *laser* semiconductor, como descrito na seção anterior, que emite luz monocromática e coerente. O comprimento de onda fica normalmente entre 0,78 e 1,6 μm , que está na região infravermelha do espectro eletromagnético; as perdas por absorção são pequenas nessa faixa de comprimentos de onda. A saída desse conversor *laser* se dá na forma de pulsos de luz; um binário 1 é representado por um pulso de alta potência (Figura 21.19a), enquanto um 0 corresponde a um pulso de baixa potência [ou à ausência de um pulso (Figura 21.19b)]. Esses sinais fotônicos em pulso são então alimentados e conduzidos através do cabo de fibra óptica (algumas vezes chamado de *guia de ondas*) até a extremidade receptora. Em transmissões de longa distância, podem ser necessários *repetidores*; esses dispositivos amplificam e regeneram o sinal. Finalmente, na extremidade receptora, o sinal fotônico é reconvertido em um sinal eletrônico e é então decodificado (“desdigitalizado”).

O coração desse sistema de comunicações é a fibra óptica. Ela deve guiar esses pulsos de luz ao longo de grandes distâncias sem perda significativa na potência do sinal (isto é, atenuação) e sem distorção do pulso. Os componentes da fibra são o núcleo, o recobrimento e o revestimento; esses componentes estão representados no perfil da seção transversal mostrado na Figura 21.20. O sinal passa através do núcleo, enquanto o recobrimento que o envolve restringe a trajetória dos raios de luz no interior do núcleo; o revestimento externo protege o núcleo e o recobrimento contra danos que possam resultar da abrasão e de pressões externas.

Vidro de sílica de alta pureza é usado como o material da fibra; os diâmetros das fibras variam; em geral, entre aproximadamente 5 e 100 μm . As fibras são relativamente isentas de defeitos e, dessa forma, são bastante resistentes; durante a produção, as fibras contínuas são testadas para assegurar que elas atendem a padrões mínimos de resistência.

A contenção da luz no interior do núcleo da fibra é possível por causa da reflexão interna total; ou seja, qualquer raio de luz que se desloque em um ângulo oblíquo ao eixo da fibra é refletido de volta ao interior do núcleo. A reflexão interna é obtida variando-se o índice de refração dos vidros do núcleo e do recobrimento. Nesse sentido, são empregados dois tipos de projeto. Em um desses tipos (denominado índice em degrau [*step-index*]), o índice de refração do recobrimento é ligeiramente menor que o do núcleo. O perfil do índice e o modo como ocorre a reflexão interna estão mostrados nas Figuras 21.21b e 21.21d. Nesse projeto, o pulso de saída é mais largo que o pulso de entrada (Figuras 21.21c e 21.21e) — um fenômeno indesejável, uma vez que isso limita a taxa de transmissão. O alargamento do pulso resulta do fato de que, embora os vários raios de luz sejam injetados aproximadamente no mesmo instante, eles chegam ao ponto de saída em tempos diferentes, já que percorrem trajetórias diferentes e, dessa forma, têm comprimentos de percurso diferentes.

O alargamento dos pulsos é evitado, em grande parte, pela utilização do outro tipo de projeto, ou do índice variável (*graded-index*). Nesse caso, impurezas, tais como o óxido de boro (B_2O_3) ou o dióxido de germânio (GeO_2), são adicionadas ao vidro de sílica de modo que o índice de refração passa a variar parabolicamente ao longo da seção transversal (Figura 21.22b). Dessa forma, a velocidade da luz no interior do núcleo varia em função da posição radial, sendo maior na periferia do que no centro. Consequentemente, os raios de luz que percorrem trajetórias mais longas através da periferia exterior do núcleo deslocam-se mais rapidamente nesse material com menor índice de

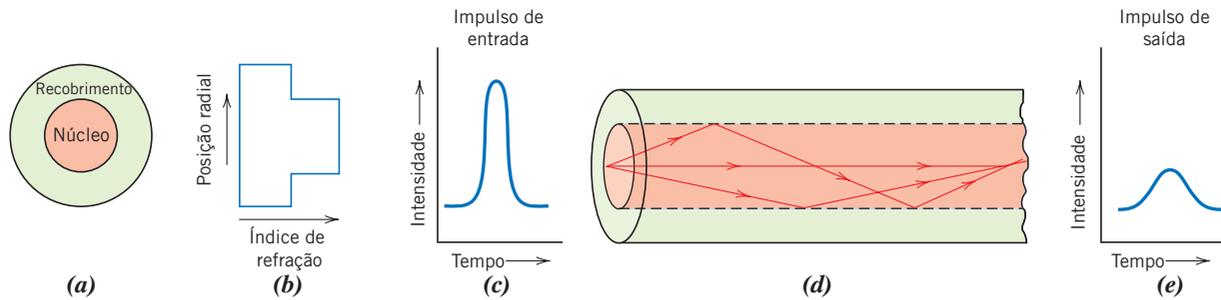


Figura 21.21 Projeto de fibra óptica com índice em degrau. (a) Seção transversal da fibra. (b) Perfil radial do índice de refração da fibra. (c) Pulso de luz na entrada. (d) Reflexão interna dos raios de luz. (e) Pulso de luz na saída. (Adaptada de S. R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, Nº 4, p. 34, 1987.)

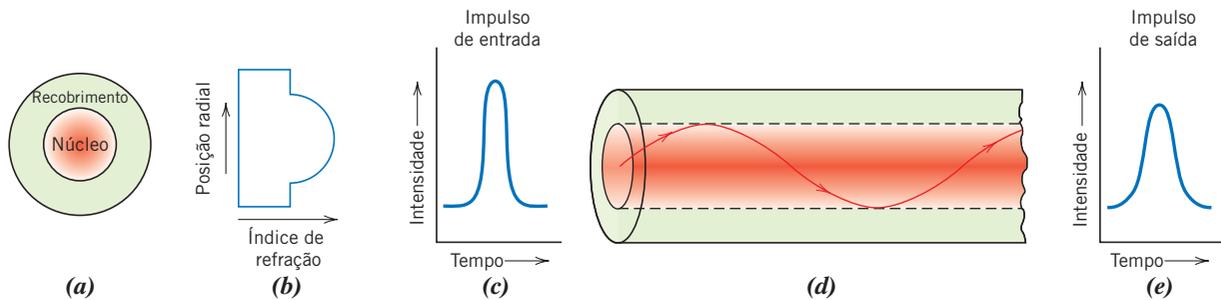


Figura 21.22 Projeto de fibra óptica com índice variável. (a) Seção transversal da fibra. (b) Perfil radial do índice de refração da fibra. (c) Pulso de luz na entrada. (d) Reflexão interna de um raio de luz. (e) Pulso de luz na saída. (Adaptada de S. R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, Nº 4, p. 34, 1987.)

refração e chegam ao ponto de saída aproximadamente ao mesmo tempo que os raios não desviados que passam através da fração central do núcleo.

Fibras excepcionalmente puras e de alta qualidade são fabricadas empregando técnicas de processamento avançadas e sofisticadas, as quais não serão discutidas neste texto. As impurezas e outros defeitos que absorvem, dispersam e, dessa maneira, atenuam o feixe de luz, devem ser eliminados. A presença de cobre, ferro e vanádio é especialmente prejudicial; suas concentrações são reduzidas até a ordem de algumas partes por bilhão. Da mesma forma, os teores de água e de contaminantes à base de hidroxilas são extremamente baixos. A uniformidade das dimensões da seção transversal da fibra e o grau de circularidade do núcleo são críticos; são possíveis tolerâncias desses parâmetros da ordem de $1\ \mu\text{m}$ ao longo de $1\ \text{km}$ ($0,6\ \text{mi}$) de comprimento da fibra. Além disso, bolhas dentro do vidro e defeitos superficiais devem ser virtualmente eliminados. A atenuação da luz nesse vidro deve ser imperceptivelmente pequena. Por exemplo, a perda de potência através de uma espessura de $16\ \text{km}$ ($10\ \text{mi}$) do vidro da fibra óptica é equivalente à perda de potência através de uma espessura de $25\ \text{mm}$ ($1\ \text{in}$) de um vidro de janelas comum!

RESUMO

Radiação Eletromagnética

- O comportamento óptico de um material sólido é uma função das suas interações com a radiação eletromagnética que possui comprimentos de onda na região visível do espectro (aproximadamente $0,4$ a $0,7\ \mu\text{m}$).
- De uma perspectiva quântico-mecânica, a radiação eletromagnética pode ser considerada composta por fótons — grupos ou pacotes de energia que estão *quantizados*, ou seja, eles só podem apresentar valores de energia específicos.
- A energia do fóton é igual ao produto entre a constante de Planck e a frequência da radiação (Equação 21.3).

Interações da Luz com os Sólidos

- Os possíveis fenômenos interativos que podem ocorrer quando a radiação luminosa passa de um meio para outro são refração, reflexão, absorção e transmissão.
- Em relação ao grau de transmissividade da luz, os materiais são classificados conforme a seguir:
 - Transparente* — a luz é transmitida através do material com muito pouca absorção e reflexão.
 - Translúcido* — a luz é transmitida de maneira difusa; existe algum espalhamento no interior do material.
 - Opaco* — virtualmente, toda a luz é espalhada ou refletida, de forma que nenhuma parcela é transmitida através do material.

Interações Atômicas e Eletrônicas

- Uma interação possível entre a radiação eletromagnética e a matéria é a polarização eletrônica — o componente de campo elétrico de uma onda de luz induz uma mudança na nuvem eletrônica ao redor de um átomo em relação ao seu núcleo (Figura 18.32a).
- Duas consequências da polarização eletrônica são a absorção e a refração da luz.
- A radiação eletromagnética pode ser absorvida pela excitação de elétrons de um estado de energia para outro de maior energia (Figura 21.3).

Propriedades Ópticas dos Metais

- Os metais são opacos como resultado da absorção e, então, reemissão da radiação luminosa por uma fina camada superficial exterior.
- A absorção ocorre pela excitação dos elétrons de estados de energia ocupados para estados não ocupados acima do nível da energia de Fermi (Figura 21.4a). A reemissão ocorre por transições de decaimento dos elétrons na direção inversa (Figura 21.4b).
- A cor percebida de um metal é determinada pela composição espectral da luz refletida.

Refração

- A radiação luminosa sofre refração nos materiais transparentes; ou seja, a sua velocidade é retardada e o feixe de luz é desviado na interface.
- O fenômeno da refração é consequência da polarização eletrônica dos átomos ou íons. Quanto maior um átomo ou íon, maior o índice de refração.

Reflexão

- Quando a luz passa de um meio transparente para outro com um índice de refração diferente, parte da luz é refletida na interface.
- O grau de refletância depende dos índices de refração de ambos os meios, assim como do ângulo de incidência. Para uma incidência normal, a refletividade pode ser calculada usando a Equação 21.12.

Absorção

- Os materiais não metálicos puros são intrinsecamente transparentes ou opacos.
 - A opacidade resulta nos materiais com espaçamentos relativamente estreitos entre bandas ($E_e < 1,8$ eV), como consequência de uma absorção em que a energia de um fóton é suficiente para promover transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (Figura 21.5).
 - Os não metais transparentes apresentam espaçamento entre bandas maior que 3,1 eV.
 - Para os materiais não metálicos que possuem espaçamento entre bandas entre 1,8 e 3,1 eV, apenas uma parcela do espectro visível é absorvida; esses materiais apresentam coloração.
- Ocorre alguma absorção da luz, mesmo nos materiais transparentes, como consequência da polarização eletrônica.
- Nos materiais isolantes com largos espaçamentos entre bandas e que contêm impurezas, são possíveis processos de decaimento envolvendo a excitação de elétrons para estados dentro do espaçamento entre bandas, com a emissão de fótons com energias menores que a energia do espaçamento entre bandas (Figura 21.6).

Cor

- Os materiais transparentes apresentam cor em consequência da absorção seletiva de faixas específicas de comprimentos de onda (geralmente pela excitação de elétrons).
- A cor percebida é um resultado da distribuição de faixas de comprimentos de onda no feixe transmitido.

Opacidade e Translucidez em Isolantes

- Os materiais normalmente transparentes podem tornar-se translúcidos ou até mesmo opacos se o feixe de luz incidente sofrer reflexão e/ou refração em seu interior.
- A translucidez e a opacidade, como resultado do espalhamento interno, podem ocorrer da seguinte maneira:
 - (1) em materiais policristalinos com índice de refração anisotrópico
 - (2) em materiais bifásicos
 - (3) em materiais que contêm pequenos poros
 - (4) em polímeros altamente cristalinos

Luminescência

- Na luminescência, a energia é absorvida em consequência de excitações dos elétrons, e é reemitida subsequentemente como luz visível.

Quando a luz é reemitida em menos de 1 s após a excitação, o fenômeno é denominado *fluorescência*.

Para tempos de reemissão mais longos, o termo *fosforescência* é empregado.

- *Eletroluminescência* é o fenômeno pelo qual a luz é emitida como resultado de eventos de recombinação elétron-buraco que são induzidos em um diodo com fluxo para a frente (Figura 21.11).
- O dispositivo que apresenta eletroluminescência é o diodo emissor de luz (LED).

Fotocondutividade

- *Fotocondutividade* é o fenômeno no qual a condutividade elétrica de alguns semicondutores pode ser melhorada por transições eletrônicas fotoinduzidas, nas quais são gerados elétrons livres e buracos adicionais.

Lasers

- Feixes de luz coerentes e de alta intensidade são produzidos nos *lasers* por transições eletrônicas estimuladas.
- Em um *laser* de rubi, um feixe é gerado por elétrons que decaem retornando a seus estados fundamentais de Cr^{3+} a partir de estados excitados metaestáveis.
- O feixe de um *laser* semiconductor resulta da recombinação de elétrons excitados na banda de condução com buracos na banda de valência.

Fibras Ópticas em Comunicações

- O emprego da tecnologia de fibra óptica em nossas telecomunicações modernas proporciona uma transmissão de informações livre de interferências, rápida e intensa.
- Uma fibra óptica é composta pelos seguintes elementos:

Um núcleo através do qual os pulsos de luz se propagam

O recobrimento, que proporciona uma reflexão interna total e a contenção do feixe de luz no interior do núcleo

O revestimento, que protege o núcleo e o recobrimento contra danos.

Resumo das Equações

Número da Equação	Equação	Resolvendo para	Número da Página
21.1	$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$	A velocidade da luz no vácuo	774
21.2	$c = \lambda \nu$	Velocidade da radiação eletromagnética	774
21.3	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	Energia de um fóton de radiação eletromagnética	775
21.6	$\Delta E = h\nu$	Energia absorvida ou emitida durante uma transição eletrônica	776
21.8	$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$	Velocidade da luz em um meio	778
21.9	$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$	Índice de refração	778
21.12	$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$	Refletividade na interface entre dois meios para uma incidência normal	779
21.18	$I_T' = I_0 e^{-\beta x}$	Intensidade da radiação transmitida (perdas por reflexão não são consideradas)	782
21.19	$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\beta l}$	Intensidade da radiação transmitida (as perdas por reflexão são consideradas)	783

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado
h	Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
I_0	Intensidade da radiação incidente
I'_0	Intensidade da radiação incidente não refletida
l	Espessura de um meio transparente
n_1, n_2	Índices de refração para os meios 1 e 2
v	Velocidade da luz em um meio
x	Distância que a luz percorre em um meio transparente
β	Coefficiente de absorção
ϵ	Permissividade elétrica de um material
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)
ϵ_r	Constante dielétrica
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
μ	Permeabilidade magnética de um material
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo ($1,257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$)
μ_r	Permeabilidade magnética relativa
ν	Frequência da radiação eletromagnética

Termos e Conceitos Importantes

absorção	estado fundamental	luminescência
constante de Planck	fluorescência	opaco
cor	fosforescência	reflexão
diodo emissor de luz (LED — <i>Light-Emitting Diode</i>)	fotocondutividade	refração
eletroluminescência	fóton	translúcido
estado excitado	índice de refração	transmissão
	<i>laser</i>	transparente

REFERÊNCIAS

- Fox, M., *Optical Properties of Solids*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- Gupta, M. C., and J. Ballato, *The Handbook of Photonics*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- Hecht, J., *Understanding Lasers: An Entry-Level Guide*, 3rd edition, Wiley-IEEE Press, Hoboken/Piscataway, NJ, 2008.
- Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976, Chapter 13.
- Rogers, A., *Essentials of Photonics*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- Saleh, B. E. A., and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2nd Edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
- Svelto, O., *Principles of Lasers*, 5th edition, Springer, New York, 2010.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Radiação Eletromagnética

21.1 A luz visível com comprimento de onda de $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ apresenta aparência verde. Calcule a frequência e a energia de um fóton dessa luz.

Interações da Luz com os Sólidos

21.2 Faça uma distinção entre os materiais opacos, translúcidos e transparentes em termos das suas aparências e da transmitância da luz.

Interações Atômicas e Eletrônicas

- 21.3 (a)** Descreva sucintamente o fenômeno da polarização eletrônica pela radiação eletromagnética.
(b) Cite duas consequências da polarização eletrônica nos materiais transparentes.

Propriedades Ópticas dos Metais

- 21.4** Explique sucintamente por que os metais são opacos às radiações eletromagnéticas que apresentam energias do fóton na região visível do espectro.

Refração

- 21.5** Como o tamanho dos íons componentes afeta a extensão da polarização eletrônica nos materiais iônicos?
21.6 Um material pode ter um índice de refração menor do que a unidade? Por que sim, ou por que não?
21.7 Calcule a velocidade da luz no diamante, o qual possui uma constante dielétrica ϵ_r de 5,5 (em frequências na faixa da luz visível) e uma suscetibilidade magnética de $-2,17 \times 10^{-5}$.
21.8 Os índices de refração da sílica fundida e poliestireno no espectro visível são de 1,458 e 1,60, respectivamente. Considerando os dados na Tabela 18.5, determine a fração da constante dielétrica relativa devida à polarização eletrônica a 60 Hz para cada um desses materiais. Despreze qualquer efeito da polarização de orientação.
21.9 Considerando os dados na Tabela 21.1, estime as constantes dielétricas para o vidro de sílica (sílica fundida), vidro sodo-cálcico, politetrafluoretileno, polietileno e poliestireno, e compare esses valores com os valores citados na tabela abaixo. Explique sucintamente quaisquer discrepâncias.

Material	Constante Dielétrica (1 MHz)
Vidro de sílica	3,8
Vidro sodo-cálcico	6,9
Politetrafluoretileno	2,1
Polietileno	2,3
Poliestireno	2,6

- 21.10** Descreva sucintamente o fenômeno da dispersão em um meio transparente.

Reflexão

- 21.11** Deseja-se que a refletividade da luz ao incidir em uma direção normal à superfície de um meio transparente seja menor que 5,0%. Quais, entre os seguintes materiais mencionados na Tabela 21.1, são possíveis candidatos: vidro sodo-cálcico, vidro Pyrex, periclásio, espinélio, poliestireno e polipropileno? Justifique sua(s) escolha(s).
21.12 Explique sucintamente como as perdas por reflexão nos materiais transparentes são minimizadas por revestimentos superficiais finos.
21.13 O índice de refração do quartzo é anisotrópico. Suponha que a luz visível esteja passando de um grão para outro com diferente orientação cristalográfica e com

uma incidência normal ao contorno do grão. Calcule a refletividade no contorno, se os índices de refração para os dois grãos são de 1,544 e 1,553 na direção da propagação da luz.

Absorção

- 21.14** O seleneto de zinco possui um espaçamento entre bandas de 2,58 eV. Em qual faixa de comprimentos de onda da luz visível esse material é transparente?
21.15 Explique sucintamente por que a magnitude do coeficiente de absorção (β na Equação 21.18) depende do comprimento de onda da radiação.
21.16 A fração da radiação não refletida que é transmitida através de uma espessura de 5 mm de um material transparente é de 0,95. Se a espessura for aumentada para 12 mm, qual fração da luz será transmitida?

Transmissão

- 21.17** Desenvolva a Equação 21.19, partindo de outras expressões dadas neste capítulo.
21.18 A transmissividade T de um material transparente com 15 mm de espessura à luz com incidência normal é de 0,80. Se o índice de refração desse material é de 1,5, calcule a espessura de material que produzirá uma transmissividade de 0,70. Todas as perdas por reflexão devem ser levadas em consideração.

Cor

- 21.19** Explique sucintamente o que determina a cor característica **(a)** de um metal e **(b)** de um não metal transparente.
21.20 Explique sucintamente por que alguns materiais transparentes são coloridos enquanto outros são incolores.

Opacidade e Translucidez em Isolantes

- 21.21** Descreva sucintamente os três mecanismos de absorção nos materiais não metálicos.
21.22 Explique sucintamente por que os polímeros amorfos são transparentes, enquanto os polímeros predominantemente cristalinos são opacos ou, na melhor das hipóteses, translúcidos.

Luminescência**Fotocondutividade****Lasers**

- 21.23 (a)** Descreva sucintamente, com suas próprias palavras, o fenômeno da *luminescência*.
(b) Qual é a diferença entre *fluorescência* e *fosforescência*?
21.24 Descreva sucintamente, com suas próprias palavras, o fenômeno da *fotocondutividade*.
21.25 Explique sucintamente a operação de um fotômetro fotográfico.
21.26 Descreva, com suas próprias palavras, como opera um *laser* de rubi.
21.27 Calcule a diferença de energia entre os estados eletrônicos metaestável e fundamental para o *laser* de rubi.

Fibras Ópticas em Comunicações

21.28 No final da Seção 21.14 foi observado que a intensidade da luz absorvida ao passar através de um comprimento de 16 km de uma fibra óptica de vidro é equivalente à intensidade da luz absorvida por uma janela de vidro comum com 25 mm de espessura. Calcule o coeficiente de absorção β da fibra óptica de vidro se o valor de β para o vidro da janela é de 10^{-4} mm^{-1} .

PROBLEMA DE PROJETO*Interações Atômicas e Eletrônicas*

21.P1 O arseneto de gálio (GaAs) e o fosfeto de gálio (GaP) são compostos semicondutores com energias do espaçamento entre bandas à temperatura ambiente de 1,42 eV e 2,26 eV, respectivamente, e que formam soluções sólidas em todas as proporções. O espaçamento entre bandas da liga aumenta aproximadamente de forma linear com as adições de GaP (em %mol). As ligas desses dois materiais são usadas em diodos emissores de luz (LED) nos quais a luz é gerada pelas transições ele-

trônicas da banda de condução para a banda de valência. Determine a composição de uma liga GaAs-GaP que emitirá uma luz de cor vermelha com um comprimento de onda de $0,68 \mu\text{m}$.

PERGUNTAS E PROBLEMAS SOBRE FUNDAMENTOS DA ENGENHARIA

21.1FE Qual é a energia (em eV) de um fóton de luz que possui um comprimento de onda de $3,9 \times 10^{-7} \text{ m}$?

- (A) 1,61 eV
- (B) 3,18 eV
- (C) 31,8 eV
- (D) 9,44 eV

21.2FE Um polímero completamente amorfo e não poroso será:

- (A) Transparente
- (B) Translúcido
- (C) Opaco
- (D) Ferromagnético

Capítulo 22 Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia de Materiais

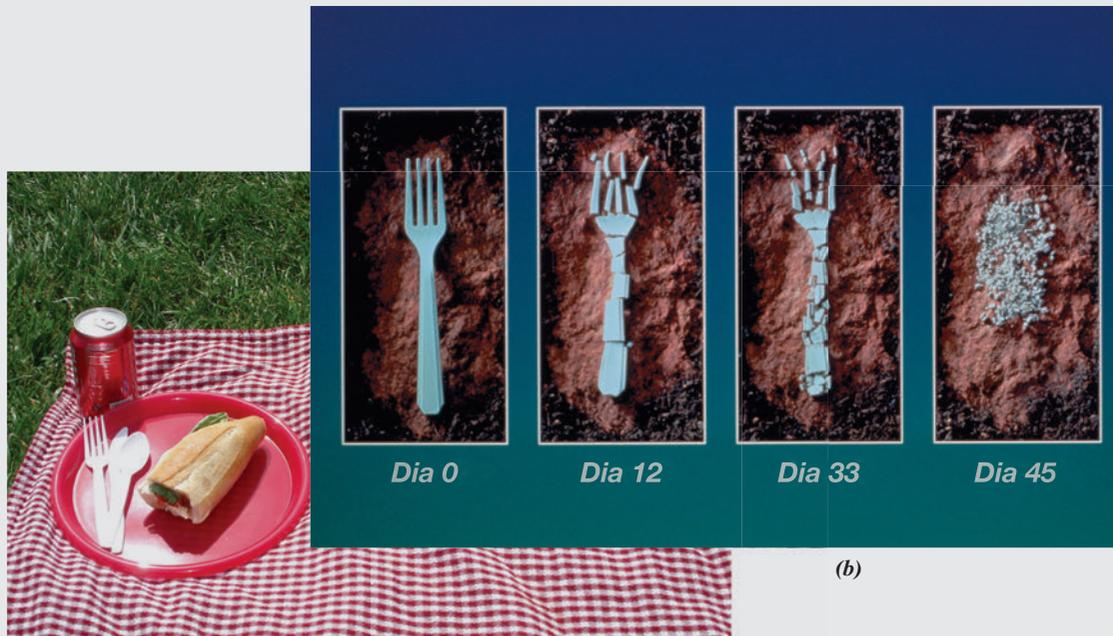
(a) Latas de bebidas feitas de uma liga de alumínio (à esquerda) e em aço (à direita). A lata de bebidas feita em aço sofreu corrosão significativa e, portanto, é biodegradável e não reciclável. De maneira contrária, a lata de alumínio não é biodegradável e é reciclável, uma vez que apresentou muito pouca corrosão.



© William D. Callister, Jr.

(a)

(b) Um garfo feito a partir do polímero biodegradável poli (L-ácido lático) em vários estágios de degradação. Como observado, o processo completo de degradação levou aproximadamente 45 dias.



Cortesia de Jennifer Welter

© Roger Ressmeyer/Corbis

(b)

(c)

(c) Itens comuns de piquenique, alguns dos quais são recicláveis e/ou possivelmente biodegradáveis (um deles é comestível).

POR QUE ESTUDAR *Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia de Materiais?*

É essencial que o engenheiro conheça e compreenda as questões econômicas simplesmente porque a empresa ou instituição para a qual ele trabalha deve apurar lucros com os produtos que fabrica. As decisões tomadas na engenharia dos materiais têm consequências econômicas em relação tanto aos custos dos materiais quanto aos custos de produção.

Uma consciência das questões ambientais e sociais é importante para o engenheiro, uma vez que as demandas em relação aos recursos naturais do planeta estão aumentando a cada

dia. Além disso, os níveis de poluição estão cada vez maiores. As decisões tomadas na engenharia dos materiais têm impactos sobre o consumo de matérias-primas e de energia, sobre a contaminação da nossa água e atmosfera, sobre a saúde humana, a mudança global do clima e a capacidade de o consumidor reciclar ou descartar os produtos consumidos. A qualidade de vida para a geração atual e as gerações futuras dependerá, em certo grau, de como essas questões serão abordadas pela comunidade mundial de engenharia.

Objetivos do Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de fazer o seguinte:

1. Listar e discutir, de forma sucinta, três fatores sobre os quais um engenheiro tem controle e que afetam o custo de um produto.
2. Fazer um diagrama do ciclo total dos materiais e discutir sucintamente as questões relevantes que dizem respeito a cada estágio desse ciclo.
3. Listar as duas entradas e as cinco saídas para o esquema de análise/avaliação do ciclo de vida.
4. Citar questões relevantes para a filosofia de “projeto verde” no projeto de um produto.
5. Discutir as questões de reciclagem/descarte em relação a (a) metais, (b) vidros, (c) polímeros e borrachas e (d) materiais compósitos.

22.1 INTRODUÇÃO

Em capítulos anteriores, tratamos uma variedade de questões relacionadas com a ciência e a engenharia de materiais com o objetivo de incluir critérios que pudessem ser empregados em um processo de seleção de materiais. Muitos desses critérios de seleção estão relacionados com as propriedades dos materiais ou com uma combinação de propriedades — mecânicas, elétricas, térmicas, de corrosão, e assim por diante; o desempenho de dado componente dependerá das propriedades do material a partir do qual ele foi fabricado. A capacidade de processamento ou a facilidade de fabricação de um componente também podem desempenhar papel importante no processo de seleção. Virtualmente, a totalidade deste livro, de uma maneira ou de outra, abordou essas questões relacionadas com as propriedades e a fabricação.

Na prática da engenharia, outros critérios importantes também devem ser considerados no desenvolvimento de um produto comercializável. Alguns desses critérios são de natureza econômica e, em certo grau, não estão relacionados com princípios científicos e a prática de engenharia, mas ainda assim são significativos para que um produto seja comercialmente competitivo. Outros critérios que devem ser abordados envolvem questões ambientais e sociais, tais como poluição, descarte, reciclagem, toxicidade e energia. Este último capítulo oferece uma visão geral e sucinta das considerações econômicas, ambientais e sociais que são importantes na prática da engenharia.

Considerações Econômicas

A prática da engenharia envolve o uso de princípios científicos para o projeto de componentes e de sistemas que tenham desempenho confiável e satisfatório. Outra força motriz crítica na prática da engenharia é devida aos fatores econômicos; colocado de forma simples, a empresa ou instituição deve apurar lucro dos produtos que fabrica e vende. O engenheiro pode projetar o componente perfeito; entretanto, uma vez fabricado, esse componente deve ser ofertado para venda a um preço que seja atrativo para o consumidor e que dê um lucro adequado para a empresa.

Além disso, no mundo de hoje e no mercado globalizado, os aspectos econômicos nem sempre significam apenas o custo final de um produto. Muitos países têm regulamentações específicas para os produtos químicos utilizados, para as emissões de CO₂ e os procedimentos para o descarte final do produto. As empresas devem considerar uma variedade desses fatores. Por exemplo, em alguns casos, a eliminação de produtos químicos tóxicos (que sejam regulados) em um produto resulta em um processo de fabricação mais barato.

Aqui será oferecida apenas uma visão geral e sucinta das considerações econômicas importantes, na medida em que elas se aplicam ao engenheiro de materiais. O aluno poderá consultar as referências listadas no final deste capítulo, as quais abordam em detalhes os aspectos da engenharia econômica.

O engenheiro de materiais tem o controle sobre três fatores que afetam o custo de um produto: (1) o projeto do componente, (2) o material (ou materiais) empregado(s), e (3) a(s) técnica(s) de fabricação utilizada(s). Esses fatores estão inter-relacionados no sentido de que o projeto do componente pode afetar qual material é utilizado, e tanto o projeto do componente quanto o material utilizado influenciarão a seleção da(s) técnica(s) de fabricação. As considerações econômicas para cada um desses fatores serão agora discutidas sucintamente.

22.2 PROJETO DO COMPONENTE

Uma parcela do custo de um componente está associada a seu projeto. Nesse contexto, o projeto do componente consiste na especificação de suas dimensões, forma e configuração, as quais afetarão o desempenho do componente quando em serviço. Por exemplo, se forças mecânicas estiverem presentes, então poderá ser necessária uma análise de tensões. Devem ser preparados desenhos detalhados do componente; para isso, normalmente são empregados computadores, com a utilização de programas desenvolvidos especificamente para essa finalidade.

Com frequência, um único componente é parte de um dispositivo ou sistema complexo, composto por grande número de componentes (por exemplo, o televisor, o automóvel, um reproduzidor/gravador de DVDs etc.). Dessa forma, o projeto deve levar em consideração a contribuição de cada componente para a operação eficiente do sistema como um todo.

O custo aproximado de um produto é determinado por esse projeto antecipado, mesmo antes de o produto ter sido fabricado. Assim, o emprego de um projeto criativo e a seleção dos materiais apropriados podem ter impacto significativo posteriormente.

O projeto de componentes é um processo altamente iterativo, que envolve muitos comprometer e trocas. O engenheiro deve ter em mente que o projeto ótimo de um componente pode não ser possível por causa de restrições impostas pelo sistema.

22.3 MATERIAIS

Em termos econômicos, queremos selecionar o material, ou os materiais, com a combinação (ou combinações) apropriada(s) de propriedades e que venha(m) trazer o máximo possível de economia. Isso inclui também uma consideração sobre sua disponibilidade. Uma vez que uma família de materiais que satisfaz às restrições do projeto tenha sido selecionada, podem ser feitas comparações entre os custos dos vários materiais possíveis com base no custo por peça. O preço do material é, em geral, cotado por unidade de massa. O volume da peça pode ser determinado a partir de suas dimensões e de sua geometria, e é então convertido em massa usando-se a massa específica do material. Além disso, durante a fabricação da peça existe, normalmente, uma perda inevitável de material, o que também deve ser levado em consideração nesses cálculos. Os preços atualizados para uma grande variedade de materiais utilizados em engenharia estão listados no Apêndice C.

22.4 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

Como dito anteriormente, a seleção do processo de fabricação será influenciada tanto pelo material selecionado quanto pelo projeto da peça. O processo de fabricação como um todo consiste normalmente em operações primárias e secundárias. As *operações primárias* são aquelas que convertem a matéria-prima em uma peça reconhecível (isto é, as operações de fundição, conformação plástica, compactação de pós, moldagem etc.), enquanto as *operações secundárias* são aquelas empregadas subsequentemente para produzir a peça acabada (isto é, as operações de tratamento térmico, soldagem, polimento, perfuração, pintura, decoração). As principais considerações sobre os custos para esses processos incluem os custos de capital com equipamentos, ferramentas, mão de obra, manutenção, o tempo em que as máquinas permanecem paradas, e perdas. Nessa análise de custos, a taxa de produção é uma consideração importante. Se essa peça específica for um componente de um sistema, então os custos de montagem também deverão ser contabilizados. Finalmente, existem custos associados a inspeção, embalagem e transporte do produto final.

Como informação adicional, também existem outros fatores que não estão relacionados diretamente com o projeto, o material ou a fabricação, mas que figuram no preço de venda de um produto. Esses fatores incluem os benefícios trabalhistas, a mão de obra de supervisão e gerência, pesquisa e desenvolvimento, propriedades e aluguéis, seguros, lucro, impostos, e assim por diante.

Considerações Ambientais e Sociais

Nossas tecnologias modernas e a fabricação dos produtos a elas associados causam diferentes impactos sobre nossas sociedades — alguns são positivos, outros são adversos. Além disso, esses impactos são de natureza econômica e ambiental, e de abrangência internacional, uma vez que (1) os recursos necessários para uma nova tecnologia vêm, com frequência, de muitos países diferentes; (2) a prosperidade econômica resultante do desenvolvimento tecnológico é de âmbito global; e (3) os impactos ambientais podem se estender além das fronteiras de um único país.

Os materiais desempenham, de fato, um papel crucial nesse esquema tecnologia-economia-meio ambiente. Um material utilizado em algum produto final e que é então descartado passa por vários estágios ou fases; esses estágios ou fases estão representados na Figura 22.1. É o que, algumas vezes, se denomina *ciclo total dos materiais*, ou simplesmente *ciclo dos materiais*, e representa o ciclo de vida de um material, “do berço ao túmulo”. Começando a partir da extremidade esquerda da Figura 22.1, as matérias-primas são extraídas de seus ambientes naturais no planeta por mineração, perfuração, cultivo, e assim por diante. Essas matérias-primas são então purificadas, refinadas e convertidas em formas brutas, tais como metais, cimentos, petróleo, borrachas e fibras. A síntese e o processamento adicionais resultam em produtos que são aquilo que pode ser denominado *materiais engenheirados*; alguns exemplos incluem as ligas metálicas, os pós-cerâmicos, vidros, polímeros, compósitos, semicondutores e elastômeros. Em seguida, esses materiais engenheirados são ainda conformados, tratados e montados em produtos, dispositivos e utensílios que estão prontos para o consumidor — isso constitui o estágio de “projeto, fabricação e montagem do produto” na Figura 22.1. O consumidor adquire esses produtos e os utiliza (o estágio das “aplicações”), até que se deteriorem ou se tornem obsoletos e sejam descartados. Nessa hora, os constituintes do produto podem tanto ser reciclados/reutilizados (situação em que retornam ao ciclo dos materiais) ou eliminados como rejeito, sendo normalmente incinerados ou descartados como resíduos sólidos em aterros municipais (o mais comum no Brasil) — e, portanto, retornam para a Terra e completam o ciclo dos materiais.

Estimou-se que, em todo o mundo, cerca de 15 bilhões de toneladas de matérias-primas são extraídas da terra a cada ano; algumas dessas matérias-primas são renováveis, enquanto outras não. Com o passar do tempo, está se tornando mais evidente que a Terra é virtualmente um sistema fechado em relação aos seus materiais constituintes, e que seus recursos são finitos. Além disso, à medida que nossas sociedades amadurecem e as populações crescem, os recursos disponíveis tornam-se mais escassos, e maior atenção deve ser dada a uma utilização mais efetiva desses recursos em relação ao ciclo dos materiais.

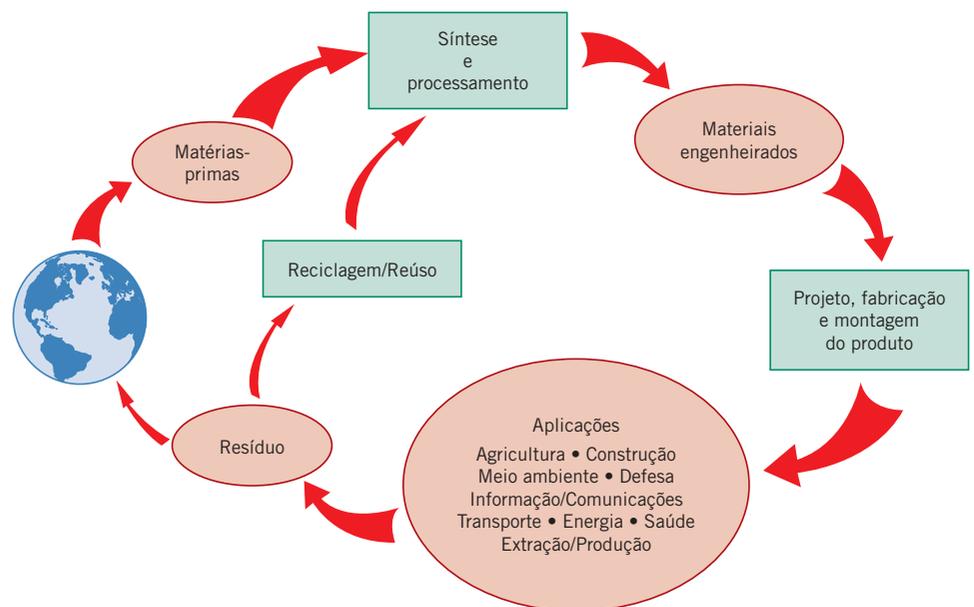


Figura 22.1 Representação esquemática do ciclo total dos materiais.

(Adaptado de M. Cohen, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 147, Nº 3, p. 70, 1995. Copyright © 1995 por ASM International. Reimpresso com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

Além disso, é necessário suprir energia a cada estágio do ciclo; nos Estados Unidos, estimou-se que aproximadamente metade da energia consumida pelas indústrias de manufatura seja gasta para produzir e fabricar materiais. A energia é um recurso que, em certo grau, possui um suprimento limitado, e medidas devem ser tomadas para conservá-la e utilizá-la de forma mais eficiente na produção, aplicação e descarte dos materiais.

Finalmente, existem interações e impactos sobre o meio ambiente natural durante todos os estágios do ciclo dos materiais. As condições da atmosfera terrestre, da água e do solo dependem, em grande parte, do cuidado com o qual percorremos o ciclo dos materiais. Alguns danos ecológicos e destruição da paisagem resultam inevitavelmente da extração das matérias-primas. Podem ser gerados poluentes que são liberados para o ar e para a água durante o estágio de síntese e processamento; além disso, quaisquer produtos químicos tóxicos que sejam produzidos precisam ser manejados ou descartados. O produto, dispositivo ou utensílio final deve ser projetado de forma que durante sua vida útil qualquer impacto sobre o meio ambiente seja mínimo; além disso, ao final de sua vida útil, deve ser feita uma previsão para a reciclagem dos materiais que o compõem ou, pelo menos, para o descarte desses materiais com um mínimo de impacto ecológico (isto é, o material deve ser biodegradável).

A reciclagem de produtos usados, em vez do seu descarte como resíduo, é um procedimento desejável por diversas razões. Em primeiro lugar, o uso de materiais reciclados reduz a necessidade de extração de matérias-primas do planeta e, dessa forma, há conservação de recursos naturais e eliminação de quaisquer impactos ecológicos associados à fase de extração. Em segundo lugar, as necessidades de energia para o refino e o processamento de materiais reciclados são, normalmente, menores que as dos seus equivalentes naturais; por exemplo, aproximadamente 28 vezes mais energia é necessária para refinar minérios naturais de alumínio do que para reciclar os resíduos de latas de bebidas de alumínio. Finalmente, não existe necessidade de descarte dos materiais reciclados.

Dessa forma, o ciclo dos materiais (Figura 22.1) é realmente um sistema que envolve interações e trocas entre materiais, energia e o meio ambiente. Além disso, os futuros engenheiros, em todo o mundo, devem compreender as inter-relações entre esses vários estágios, de modo a usar de maneira efetiva os recursos do planeta e minimizar os efeitos ecológicos adversos sobre nosso meio ambiente.

Em muitos países, os problemas e as questões ambientais estão sendo abordados pelo estabelecimento de normas impostas por agências governamentais de regulamentação (por exemplo, o uso de chumbo em componentes eletrônicos está sendo eliminado). Além disso, de uma perspectiva industrial, a proposição de soluções viáveis para questões ambientais existentes e potenciais torna-se uma incumbência dos engenheiros.

A correção de qualquer problema ambiental que esteja associado ao processo de fabricação tem influência sobre o preço final do produto. Um conceito errado, comum, é o de que um produto ou processo ambientalmente mais amigável será inerentemente mais caro que um ambientalmente não amigável. Os engenheiros que utilizam raciocínios “não usuais” podem gerar produtos/processos melhores e mais baratos. Outra consideração está relacionada com como se define o *custo*; nesse sentido, é essencial considerar a totalidade do ciclo de vida e todos os fatores relevantes (incluindo o descarte e as questões relacionadas com o impacto ambiental).

Um procedimento que está sendo implementado pela indústria para melhorar o desempenho de seus produtos em relação ao meio ambiente é denominado *análise/avaliação do ciclo de vida*. Nesse procedimento para o projeto de um produto, é considerada a avaliação ambiental do mesmo desde “o berço até o túmulo”, ou seja, desde a extração do material e a fabricação do produto até seu uso e, finalmente, sua reciclagem e descarte; algumas vezes, esse procedimento também é denominado *projeto verde*. Uma fase importante desse procedimento é a quantificação das várias entradas (isto é, materiais e energia) e saídas (isto é, rejeitos) para cada fase do ciclo de vida; isso está representado esquematicamente na Figura 22.2. Além disso, uma avaliação em relação aos impactos sobre o meio ambiente é conduzida, tanto a nível global quanto local, em termos dos efeitos sobre a ecologia, a saúde humana e as reservas de recursos.

Um dos termos do momento em relação aos aspectos ambientais, econômicos e sociais é *sustentabilidade*. Nesse contexto, sustentabilidade representa a habilidade de manter um estilo de vida aceitável na atualidade e durante um futuro indefinido ao mesmo tempo que se preserva o meio ambiente. Isso significa que, ao longo do tempo e conforme as populações crescem, os recursos do planeta devem ser usados em uma taxa tal que eles possam ser recuperados naturalmente e que os níveis de emissões de poluentes sejam mantidos sob condições aceitáveis. Para os engenheiros, o conceito de sustentabilidade se traduz em ser responsável pelo desenvolvimento de produtos sustentáveis. Um padrão aceito internacionalmente, a ISO 14001, foi estabelecido para auxiliar as organizações no cumprimento das leis e regulamentações aplicáveis e para abordar o equilíbrio delicado entre ser lucrativo e reduzir os impactos sobre o meio ambiente.¹

¹A *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização), também conhecida como *ISO*, é um organismo mundial composto por representantes de várias organizações nacionais de padronização que estabelece e dissemina padrões industriais e comerciais.

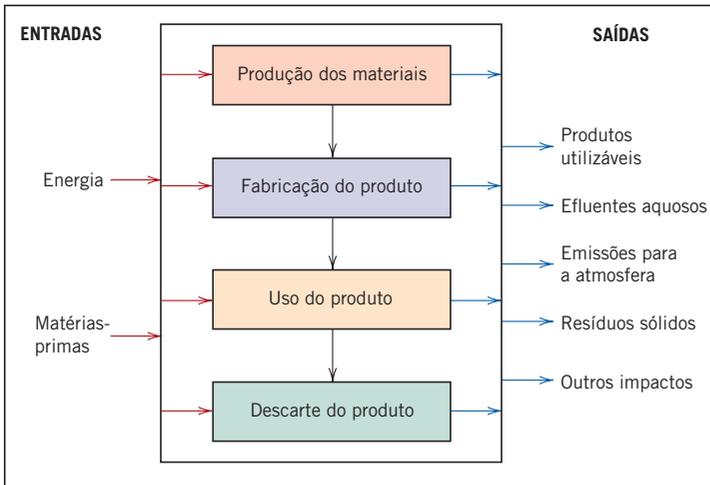


Figura 22.2 Representação esquemática do ciclo total dos materiais. (Adaptado de M. Cohen, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 147, Nº 3, p. 70, 1995. Copyright © 1995 por ASM International. Reimpresso com permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

22.5 QUESTÕES SOBRE RECICLAGEM NA CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

A reciclagem e o descarte são estágios importantes do ciclo dos materiais nos quais a ciência e a engenharia dos materiais desempenham um papel significativo. As questões de reciclabilidade e descarte são importantes quando novos materiais estão sendo projetados e sintetizados. Além disso, durante o processo de seleção de materiais, o descarte final dos materiais empregados deve ser um critério importante. Vamos concluir esta seção com uma discussão sucinta de várias dessas questões sobre reciclabilidade e descarte.

A partir de uma perspectiva ambiental, o material ideal deveria ser ou totalmente reciclável ou completamente biodegradável. *Reciclável* significa que um material, após completar seu ciclo de vida em um componente, poderia ser reprocessado, reentrar no ciclo dos materiais e ser reutilizado em outro componente — processo que poderia ser repetido um número indefinido de vezes. Por *completamente biodegradável* queremos dizer que, por meio de interações com o meio ambiente (produtos químicos naturais, microrganismos, oxigênio, calor, luz do Sol etc.), o material se deteriora e retorna virtualmente ao mesmo estado no qual existia antes de seu processamento inicial. Os materiais aplicados em engenharia exibem graus variáveis de reciclabilidade e biodegradabilidade.

Metais

A maioria das ligas metálicas (por exemplo, aquelas com Fe ou Cu), em maior ou em menor grau, sofre corrosão e também é biodegradável. Entretanto, alguns metais (por exemplo, Hg, Pb) são tóxicos e, quando colocados em aterros, podem representar um perigo à saúde. Também as ligas da maioria dos metais são recicláveis; por outro lado, a reciclagem de todas as ligas de todos os metais não é factível. Além disso, a qualidade das ligas recicladas tende a diminuir após cada ciclo.

Os projetos dos produtos devem permitir a desmontagem dos componentes, os quais são compostos por diferentes ligas. Outro problema relacionado com a reciclagem envolve a separação dos vários tipos de ligas (por exemplo, a separação das ligas de alumínio das ligas ferrosas) após a desmontagem e a trituração; nesse sentido, foram desenvolvidas algumas técnicas de separação bem engenhosas (por exemplo, as separações magnética e gravimétrica). A união de ligas diferentes leva a problemas de contaminação; por exemplo, se duas ligas semelhantes tiverem que ser unidas, é preferível uma soldagem em lugar da utilização de parafusos ou rebites. Os revestimentos (pinturas, camadas anodizadas, revestimentos metálicos de superfície etc.) também podem atuar como contaminantes, tornando o material não reciclável. Esses exemplos ilustram a razão pela qual é tão importante considerar a totalidade do ciclo de vida de um produto nos estágios iniciais de seu projeto.

As ligas de alumínio são muito resistentes à corrosão e, portanto, não são biodegradáveis. Felizmente, no entanto, elas podem ser recicladas; de fato, o alumínio é o metal não ferroso reciclável mais importante. Uma vez que o alumínio não é corroído com facilidade, ele pode ser totalmente recuperado. Menos energia é necessária para refinar o alumínio reciclado em comparação à energia necessária para sua produção primária. Além disso, um grande número de ligas comercialmente disponíveis

foram projetadas para acomodar a contaminação por impurezas. As principais fontes de alumínio reciclado são as latas de bebidas usadas e as sucatas de automóveis.

Vidros

O material cerâmico consumido pelo público em geral em maior quantidade é o vidro, na forma de recipientes. O vidro é um material relativamente inerte e, como tal, não se decompõe; dessa forma, ele não é biodegradável. Uma proporção significativa dos aterros municipais consiste em sucatas de vidros, e o mesmo ocorre com os resíduos de incineradores.

Além disso, não há estímulo econômico significativo para a reciclagem do vidro. Suas matérias-primas básicas (areia, soda cáustica e calcário) são baratas e amplamente disponíveis. Além disso, a sucata de vidro (também chamada *cacos de vidro*) deve ser classificada pela cor (por exemplo, transparente, âmbar e verde), pelo tipo (de chapas ou de recipientes) e pela composição (cal, chumbo e borossilicato [ou Pyrex]); esses procedimentos de classificação demandam tempo e são caros. Portanto, a sucata de vidro tem baixo valor de mercado, o que diminui sua reciclabilidade. As vantagens de utilizar o vidro reciclado incluem taxas de produção mais rápidas e maiores e uma redução na emissão de poluentes.

Polímeros e Borrachas

Uma das razões pelas quais os polímeros sintéticos (incluindo as borrachas) são tão populares como materiais de engenharia é sua inércia química e biológica. Pelo lado negativo, essa característica é realmente um problema quando se trata do descarte dos rejeitos. A maioria dos polímeros não é biodegradável e, assim, não se degrada nos aterros sanitários; as principais fontes de rejeitos são as embalagens, as sucatas de automóveis, os pneus de automóveis e os produtos domésticos duráveis. Polímeros biodegradáveis têm sido sintetizados, mas sua produção é relativamente cara (veja o destaque de Materiais de Importância a seguir). Por outro lado, uma vez que alguns polímeros são combustíveis e não emitem níveis apreciáveis de materiais tóxicos ou poluentes, eles podem ser descartados por incineração.

Os polímeros termoplásticos, especificamente o poli(etileno tereftalato), o polietileno e o polipropileno, são aqueles mais suscetíveis à recuperação e à reciclagem, uma vez que podem ser novamente conformados pelo seu aquecimento. A classificação por tipo e cor é necessária. Em alguns países, a classificação dos materiais de embalagens é facilitada pelo uso de um código de identificação numérico; por exemplo, o “1” representa o poli(etileno tereftalato) (PET). A Tabela 22.1 apresenta esses códigos numéricos de reciclagem e os respectivos materiais a eles associados. Também estão incluídas na tabela as aplicações para os materiais virgens e reciclados. A reciclagem dos polímeros é complicada pela presença de cargas (Seção 15.21) que foram adicionadas para modificar as propriedades originais. O polímero reciclado custa menos que o material original, e a qualidade e a aparência são, em geral, reduzidas após cada reciclagem. Aplicações típicas para os polímeros reciclados incluem solas de sapatos, cabos de ferramentas e produtos industriais, tais como engradados.

A reciclagem de resinas termofixas é muito mais difícil, uma vez que esses materiais não podem ser remoldados ou ter sua forma modificada com facilidade por causa das estruturas com ligações cruzadas ou em rede. Alguns termofixos são moídos e adicionados a materiais virgens a serem moldados, antes do seu processamento; como tais, eles são reciclados como cargas.

As borrachas apresentam alguns desafios para o descarte e reciclagem. Quando vulcanizadas, são materiais termofixos, o que torna difícil a reciclagem química. Além disso, elas também podem conter uma variedade de cargas. A principal fonte de sucatas de borrachas nos Estados Unidos vem dos pneus de automóveis descartados, que são altamente não biodegradáveis. Os restos de pneus foram utilizados como combustíveis para algumas aplicações industriais (por exemplo, em fábricas de cimento), porém produzem emissões sujas. Pneus de borracha reciclados que foram divididos e reformados são usados em diversas aplicações, tais como em cercas de proteção automotivas, para-lamas, capachos de portas e roletes de esteiras transportadoras; e, obviamente, os pneus usados também podem ser recauchutados. Além disso, os pneus de borracha podem ser moídos em pequenos pedaços, que são então recombinados em uma forma desejada com o auxílio de algum tipo de adesivo; o material resultante pode ser utilizado em diversas aplicações de pequena exigência, tais como capachos e brinquedos de borracha.

As alternativas de reciclagem mais viáveis para as borrachas tradicionais são os elastômeros termoplásticos (Seção 15.19). Sendo de natureza termoplástica, eles não estão ligados quimicamente com ligações cruzadas e, dessa forma, são reconfigurados com facilidade. Além disso, as necessidades de energia para a produção das borrachas termoplásticas são menores que as das borrachas termofixas, uma vez que a etapa de vulcanização não é necessária durante o processo de fabricação.

M A T E R I A I S D E I M P O R T Â N C I A

Polímeros/Plásticos Biodegradáveis e Biorrenováveis

A maioria dos polímeros fabricados atualmente é sintética e à base de petróleo. Esses materiais sintéticos (por exemplo, polietileno e poliestireno) são extremamente estáveis e resistentes à degradação, particularmente em ambientes úmidos. Nas décadas de 1970 e 1980, temia-se que o grande volume de resíduos poliméricos que estavam sendo gerados contribuiria para o enchimento de toda a capacidade dos aterros disponíveis. Dessa forma, a resistência à degradação dos polímeros foi vista como um problema, em vez de uma vantagem. A introdução de polímeros biodegradáveis foi vislumbrada como um meio para eliminar parte desses resíduos dispostos em aterros, e a resposta da indústria dos polímeros foi o início do desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

Os *polímeros biodegradáveis* são aqueles que se degradam naturalmente no meio ambiente, normalmente por ação microbiana. Em relação ao mecanismo de degradação, os micróbios rompem as ligações nas cadeias poliméricas, o que leva a uma diminuição do tamanho da molécula; essas moléculas menores podem então ser ingeridas por micróbios, em um processo semelhante à compostagem de plantas. Obviamente, os polímeros naturais, tais como a lã, a madeira e o algodão, são biodegradáveis, já que os micróbios podem prontamente digerir esses materiais.

A primeira geração desses materiais biodegradáveis foi baseada em polímeros comuns, tais como o polietileno. Eram adicionados compostos que faziam com que esses materiais se decomposessem pela luz solar (isto é, que fossem fotodegradáveis), oxidassem pela reação com o oxigênio do ar e/ou degradassem biologicamente. Infelizmente, essa primeira geração não atendeu às expectativas. Eles degradavam lentamente, se de todo o fizessem, e a redução antecipada nos resíduos destinados a aterros não foi conseguida. Essas decepções iniciais deram aos polímeros biodegradáveis uma má reputação, que impediu seu desenvolvimento. Como resposta, a indústria de polímeros instituiu padrões que medem com precisão a taxa de degradação, assim como caracterizam o modo de degradação. Esse desenvolvimento levou a um renovado interesse pelos polímeros biodegradáveis.

O desenvolvimento da geração atual de polímeros biodegradáveis está direcionado com frequência a aplicações específicas, que se aproveitam de seu curto tempo de vida. Por exemplo, filmes e sacos de lixo de jardim biodegradáveis podem ser usados para conter matéria compostável, o que elimina a necessidade de retirar o material dos sacos.

Outra aplicação importante dos polímeros biodegradáveis é como filmes de cobertura em agricultura (Figura 22.3). Nas regiões mais frias do mundo, a cobertura dos leitos de cultivo com filmes poliméricos pode estender a



Cortesia da Dubois Agrinovation

Figura 22.3 Filmes de cobertura plástica biodegradável colocados sobre plantações que estão sendo cultivadas.

temporada de cultura, aumentando os rendimentos das colheitas e, além disso, reduzindo custos. Os filmes poliméricos absorvem calor, elevam a temperatura do solo e aumentam a retenção de umidade. Tradicionalmente, filmes pretos de polietileno (não biodegradáveis) eram usados. No entanto, no final da temporada de crescimento, esses filmes tinham que ser recolhidos manualmente do campo e descartados, já que não se decompunham/biodegradavam. Mais recentemente, foram desenvolvidos polímeros biodegradáveis para serem empregados como filmes de cobertura. Após as safras serem colhidas, esses filmes são simplesmente arados, indo para o interior do solo e enriquecendo-o, conforme se decompõem.

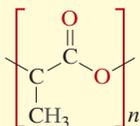
Existem outras oportunidades potenciais para esse grupo de materiais na indústria de lanchonetes (*fast-food*). Por exemplo, se todos os pratos, copos, embalagens, e assim por diante, forem feitos de materiais biodegradáveis, eles poderão ser misturados e triturados juntamente com os resíduos de alimentos e então compostados em operações de larga escala. Essas medidas não apenas reduziram a quantidade de materiais colocados em aterros, mas, se os polímeros fossem derivados de materiais renováveis, elas também resultariam em uma redução nas emissões de gases do efeito estufa.

Com o objetivo de reduzir nossa dependência em relação ao petróleo e também as emissões de gases do efeito estufa, tem havido um grande esforço para desenvolver polímeros biodegradáveis que também sejam biorrenováveis — baseados em materiais derivados de plantas (*biomassa*²).

²*Biomassa* refere-se a materiais biológicos, tais como caules, folhas e sementes de plantas, que podem ser usados como combustível ou como matéria-prima para a indústria.

Esses novos materiais devem ser competitivos, em termos de custo, com os polímeros existentes e devem ser capazes de passar por processamento por meio de técnicas convencionais (extrusão, moldagem por injeção etc.).

Ao longo dos últimos 30 anos, inúmeros polímeros biorrenováveis foram sintetizados com propriedades comparáveis às propriedades dos materiais derivados do petróleo; alguns são biodegradáveis, enquanto outros não. Talvez o mais conhecido entre esses polímeros bio-derivados seja o *poli(l-ácido láctico)* [abreviado como PLLA — *Poly(l-lactic acid)*], que possui a seguinte estrutura de unidade repetida:



Comercialmente, o PLLA é derivado do ácido láctico; no entanto, as matérias-primas para sua fabricação são produtos renováveis, ricos em amido, tais como milho, açúcar de beterraba e trigo. Mecanicamente, o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração do PLLA são comparáveis aos do poli(etileno tereftalato), e a copolimerização com outros polímeros biodegradáveis {por exemplo, poli(ácido glicólico) [PGA — *poly(glycolic acid)*]} promove alterações em suas propriedades que permitem o emprego de processos de fabricação convencionais, tais como a moldagem por injeção, extrusão, moldagem por sopro e conformação em fibras. Outras de suas propriedades tornam o PLLA desejável como um material para embalagens, especialmente para bebidas e produtos alimentícios — transparência, resistência ao ataque pela umidade e graxa, ausência de odor e características de impermeabilidade a odores. Além disso, o PLLA também é biorreabsorvível, significando que ele é assimilado (ou absorvido) em sistemas biológicos — por exemplo, o corpo humano. Dessa forma, o PLLA tem sido usado em diversas aplicações biomédicas, incluindo suturas reabsorvíveis, implantes e a liberação controlada de drogas.

O principal obstáculo ao amplo uso do PLLA e de outros polímeros biodegradáveis tem sido o alto custo, um problema comum associado à introdução de novos materiais. No entanto, o desenvolvimento de técnicas de síntese e de processamento mais eficientes e econômicas resultou em uma redução significativa no custo dessa classe de materiais, tornando-os mais competitivos em relação aos polímeros convencionais à base de petróleo.

Embora o PLLA seja biodegradável, ele somente se degradará sob circunstâncias cuidadosamente controladas — isto é, sob as temperaturas elevadas geradas em

instalações de compostagem comerciais. À temperatura ambiente e sob condições ambientes normais, ele é indefinidamente estável. Os produtos de sua degradação consistem em água, dióxido de carbono e matéria orgânica. Os estágios iniciais do processo de degradação, nos quais um polímero de alto peso molecular é quebrado em partes menores, não são realmente de “biodegradação”, conforme descrito anteriormente; em vez disso, envolvem uma clivagem hidrolítica da cadeia principal do polímero, havendo pouca ou nenhuma evidência de ação microbiana. No entanto, a degradação subsequente desses fragmentos de menor peso molecular é microbiana.

O poli(L-ácido láctico) (PLLA) também é reciclável — com o equipamento correto, ele pode ser convertido novamente ao monômero original e, então, resintetizado para formar PLLA.

Inúmeras outras características do PLLA o tornam um material especialmente atrativo, particularmente em aplicações têxteis. Por exemplo, ele pode ser fiado na forma de fibras com o emprego de processos convencionais de fiação do material fundido (Seção 15.24). Além disso, o PLLA possui excelente dobradura e retenção das dobraduras, é resistente à degradação quando exposto à luz ultravioleta (isto é, resiste ao desbotamento) e é relativamente resistente ao fogo. Outras aplicações potenciais para esse material incluem o mobiliário doméstico, como em cortinas, estofados e toldos, assim como em fraldas e limpadores industriais.



Cortesia da Nature Works LLC e International Paper, Inc.

Exemplos de aplicações para o poli(L-ácido láctico) biodegradável/biorrenovável: filmes, embalagens e tecidos.

Tabela 22.1 Códigos de Reciclagem, Usos para o Material Virgem e Produtos Recicladoss para Vários Polímeros Comerciais

<i>Código de Reciclagem</i>	<i>Nome do Polímero</i>	<i>Usos para o Material Virgem</i>	<i>Produtos Recicladoss</i>
	Poli(etileno tereftalato) (PET)	Recipientes poliméricos para bebidas, frascos para soluções bucais e dentais, e recipientes para molhos para saladas	Frascos para sabão líquido, correias, enchimento de fibras para casacos de inverno, pranchas de surfe, pincéis para pintura, revestimento exterior de bolas de tênis, garrafas de refrigerantes, filmes, caixas de ovos, esquis, carpetes, barcos
	Polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD)	Recipientes para leite, água e sucos, sacolas de supermercado, brinquedos, frascos para detergentes líquidos	Bases de garrafas de refrigerantes, vasos de flores, tubulações de drenagem e ralos, placas, assentos de estádios, latas de lixo, latas para reciclagem de lixo, cones para sinalização de trânsito, revestimentos de mochilas para tacos de golfe, frascos para detergentes, brinquedos
	Policloreto de vinila (PVC)	Embalagens transparentes para produtos alimentícios, frascos para xampus	Tapetes e capachos, tubulações, mangueiras, para-lamas
	Polietileno de baixa densidade (LDPE ou PEBD)	Sacos para pão, sacos para alimentos congelados, sacolas de supermercado	Sacos para latas de lixo, sacolas de supermercado, sacolas para usos diversos
	Polipropileno (PP)	Frascos de ketchup, recipientes para iogurte, frascos para margarinas, frascos para remédios, fibras de carpetes	Degraus para bocas de visita e portas de inspeção, latas de tinta, raspadores de gelo, bandejas de lanchonetes, rodas de cortadores de grama, peças para baterias de automóveis
	Poliestireno (PS)	Caixas de CDs, copos de café; facas, colheres e garfos; bandejas de lanchonetes, bandejas para carne em supermercados e recipientes para sanduíches em lanchonetes	Suportes para placas de automóveis, sistemas de drenagem para campos de golfe e tanques sépticos, acessórios de mesa para escritórios, arquivos de pastas suspensas, bandejas de alimentos, vasos de flores, latas de lixo

Fonte: Reproduzido com permissão de SPI: The Plastics Industry Trade Association.

Materiais Compósitos

Os compósitos são inerentemente difíceis de serem reciclados, pois são materiais multifásicos por natureza. As duas ou mais fases/materiais que constituem o compósito estão normalmente misturadas em uma escala muito fina, e a tentativa de separá-las complica o processo de reciclagem. Entretanto, foram desenvolvidas algumas técnicas, com grau de sucesso moderado, para a reciclagem de compósitos com matrizes poliméricas. As tecnologias de reciclagem diferem apenas ligeiramente para os materiais compósitos com matrizes termofixas e os com matrizes termoplásticas.

A primeira etapa da reciclagem, tanto de compósitos com matrizes termofixas quanto com matrizes termoplásticas, é a trituração/moagem, na qual os componentes são reduzidos em tamanho até partículas relativamente pequenas. Em alguns casos, essas partículas moídas são usadas como cargas que são misturadas com um polímero (e talvez outras cargas) antes da fabricação (geralmente usando algum tipo de técnica de moldagem) de produtos que contêm material reciclado. Outros processos de reciclagem permitem a separação dos materiais das fibras e/ou da matriz. Em algumas técnicas, a matriz é volatilizada; em outras, ela é recuperada como um monômero. As fibras recuperadas possuem comprimentos curtos, como resultado do processo de trituração/moagem. Além disso, as fibras apresentarão redução em sua resistência mecânica, cujo grau dependerá do processo de recuperação específico, assim como do tipo da fibra.

RESUMO

Considerações Econômicas

- Para minimizar os custos de um produto, os engenheiros de materiais devem levar em consideração o projeto do componente, os materiais usados e os processos de fabricação.
- Outros fatores econômicos significativos incluem os benefícios a trabalhadores, a mão de obra, os seguros e o lucro.

Considerações Ambientais e Sociais

- Os impactos ambientais e sociais do processo produtivo estão se tornando questões significativas na engenharia. Nesse sentido, o ciclo de vida de um material “do berço ao túmulo” é uma consideração importante.
- Esse ciclo dos materiais consiste nos estágios de extração, síntese/processamento, projeto/fabricação do produto, aplicação e descarte (Figura 22.1).
- A operação eficiente do ciclo dos materiais fica facilitada com o emprego de um inventário de entradas/saídas para a avaliação do ciclo de vida de um produto. Os materiais e a energia são os parâmetros de entrada, enquanto as saídas incluem os produtos usáveis, os efluentes aquosos, as emissões para a atmosfera e os resíduos sólidos (Figura 22.2).
- A Terra é um sistema fechado, no sentido de que seus recursos materiais são finitos; em certo grau, o mesmo pode ser dito a respeito dos recursos energéticos. As questões ambientais envolvem os danos ecológicos, a poluição e o descarte de rejeitos.
- A reciclagem de produtos usados e a implantação de um projeto verde reduzem alguns desses problemas ambientais.

Questões sobre Reciclagem na Ciência e Engenharia de Materiais

- As questões da reciclabilidade e do descarte são importantes no contexto da ciência e engenharia dos materiais. De maneira ideal, um material deveria ser, na melhor das hipóteses, reciclável, e, no mínimo, biodegradável ou descartável.
- Em relação à reciclabilidade/descarte dos vários tipos de materiais:
 - Entre as ligas metálicas, existem vários graus de reciclabilidade e biodegradabilidade (isto é, suscetibilidade à corrosão). Alguns metais são tóxicos e, portanto, não são descartáveis.
 - O vidro é a cerâmica comercial mais comum. Não é biodegradável; além disso, atualmente não há nenhum incentivo econômico para reciclar o vidro.
 - A maioria dos polímeros e borrachas não é biodegradável. Os polímeros termoplásticos são recicláveis, enquanto os materiais termofixos são, em sua maioria, não recicláveis.
 - Os materiais compósitos são muito difíceis de serem reciclados, pois são compostos por duas ou mais fases que estão normalmente misturadas em uma escala muito fina.

REFERÊNCIAS

Engenharia Econômica

- Newnan, D. G., T. G. Eschenbach, and J. P. Lavelle, *Engineering Economic Analysis*, 11th edition, Oxford University Press, New York, 2011.
- Park, C. S., *Fundamentals of Engineering Economics*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2012.
- White, J. A., K. E. Case, and D. B. Pratt, *Principles of Engineering Economics Analysis*, 6th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

Aspectos Sociais

- Cohen, M., “Societal Issues in Materials Science and Technology,” *Materials Research Society Bulletin*, September, 1994, pp. 3–8.

Aspectos Ambientais

- Ackerman, F., *Why Do We Recycle? Markets, Values, and Public Policy*, Island Press, Washington, DC, 1997.

- Ashby, M. F., *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann/Elsevier, Oxford, 2012.
- Azapagic, A., A. Emsley, and I. Hamerton, *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, Wiley, West Sussex, UK, 2003.
- McDonough, W., and M. Braungart, *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*, North Point Press, New York, 2002.
- Nemerow, N. L., F. J. Agardy, and J. A. Salvato (Editors), *Environmental Engineering*, 6th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2009. Três volumes.
- Porter, R. C., *The Economics of Waste*, Resources for the Future Press, Washington, DC, 2002.
- Young, G. C., *Municipal Solid Waste to Energy Conversion Processes: Economic, Technical and Renewable Comparisons*, Wiley, Hoboken, NJ, 2010.

PERGUNTAS DE PROJETO

22.P1 O vidro, o alumínio e vários materiais poliméricos são usados em recipientes (veja a fotografia na página inicial do Capítulo 1 e a fotografia que acompanha a seção Materiais de Importância deste capítulo). Faça uma lista das vantagens e das desvantagens de usar cada um desses três tipos de materiais; inclua fatores como o custo, a reciclabilidade e o consumo de energia para a produção do recipiente.

22.P2 Discuta por que é importante considerar a totalidade do ciclo de vida, em vez de apenas o primeiro estágio.

22.P3 Discuta como a engenharia de materiais pode desempenhar um papel importante no “projeto verde”?

22.P4 Sugira outras ações dos consumidores que podem contribuir para minimizar o impacto ambiental, além de simplesmente reciclar.

Apêndice A O Sistema Internacional de Unidades (SI)

As unidades no *Sistema Internacional de Unidades* se enquadram em duas classificações: básicas e derivadas. As unidades básicas são fundamentais e não podem ser reduzidas. A Tabela A.1 lista as unidades básicas de interesse para a disciplina da ciência e engenharia dos materiais.

As unidades derivadas são expressas em termos das unidades básicas, empregando sinais matemáticos para multiplicação e divisão. Por exemplo, a unidade SI para a massa específica é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3). Para algumas unidades derivadas, existem nomes e símbolos especiais; por exemplo, N é usado para representar o newton — a unidade de força — que equivale a $1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$. A Tabela A.2 lista algumas unidades derivadas importantes.

Algumas vezes é necessário, ou conveniente, empregar nomes e símbolos que são múltiplos ou submúltiplos decimais das unidades SI. Apenas um prefixo é usado quando se utiliza um múltiplo de uma unidade SI, o qual deve estar no numerador. Esses prefixos e seus respectivos símbolos aprovados estão listados na Tabela A.3. Os símbolos para todas as unidades usadas neste texto, no sistema SI ou em outro, estão listados no verso da capa.

Tabela A.1

As Unidades Básicas do Sistema SI

<i>Grandeza</i>	<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de substância	mol	mol

Tabela A.2Algumas Unidades
Derivadas do Sistema SI

<i>Grandeza</i>	<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Símbolo Especial</i>
Área	metro quadrado	m ²	—
Volume	metro cúbico	m ³	—
Velocidade	metro por segundo	m/s	—
Massa específica	quilograma por metro cúbico	kg/m ³	—
Concentração	mols por metro cúbico	mol/m ³	—
Força	newton	kg·m/s ²	N
Energia	joule	kg·m ² /s ² , N·m	J
Tensão	pascal	kg/m·s ² , N/m ²	Pa
Deformação	—	m/m	—
Potência, fluxo radiante	watt	kg·m ² /s ³ , J/s	W
Viscosidade	pascal-segundo	kg/m·s	Pa·s
Frequência (de um fenômeno periódico)	hertz	s ⁻¹	Hz
Carga elétrica	coulomb	A·s	C
Potencial elétrico	volt	kg·m ² /s ² ·C	V
Capacitância	farad	s ² ·C ² /kg·m ²	F
Resistência elétrica	ohm	kg·m ² /s·C ²	Ω
Fluxo magnético	weber	kg·m ² /s·C	Wb
Densidade do fluxo magnético	tesla	kg/s·C, Wb/m ²	(T) ^a

^aT é um símbolo especial aprovado para uso no sistema SI, mas não é usado neste livro; aqui, o nome *tesla* é usado em vez de símbolo.

Tabela A.3Prefixos Múltiplos
e Submúltiplos do
Sistema SI

<i>Fator pelo qual É Multiplicado</i>	<i>Prefixo</i>	<i>Símbolo</i>
10 ⁹	giga	G
10 ⁶	mega	M
10 ³	quilo	k
10 ⁻²	centi ^a	c
10 ⁻³	mili	m
10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁻⁹	nano	n
10 ⁻¹²	pico	p

^aEvitado quando possível.

Apêndice B Propriedades de Materiais de Engenharia Selecionados

B.1:	Massa Específica	813
B.2:	Módulo de Elasticidade	816
B.3:	Coefficiente de Poisson	819
B.4:	Resistência e Ductilidade	821
B.5:	Tenacidade à Fratura em Deformação Plana	825
B.6:	Coefficiente de Expansão Térmica Linear	826
B.7:	Condutividade Térmica	829
B.8:	Calor Específico	832
B.9:	Resistividade Elétrica	835
B.10:	Composição de Ligas Metálicas	837

Este apêndice representa uma compilação de propriedades importantes para cerca de 100 materiais de engenharia comuns. Cada tabela contém os valores para uma propriedade específica para esse conjunto de materiais selecionados; também está incluída uma lista da composição de várias ligas metálicas que são consideradas (Tabela B.10). Os dados estão apresentados de acordo com o tipo do material (metais e ligas metálicas; grafita, cerâmicas, e materiais semicondutores; polímeros; materiais fibrosos e compósitos). Em cada classificação os materiais estão listados em ordem alfabética.

Os dados estão expressos como faixas de valores ou como valores únicos, que são tipicamente medidos. Além disso, ocasionalmente, (*mín*) é associado a um valor, indicando que o valor citado é um valor mínimo.

Tabela B.1

Valores de Massa Específica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

<i>Material</i>	<i>Massa Específica</i>	
	<i>g/cm³</i>	<i>lb_m/in³</i>
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	7,85	0,283
Liga de aço 1020	7,85	0,283
Liga de aço 1040	7,85	0,283
Liga de aço 4140	7,85	0,283
Liga de aço 4340	7,85	0,283
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	8,00	0,289
Liga inoxidável 316	8,00	0,289
Liga inoxidável 405	7,80	0,282
Liga inoxidável 440A	7,80	0,282
Liga inoxidável 17-7PH	7,65	0,276

Tabela B.1
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Massa Específica</i>	
	<i>g/cm³</i>	<i>lb_m/in³</i>
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	7,30	0,264
• Classe G3000	7,30	0,264
• Classe G4000	7,30	0,264
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	7,10	0,256
• Classe 80-55-06	7,10	0,256
• Classe 120-90-02	7,10	0,256
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	2,71	0,0978
Liga 2024	2,77	0,100
Liga 6061	2,70	0,0975
Liga 7075	2,80	0,101
Liga 356,0	2,69	0,0971
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	8,89	0,321
C17200 (berílio-cobre)	8,25	0,298
C26000 (latão para cartuchos)	8,53	0,308
C36000 (latão de fácil usinagem)	8,50	0,307
C71500 (cobre-níquel, 30%)	8,94	0,323
C93200 (bronze para mancais)	8,93	0,322
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	1,77	0,0639
Liga AZ91D	1,81	0,0653
Ligas de Titânio		
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	4,51	0,163
Liga Ti-5Al-2,5Sn	4,48	0,162
Liga Ti-6Al-4V	4,43	0,160
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	19,32	0,697
Platina (comercialmente pura)	21,45	0,774
Prata (comercialmente pura)	10,49	0,379
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	10,22	0,369
Tântalo (comercialmente puro)	16,6	0,599
Tungstênio (comercialmente puro)	19,3	0,697
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	8,89	0,321
Inconel 625	8,44	0,305
Monel 400	8,80	0,318
Liga Haynes 25	9,13	0,330
Invar	8,05	0,291
Superinvar	8,10	0,292
Kovar	8,36	0,302
Chumbo químico	11,34	0,409

Tabela B.1
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Massa Específica</i>	
	<i>g/cm³</i>	<i>lb_m/in³</i>
Chumbo antimonial (6%)	10,88	0,393
Estanho (comercialmente puro)	7,17	0,259
Solda chumbo-estanho (60 Sn-40 Pb)	8,52	0,308
Zinco (comercialmente puro)	7,14	0,258
Zircônio, classe 702 para reatores	6,51	0,235
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	3,98	0,144
• 96% puro	3,72	0,134
• 90% puro	3,60	0,130
Concreto	2,4	0,087
Diamante		
• Natural	3,51	0,127
• Sintético	3,20–3,52	0,116–0,127
Arseneto de gálio	5,32	0,192
Vidro, borossilicato (Pyrex)	2,23	0,0805
Vidro, sodo-cálcico	2,5	0,0903
Vitrocerâmico (Pyroceram)	2,60	0,0939
Grafita		
• Extrudada	1,71	0,0616
• Conformada isostaticamente	1,78	0,0643
Sílica, fundida	2,2	0,079
Silício	2,33	0,0841
Carbeto de silício		
• Prensa do ar quente	3,3	0,119
• Sinterizado	3,2	0,116
Nitreto de silício		
• Prensa do ar quente	3,3	0,119
• Unido por reação	2,7	0,0975
• Sinterizado	3,3	0,119
Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃ , sinterizada	6,0	0,217
POLÍMEROS		
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,98	0,0354
• Estireno-butadieno (SBR)	0,94	0,0339
• Silicone	1,1–1,6	0,040–0,058
Epóxi	1,11–1,40	0,0401–0,0505
Náilon 6,6	1,14	0,0412
Fenólico	1,28	0,0462
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	1,34	0,0484
Policarbonato (PC)	1,20	0,0433
Poliéster (termorrígido)	1,04–1,46	0,038–0,053
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	1,31	0,0473
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE)	0,925	0,0334
• Alta densidade (HDPE)	0,959	0,0346
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	0,94	0,0339
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	1,35	0,0487
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	1,19	0,0430

Tabela B.1
(Continuação)

Fontes: ASM

Handbooks, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbook*, Volume 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, Nº 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia* 96, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; R. F. Floral e S. T. Peters, "Composite Structures e Technologies"; notas de aula, 1989; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Material	Massa Específica	
	g/cm ³	lb _m /in ³
Polipropileno (PP)	0,905	0,0327
Poliestireno (PS)	1,05	0,0379
Politetrafluoretileno (PTFE)	2,17	0,0783
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	1,30–1,58	0,047–0,057
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	1,44	0,0520
Carbono		
• Módulo-padrão (precursor PAN)	1,78	0,0643
• Módulo intermediário (precursor PAN)	1,78	0,0643
• Módulo alto (precursor PAN)	1,81	0,0653
• Módulo ultra-alto (precursor piche)	2,12–2,19	0,077–0,079
Vidro-E	2,58	0,0931
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras de aramida-matriz epóxi (V _f = 0,60)	1,4	0,050
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi (V _f = 0,60)	1,7	0,061
Fibras de vidro-E-matriz epóxi (V _f = 0,60)	2,1	0,075
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade)	0,46–0,50	0,017–0,018
• Carvalho vermelho (12% de umidade)	0,61–0,67	0,022–0,024

Tabela B. 2

Valores de Módulo de Elasticidade à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Módulo de Elasticidade	
	GPa	10 ⁶ psi
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	207	30
Liga de aço 1020	207	30
Liga de aço 1040	207	30
Liga de aço 4140	207	30
Liga de aço 4340	207	30
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	193	28
Liga inoxidável 316	193	28
Liga inoxidável 405	200	29
Liga inoxidável 440A	200	29
Liga inoxidável 17-7PH	204	29,5
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	66–97 ^a	9,6–14 ^a
• Classe G3000	90–113 ^a	13,0–16,4 ^a
• Classe G4000	110–138 ^a	16–20 ^a
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	169	24,5
• Classe 80-55-06	168	24,4
• Classe 120-90-02	164	23,8

Tabela B.2
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Módulo de Elasticidade</i>	
	<i>GPa</i>	<i>10⁶ psi</i>
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	69	10
Liga 2024	72,4	10,5
Liga 6061	69	10
Liga 7075	71	10,3
Liga 356,0	72,4	10,5
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	115	16,7
C17200 (berílio-cobre)	128	18,6
C26000 (latão para cartuchos)	110	16
C36000 (latão de fácil usinagem)	97	14
C71500 (cobre-níquel, 30%)	150	21,8
C93200 (bronze para mancais)	100	14,5
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	45	6,5
Liga AZ91D	45	6,5
Ligas de Titânio		
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	103	14,9
Liga Ti-5Al-2,5Sn	110	16
Liga Ti-6Al-4V	114	16,5
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	77	11,2
Platina (comercialmente pura)	171	24,8
Prata (comercialmente pura)	74	10,7
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	320	46,4
Tântalo (comercialmente puro)	185	27
Tungstênio (comercialmente puro)	400	58
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	204	29,6
Inconel 625	207	30
Monel 400	180	26
Liga Haynes 25	236	34,2
Invar	141	20,5
Superinvar	144	21
Kovar	207	30
Chumbo químico	13,5	2
Estanho (comercialmente puro)	44,3	6,4
Solda chumbo-estanho (60 Sn-40 Pb)	30	4,4
Zinco (comercialmente puro)	104,5	15,2
Zircônio, classe 702 para reatores	99,3	14,4
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	380	55
• 96% puro	303	44
• 90% puro	275	40

Tabela B.2
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Módulo de Elasticidade</i>	
	<i>GPa</i>	<i>10⁶ psi</i>
Concreto	25,4–36,6 ^a	3,7–5,3 ^a
Diamante		
• Natural	700–1200	102–174
• Sintético	800–925	116–134
Arseneto de gálio, monocristal		
• Na direção <100>	85	12,3
• Na direção <110>	122	17,7
• Na direção <111>	142	20,6
Vidro, borossilicato (Pyrex)	70	10,1
Vidro, sodo-cálcico	69	10
Vitrocerâmico (Pyroceram)	120	17,4
Grafita		
• Extrudada	11	1,6
• Conformada isostaticamente	11,7	1,7
Sílica, fundida	73	10,6
Silício, monocristal		
• Na direção <100>	129	18,7
• Na direção <110>	168	24,4
• Na direção <111>	187	27,1
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	207–483	30–70
• Sinterizado	207–483	30–70
Nitreto de silício		
• Prensado a quente	304	44,1
• Unido por reação	304	44,1
• Sinterizado	304	44,1
Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃	205	30
POLÍMEROS		
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,0034 ^b	0,00049 ^b
• Estireno-butadieno (SBR)	0,002–0,010 ^b	0,0003–0,0015 ^b
Epóxi	2,41	0,35
Náilon 6,6	1,59–3,79	0,230–0,550
Fenólico	2,76–4,83	0,40–0,70
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	1,93–3,00	0,280–0,435
Policarbonato (PC)	2,38	0,345
Poliéster (termofixo)	2,06–4,41	0,30–0,64
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	1,10	0,16
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE)	0,172–0,282	0,025–0,041
• Alta densidade (HDPE)	1,08	0,157
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	0,69	0,100
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	2,76–4,14	0,40–0,60
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	2,24–3,24	0,325–0,470
Polipropileno (PP)	1,14–1,55	0,165–0,225
Poliestireno (PS)	2,28–3,28	0,330–0,475
Politetrafluoretileno (PTFE)	0,40–0,55	0,058–0,080
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	2,41–4,14	0,35–0,60

Tabela B.2
(Continuação)

Material	Módulo de Elasticidade	
	GPa	10 ⁶ psi
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	131	19
Carbono		
• Módulo-padrão (precursor PAN)	230	33,4
• Módulo intermediário (precursor PAN)	285	41,3
• Módulo alto (precursor PAN)	400	58
• Módulo ultra-alto (precursor piche)	520–940	75–136
Vidro-E	72,5	10,5
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras de aramida-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)		
Longitudinal	76	11
Transversal	5,5	0,8
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)		
Longitudinal	220	32
Transversal	6,9	1,0
Fibras de vidro E-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)		
Longitudinal	45	6,5
Transversal	12	1,8
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade)		
Paralelo ao grão	10,8–13,6 ^c	1,57–1,97 ^c
Perpendicular ao grão	0,54–0,68 ^c	0,078–0,10 ^c
• Carvalho vermelho (12% de umidade)		
Paralelo ao grão	11,0–14,1 ^c	1,60–2,04 ^c
Perpendicular ao grão	0,55–0,71 ^c	0,08–0,10 ^c

^aMódulo secante tomado em 25% do limite de resistência.

^bMódulo tomado em 100% de alongamento.

^cMedido em flexão.

Fontes: *ASM Handbooks*, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbooks*, Vols. 1 e 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, N^o 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 96*, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; R. F. Floral e S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies”, notas de aula, 1989; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.3 Valores de Coeficiente de Poisson à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Coeficiente de Poisson	Material	Coeficiente de Poisson
METAIS E LIGAS METÁLICAS		Ferros Fundidos	
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		Ferros cinzentos	
Liga de aço A36	0,30	• Classe G1800	0,26
Liga de aço 1020	0,30	• Classe G3000	0,26
Liga de aço 1040	0,30	• Classe G4000	0,26
Liga de aço 4140	0,30	Ferros nodulares	
Liga de aço 4340	0,30	• Classe 60-40-18	0,29
Aços Inoxidáveis		• Classe 80-55-06	0,31
Liga inoxidável 304	0,30	• Classe 120-90-02	0,28
Liga inoxidável 316	0,30	Ligas de Alumínio	
Liga inoxidável 405	0,30	Liga 1100	0,33
Liga inoxidável 440A	0,30	Liga 2024	0,33
Liga inoxidável 17-7PH	0,30	Liga 6061	0,33
		Liga 7075	0,33

Tabela B.3 (Continuação)

<i>Material</i>	<i>Coefficiente de Poisson</i>	<i>Material</i>	<i>Coefficiente de Poisson</i>
Liga 356,0	0,33	Diamante	
Ligas de Cobre		• Natural	0,10–0,30
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	0,33	• Sintético	0,20
C17200 (berílio-cobre)	0,30	Arseneto de gálio	
C26000 (latão para cartuchos)	0,35	• Orientação <100>	0,30
C36000 (latão de fácil usinagem)	0,34	Vidro, borossilicato (Pyrex)	0,20
C71500 (cobre-níquel, 30%)	0,34	Vidro, sodocálcico	0,23
C93200 (bronze para mancais)	0,34	Vitrocerâmico (Pyroceram)	0,25
Ligas de Magnésio		Sílica, fundida	0,17
Liga AZ31B	0,35	Silício	
Liga AZ91D	0,35	• Orientação <100>	0,28
Ligas de Titânio		• Orientação <111>	0,36
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	0,34	Carbeto de silício	
Liga Ti–5Al–2,5Sn	0,34	• Prensado a quente	0,17
Liga Ti–6Al–4V	0,34	• Sinterizado	0,16
Metais Preciosos		Nitreto de silício	
Ouro (comercialmente puro)	0,42	• Prensado a quente	0,30
Platina (comercialmente pura)	0,39	• Unido por reação	0,22
Prata (comercialmente pura)	0,37	• Sinterizado	0,28
Metais Refratários		Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃	0,31
Molibdênio (comercialmente puro)	0,32	POLÍMEROS	
Tântalo (comercialmente puro)	0,35	Náilon 6,6	0,39
Tungstênio (comercialmente puro)	0,28	Policarbonato (PC)	0,36
Ligas Não Ferrosas Diversas		Polietileno	
Níquel 200	0,31	• Baixa densidade (LDPE)	0,33–0,40
Inconel 625	0,31	• Alta densidade (HDPE)	0,46
Monel 400	0,32	Poli(tereftalato de etileno) (PET)	0,33
Chumbo químico	0,44	Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	0,37–0,44
Estanho (comercialmente puro)	0,33	Polipropileno (PP)	0,40
Zinco (comercialmente puro)	0,25	Poliestireno (PS)	0,33
Zircônio, classe 702 para reatores	0,35	Politetrafluoretileno (PTFE)	0,46
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUCTORES		Poli(cloreto de vinila) (PVC)	0,38
Óxido de alumínio		MATERIAIS FIBROSOS	
• 99,9% puro	0,22	Vidro-E	0,22
• 96% puro	0,21	MATERIAIS COMPÓSITOS	
• 90% puro	0,22	Fibras de aramida-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)	0,34
Concreto	0,20	Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)	0,25
		Fibras de vidro-E matriz epóxi ($V_f = 0,6$)	0,19

Fontes: ASM Handbooks, Vols. 1 e 2, e Engineered Materials Handbooks, Vols. 1 e 4, ASM International, Materials Park, OH; R. F. Floral e S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies”, notas de aula, 1989; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.4 Valores Típicos para o Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração, e Ductilidade (em Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

<i>Material/Condição</i>	<i>Limite de Escoamento (MPa [ksi])</i>	<i>Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])</i>	<i>Alongamento Percentual</i>
METAIS E LIGAS METÁLICAS			
Aços-Carbono e Aços de Baixa			
Liga de aço A36			
• Laminada a quente	220–250 (32–36)	400–500 (58–72,5)	23
Liga de aço 1020			
• Laminada a quente	210 (30) (mín)	380 (55) (mín)	25 (mín)
• Estirada a frio	350 (51) (mín)	420 (61) (mín)	15 (mín)
• Recozida (a 870°C)	295 (42,8)	395 (57,3)	36,5
• Normalizada (a 925°C)	345 (50,3)	440 (64)	38,5
Liga de aço 1040			
• Laminada a quente	290 (42) (mín)	520 (76) (mín)	18 (mín)
• Estirada a frio	490 (71) (mín)	590 (85) (mín)	12 (mín)
• Recozida (a 785°C)	355 (51,3)	520 (75,3)	30,2
• Normalizada (a 900°C)	375 (54,3)	590 (85)	28,0
Liga de aço 4140			
• Recozida (a 815°C)	417 (60,5)	655 (95)	25,7
• Normalizada (a 870°C)	655 (95)	1020 (148)	17,7
• Temperada em óleo e revenido (a 315°C)	1570 (228)	1720 (250)	11,5
Liga de aço 4340			
• Recozida (a 810°C)	472 (68,5)	745 (108)	22
• Normalizada (a 870°C)	862 (125)	1280 (185,5)	12,2
• Temperada em óleo e revenido (a 315°C)	1620 (235)	1760 (255)	12
Aços Inoxidáveis			
Liga inoxidável 304			
• Acabada a quente e recozida	205 (30) (mín)	515 (75) (mín)	40 (mín)
• Trabalhada a frio (1/4 de dureza)	515 (75) (mín)	860 (125) (mín)	10 (mín)
Liga inoxidável 316			
• Acabada a quente e recozida	205 (30) (mín)	515 (75) (mín)	40 (mín)
• Estirada a frio e recozida	310 (45) (mín)	620 (90) (mín)	30 (mín)
Liga inoxidável 405			
• Recozida	170 (25)	415 (60)	20
Liga inoxidável 440A			
• Recozida	415 (60)	725 (105)	20
• Revenido (a 315°C)	1650 (240)	1790 (260)	5
Liga inoxidável 17-7PH			
• Laminada a frio	1210 (175) (mín)	1380 (200) (mín)	1 (mín)
• Endurecida por precipitação (a 510°C)	1310 (190) (mín)	1450 (210) (mín)	3,5 (mín)
Ferros Fundidos			
Ferros cinzentos			
• Classe G1800 (como fundido)	—	124 (18) (mín)	—
• Classe G3000 (como fundido)	—	207 (30) (mín)	—
• Classe G4000 (como fundido)	—	276 (40) (mín)	—
Ferros nodulares			
• Classe 60-40-18 (como fundido)	276 (40) (mín)	414 (60) (mín)	18 (mín)
• Classe 80-55-06 (recozido)	379 (55) (mín)	552 (80) (mín)	6 (mín)
• Classe 120-90-02 (temperado em óleo e revenido)	621 (90) (mín)	827 (120) (mín)	2 (mín)
Ligas de Alumínio			
Liga 1100			
• Recozida (revenido O)	34 (5)	90 (13)	40
• Endurecida por deformação a frio (revenido H14)	117 (17)	124 (18)	15

Tabela B.4 (Continuação)

<i>Material/Condição</i>	<i>Limite de Escoamento (MPa [ksi])</i>	<i>Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])</i>	<i>Alongamento Percentual</i>
Liga 2024			
• Recozida (revenido O)	75 (11)	185 (27)	20
• Tratada termicamente e envelhecida (revenido T3)	345 (50)	485 (70)	18
• Tratada termicamente e envelhecida (revenido T351)	325 (47)	470 (68)	20
Liga 6061			
• Recozida (revenido O)	55 (8)	124 (18)	30
• Tratada termicamente e envelhecida (revenidos T6 e T651)	276 (40)	310 (45)	17
Liga 7075			
• Recozida (revenido O)	103 (15)	228 (33)	17
• Tratada termicamente e envelhecida (revenido T6)	505 (73)	572 (83)	11
Liga 356,0			
• Como fundida	124 (18)	164 (24)	6
• Tratada termicamente e envelhecida (revenido T6)	164 (24)	228 (33)	3,5
Ligas de Cobre			
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)			
• Laminada a quente	69 (10)	220 (32)	45
• Trabalhada a frio (revenido H04)	310 (45)	345 (50)	12
C17200 (berílio-cobre)			
• Tratada termicamente por solução sólida	195–380 (28–55)	415–540 (60–78)	35–60
• Tratada termicamente por solução sólida, envelhecida (a 330°C)	965–1205 (140–175)	1140–1310 (165–190)	4–10
C26000 (latão para cartuchos)			
• Recozida	75–150 (11–22)	300–365 (43,5–53,0)	54–68
• Trabalhada a frio (revenido H04)	435 (63)	525 (76)	8
C36000 (latão de fácil usinagem)			
• Recozida	125 (18)	340 (49)	53
• Trabalhada a frio (revenido H02)	310 (45)	400 (58)	25
C71500 (cobre-níquel, 30%)			
• Laminada a quente	140 (20)	380 (55)	45
• Trabalhada a frio (revenido H80)	545 (79)	580 (84)	3
C93200 (bronze para mancais)			
• Fundida em areia	125 (18)	240 (35)	20
Ligas de Magnésio			
Liga AZ31B			
• Laminada	220 (32)	290 (42)	15
• Extrudada	200 (29)	262 (38)	15
Liga AZ91D			
• Como fundida	97–150 (14–22)	165–230 (24–33)	3
Ligas de Titânio			
Comercialmente puro (ASTM classe 1)			
• Recozida	170 (25) (mín)	240 (35) (mín)	24
Liga Ti–5Al–2,5Sn			
• Recozida	760 (110) (mín)	790 (115) (mín)	16
Liga Ti–6Al–4V			
• Recozida	830 (120) (mín)	900 (130) (mín)	14
• Tratada termicamente por solução sólida e envelhecida	1103 (160)	1172 (170)	10
Metais Preciosos			
Ouro (comercialmente puro)			
• Recozida	nulo	130 (19)	45
• Trabalhado a frio (redução de 60%)	205 (30)	220 (32)	4
Platina (comercialmente pura)			
• Recozida	<13,8 (2)	125–165 (18–24)	30–40
• Trabalhada a frio (50%)	—	205–240 (30–35)	1–3

Tabela B.4 (Continuação)

<i>Material/Condição</i>	<i>Limite de Escoamento (MPa [ksi])</i>	<i>Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])</i>	<i>Alongamento Percentual</i>
Prata (comercialmente pura)			
• Recozida	—	170 (24,6)	44
• Trabalhada a frio (50%)	—	296 (43)	3,5
Metais Refratários			
Molibdênio (comercialmente puro)	500 (72,5)	630 (91)	25
Tântalo (comercialmente puro)	165 (24)	205 (30)	40
Tungstênio (comercialmente puro)	760 (110)	960 (139)	2
Ligas Não Ferrosas Diversas			
Níquel 200 (recozido)	148 (21,5)	462 (67)	47
Inconel 625 (recozido)	517 (75)	930 (135)	42,5
Monel 400 (recozido)	240 (35)	550 (80)	40
Liga Haynes 25	445 (65)	970 (141)	62
Invar (recozido)	276 (40)	517 (75)	30
Superinvar (recozido)	276 (40)	483 (70)	30
Kovar (recozido)	276 (40)	517 (75)	30
Chumbo químico	6–8 (0,9–1,2)	16–19 (2,3–2,7)	30–60
Chumbo antimonial (6%) (fundido em coquilha)	—	47,2 (6,8)	24
Estanho (comercialmente puro)	11 (1,6)	—	57
Solda chumbo-estanho (60 Sn-40 Pb)	—	52,5 (7,6)	30–60
Zinco (comercialmente puro)			
• Laminado a quente (anisotrópico)	—	134–159 (19,4–23,0)	50–65
• Laminado a frio (anisotrópico)	—	145–186 (21–27)	40–50
Zircônio, classe 702 para reatores			
• Trabalhado a frio e recozido	207 (30) (mín)	379 (55) (mín)	16 (mín)
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES^a			
Óxido de alumínio			
• 99,9% puro	—	282–551 (41–80)	—
• 96% puro	—	358 (52)	—
• 90% puro	—	337 (49)	—
Concreto ^b	—	37,3–41,3 (5,4–6,0)	—
Diamante			
• Natural	—	1050 (152)	—
• Sintético	—	800–1400 (116–203)	—
Arseneto de gálio			
• {Orientação {100}, superfície polida	—	66 (9,6) ^c	—
• {Orientação {100}, superfície após o corte	—	57 (8,3) ^c	—
Vidro, borossilicato (Pyrex)	—	69 (10)	—
Vidro, sodo-cálcico	—	69 (10)	—
Vitrocerâmico (Pyroceram)	—	123–370 (18–54)	—
Grafita			
• Extrudada (na direção do grão)	—	13,8–34,5 (2,0–5,0)	—
• Conformada isostaticamente	—	31–69 (4,5–10)	—
Sílica, fundida	—	104 (15)	—
Silício			
• {Orientação {100}, superfície após o corte	—	130 (18,9)	—
• {Orientação {100}, cortada a laser	—	81,8 (11,9)	—
Carbeto de silício			
• Prensado a quente	—	230–825 (33–120)	—
• Sinterizado	—	96–520 (14–75)	—

Tabela B.4 (Continuação)

<i>Material/Condição</i>	<i>Limite de Escoamento (MPa [ksi])</i>	<i>Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])</i>	<i>Alongamento Percentual</i>
Nitreto de silício			
• Prensado a quente	—	700–1000 (100–150)	—
• Unido por reação	—	250–345 (36–50)	—
• Sinterizado	—	414–650 (60–94)	—
Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃ (sinterizada)	—	800–1500 (116–218)	—
POLÍMEROS			
Elastômeros			
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	—	6,9–24,1 (1,0–3,5)	400–600
• Estireno-butadieno (SBR)	—	12,4–20,7 (1,8–3,0)	450–500
• Silicone	—	10,3 (1,5)	100–800
Epóxi	—	27,6–90,0 (4,0–13)	3–6
Náilon 6,6			
• Seco, como moldado	55,1–82,8 (8–12)	94,5 (13,7)	15–80
• 50% de umidade relativa	44,8–58,6 (6,5–8,5)	75,9 (11)	150–300
Fenólico	—	34,5–62,1 (5,0–9,0)	1,5–2,0
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	56,6–60,0 (8,2–8,7)	56,6–60,0 (8,2–8,7)	50–300
Polycarbonato (PC)	62,1 (9)	62,8–72,4 (9,1–10,5)	110–150
Poliéster (termofixo)	—	41,4–89,7 (6,0–13,0)	<2,6
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	91 (13,2)	70,3–103 (10,2–15,0)	30–150
Polietileno			
• Baixa densidade (LDPE)	9,0–14,5 (1,3–2,1)	8,3–31,4 (1,2–4,55)	100–650
• Alta densidade (HDPE)	26,2–33,1 (3,8–4,8)	22,1–31,0 (3,2–4,5)	10–1200
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	21,4–27,6 (3,1–4,0)	38,6–48,3 (5,6–7,0)	350–525
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	59,3 (8,6)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	30–300
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	53,8–73,1 (7,8–10,6)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	2,0–5,5
Polipropileno (PP)	31,0–37,2 (4,5–5,4)	31,0–41,4 (4,5–6,0)	100–600
Poliestireno (PS)	25,0–69,0 (3,63–10,0)	35,9–51,7 (5,2–7,5)	1,2–2,5
Politetrafluoretileno (PTFE)	13,8–15,2 (2,0–2,2)	20,7–34,5 (3,0–5,0)	200–400
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	40,7–44,8 (5,9–6,5)	40,7–51,7 (5,9–7,5)	40–80
MATERIAIS FIBROSOS			
Aramida (Kevlar 49)	—	3600–4100 (525–600)	2,8
Carbono			
• Módulo-padrão (longitudinal) (precursor PAN)	—	3800–4200 (550–610)	2
• Módulo intermediário (longitudinal) (precursor PAN)	—	4650–6350 (675–920)	1,8
• Módulo alto (longitudinal) (precursor PAN)	—	2500–4500 (360–650)	0,6
• Módulo ultra-alto (longitudinal) (precursor piche)	—	2620–3630 (380–526)	0,30–0,66
Vidro-E	—	3450 (500)	4,3
MATERIAIS COMPÓSITOS			
Fibras de aramida-matriz epóxi (alinhadas, V _f = 0,6)			
• Direção longitudinal	—	1380 (200)	1,8
• Direção transversal	—	30 (4,3)	0,5
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi (alinhadas, V _f = 0,6)			
• Direção longitudinal	—	760 (110)	0,3
• Direção transversal	—	28 (4)	0,4

Tabela B.4 (Continuação)

Material/Condição	Limite de Escoamento (MPa [ksi])	Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])	Alongamento Percentual
Fibras de vidro-E matriz epóxi (alinhadas, $V_f = 0,6$)			
• Direção longitudinal	—	1020 (150)	2,3
• Direção transversal	—	40 (5,8)	0,4
Madeira			
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade)			
Paralelo ao grão	—	108 (15,6)	—
Perpendicular ao grão	—	2,4 (0,35)	—
• Carvalho vermelho (12% de umidade)			
Paralelo ao grão	—	112 (16,3)	—
Perpendicular ao grão	—	7,2 (1,05)	—

^aA resistência da grafita, das cerâmicas e dos materiais semicondutores é tomada como sua resistência à flexão

^bA resistência do concreto é medida em compressão.

^cO valor de resistência à flexão tomado para uma probabilidade de fratura de 50%.

Fontes: ASM Handbooks, Vols. 1 e 2, Engineered Materials Handbooks, Vols. 1 e 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9ª edição, Advanced Materials & Processes, Vol. 146, Nº 4, e Materials & Processing Databook (1985), ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia 96, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; R. F. Floral e S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies”, notas de aula, 1989; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.5

Valores de Tenacidade à Fratura em Deformação Plana e da Resistência à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Tenacidade à Fratura		Resistência ^a (MPa)
	MPa \sqrt{m}	ksi \sqrt{in}	
METAIS E LIGAS METÁLICAS			
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga			
Liga de aço 1040	54,0	49,0	260
Liga de aço 4140			
• Revenido a 370°C	55–65	50–59	1375–1585
• Revenido a 482°C	75–93	68,3–84,6	1100–1200
Liga de aço 4340			
• Revenido a 260°C	50,0	45,8	1640
• Revenido a 425°C	87,4	80,0	1420
Aços Inoxidáveis			
Liga inoxidável 17-7PH			
• Endurecida por precipitação a 510°C	76	69	1310
Ligas de Alumínio			
Liga 2024-T3	44	40	345
Liga 7075-T651	24	22	495
Ligas de Magnésio			
Liga AZ31B			
• Extrudada	28,0	25,5	200
Ligas de Titânio			
Liga Ti–5Al–2,5Sn			
• Resfriada a ar	71,4	65,0	876
Liga Ti–6Al–4V			
• Grãos equiaxiais	44–66	40–60	910
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUCTORES			
Óxido de alumínio			
• 99,9% puro	4,2–5,9	3,8–5,4	282–551
• 96% puro	3,85–3,95	3,5–3,6	358
Concreto	0,2–1,4	0,18–1,27	—

Tabela B.5
(Continuação)

Material	Tenacidade à Fratura		Resistência ^a (MPa)
	MPa \sqrt{m}	ksi \sqrt{in}	
Diamante			
• Natural	3,4	3,1	1050
• Sintético	6,0–10,7	5,5–9,7	800–1400
Arseneto de gálio			
• Na orientação {100}	0,43	0,39	66
• Na orientação {110}	0,31	0,28	—
• Na orientação {111}	0,45	0,41	—
Vidro, borossilicato (Pyrex)	0,77	0,70	69
Vidro, sodo-cálcico	0,75	0,68	69
Vitrocerâmico (Pyroceram)	1,6–2,1	1,5–1,9	123–370
Sílica, fundida	0,79	0,72	104
Silício			
• Na orientação {100}	0,95	0,86	—
• Na orientação {110}	0,90	0,82	—
• Na orientação {111}	0,82	0,75	—
Carbeto de silício			
• Prensado a quente	4,8–6,1	4,4–5,6	230–825
• Sinterizado	4,8	4,4	96–520
Nitreto de silício			
• Prensado a quente	4,1–6,0	3,7–5,5	700–1000
• Unido por reação	3,6	3,3	250–345
• Sinterizado	5,3	4,8	414–650
Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃	7,0–12,0	6,4–10,9	800–1500
POLÍMEROS			
Epóxi	0,6	0,55	—
Náilon 6,6	2,5–3,0	2,3–2,7	44,8–58,6
Policarbonato (PC)	2,2	2,0	62,1
Poliéster (termofixo)	0,6	0,55	—
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	5,0	4,6	59,3
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	0,7–1,6	0,6–1,5	53,8–73,1
Polipropileno (PP)	3,0–4,5	2,7–4,1	31,0–37,2
Poliestireno (PS)	0,7–1,1	0,6–1,0	—
Poli(metacrilato de metila) (PVC)	2,0–4,0	1,8–3,6	40,7–44,8

^aPara as ligas metálicas e os polímeros, a resistência é tomada como o limite de escoamento; para os materiais cerâmicos, é usada a resistência à flexão.

Fontes: ASM Handbooks, Volumes 1 e 19, *Engineered Materials Handbooks*, Volumes 2 e 4, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 137, Nº 6, ASM International, Materials Park, OH.

Tabela B.6

Valores de Coeficiente de Expansão Térmica Linear à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Coeficiente de Expansão Térmica	
	10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹	10 ⁻⁶ (°F) ⁻¹
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	11,7	6,5
Liga de aço 1020	11,7	6,5
Liga de aço 1040	11,3	6,3
Liga de aço 4140	12,3	6,8
Liga de aço 4340	12,3	6,8
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	17,2	9,6
Liga inoxidável 316	16,0	8,9

Tabela B.6
(Continuação)

Material	Coeficiente de Expansão Térmica	
	$10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (^{\circ}\text{F})^{-1}$
Liga inoxidável 405	10,8	6,0
Liga inoxidável 440A	10,2	5,7
Liga inoxidável 17-7PH	11,0	6,1
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	11,4	6,3
• Classe G3000	11,4	6,3
• Classe G4000	11,4	6,3
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	11,2	6,2
• Classe 80-55-06	10,6	5,9
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	23,6	13,1
Liga 2024	22,9	12,7
Liga 6061	23,6	13,1
Liga 7075	23,4	13,0
Liga 356.0	21,5	11,9
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	17,0	9,4
C17200 (berílio-cobre)	16,7	9,3
C26000 (latão para cartuchos)	19,9	11,1
C36000 (latão de fácil usinagem)	20,5	11,4
C71500 (cobre-níquel, 30%)	16,2	9,0
C93200 (bronze para mancais)	18,0	10,0
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	26,0	14,4
Liga AZ91D	26,0	14,4
Ligas de Titânio		
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	8,6	4,8
Liga Ti-5Al-2,5Sn	9,4	5,2
Liga Ti-6Al-4V	8,6	4,8
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	14,2	7,9
Platina (comercialmente pura)	9,1	5,1
Prata (comercialmente pura)	19,7	10,9
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	4,9	2,7
Tântalo (comercialmente puro)	6,5	3,6
Tungstênio (comercialmente puro)	4,5	2,5
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	13,3	7,4
Inconel 625	12,8	7,1
Monel 400	13,9	7,7
Liga Haynes 25	12,3	6,8
Invar	1,6	0,9
Superinvar	0,72	0,40
Kovar	5,1	2,8

Tabela B.6
 (Continuação)

<i>Material</i>	<i>Coefficiente de Expansão Térmica</i>	
	$10^{-6} (^\circ\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (^\circ\text{F})^{-1}$
Chumbo químico	29,3	16,3
Chumbo antimonial (6%)	27,2	15,1
Estanho (comercialmente puro)	23,8	13,2
Solda chumbo-estanho (60 Sn-40 Pb)	24,0	13,3
Zinco (comercialmente puro)	23,0–32,5	12,7–18,1
Zircônio, classe 702 para reatores	5,9	3,3
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	7,4	4,1
• 96% puro	7,4	4,1
• 90% puro	7,0	3,9
Concreto	10,0–13,6	5,6–7,6
Diamante (natural)	0,11–1,23	0,06–0,68
Arseneto de gálio	5,9	3,3
Vidro, borossilicato (Pyrex)	3,3	1,8
Vidro, sodocálcico	9,0	5,0
Vitrocerâmico (Pyroceram)	6,5	3,6
Grafita		
• Extrudada	2,0–2,7	1,1–1,5
• Conformada isostaticamente	2,2–6,0	1,2–3,3
Sílica, fundida	0,4	0,22
Silício	2,5	1,4
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	4,6	2,6
• Sinterizado	4,1	2,3
Nitreto de silício		
• Prensado a quente	2,7	1,5
• Unido por reação	3,1	1,7
• Sinterizado	3,1	1,7
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	9,6	5,3
POLÍMEROS		
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	235	130
• Estireno-butadieno (SBR)	220	125
• Silicose	270	150
Epóxi	81–117	45–65
Náilon 6,6	144	80
Fenólico	122	68
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	108–171	60–95
Policarbonato (PC)	122	68
Poliéster (termofixo)	100–180	55–100
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	72–85	40–47
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE)	180–400	100–220
• Alta densidade (HDPE)	106–198	59–110
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	234–360	130–200
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	117	65
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	90–162	50–90
Polipropileno (PP)	146–180	81–100

Tabela B.6
(Continuação)

Material	Coeficiente de Expansão Térmica	
	$10^{-6} (^\circ\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (^\circ\text{F})^{-1}$
Poliestireno (PS)	90–150	50–83
Politetrafluoretileno (PTFE)	126–216	70–120
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	90–180	50–100
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)		
• Direção longitudinal	–2,0	–1,1
• Direção transversal	60	33
Carbono		
• Módulo-padrão (precursor PAN)		
Direção longitudinal	–0,6	–0,3
Direção transversal	10,0	5,6
• Módulo intermediário (precursor PAN)		
Direção longitudinal	–0,6	–0,3
• Módulo alto (precursor PAN)		
Direção longitudinal	–0,5	–0,28
Direção transversal	7,0	3,9
• Módulo ultra-alto (precursor piche)		
Direção longitudinal	–1,6	–0,9
Direção transversal	15,0	8,3
Vidro-E	5,0	2,8
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras de aramida-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	–4,0	–2,2
• Direção transversal	70	40
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	–0,5	–0,3
• Direção transversal	32	18
Fibras de vidro E-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	6,6	3,7
• Direção transversal	30	16,7
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade)		
Paralelo ao grão	3,8–5,1	2,2–2,8
Perpendicular ao grão	25,4–33,8	14,1–18,8
• Carvalho vermelho (12% de umidade)		
Paralelo ao grão	4,6–5,9	2,6–3,3
Perpendicular ao grão	30,6–39,1	17,0–21,7

Fontes: ASM Handbooks, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbooks*, Vols. 1 e 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, Nº 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 96*, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; R. F. Floral e S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies”, notas de aula, 1989; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.7

Valores de Condutividade Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Condutividade Térmica	
	$W/m \cdot K$	$Btu/ft \cdot h \cdot ^\circ F$
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	51,9	30
Liga de aço 1020	51,9	30
Liga de aço 1040	51,9	30

Tabela B.7
 (Continuação)

<i>Material</i>	<i>Condutividade Térmica</i>	
	<i>W/m · K</i>	<i>Btu/ft · h · °F</i>
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304 (recozida)	16,2	9,4
Liga inoxidável 316 (recozida)	15,9	9,2
Liga inoxidável 405 (recozida)	27,0	15,6
Liga inoxidável 440A (recozida)	24,2	14,0
Liga inoxidável 17-7PH (recozida)	16,4	9,5
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	46,0	26,6
• Classe G3000	46,0	26,6
• Classe G4000	46,0	26,6
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	36,0	20,8
• Classe 80-55-06	36,0	20,8
• Classe 120-90-02	36,0	20,8
Ligas de Alumínio		
Liga 1100 (recozida)	222	128
Liga 2024 (recozida)	190	110
Liga 6061 (recozida)	180	104
Liga 7075-T6	130	75
Liga 356,0-T6	151	87
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	388	224
C17200 (berílio-cobre)	105–130	60–75
C26000 (latão para cartuchos)	120	70
C36000 (latão de fácil usinagem)	115	67
C71500 (cobre-níquel, 30%)	29	16,8
C93200 (bronze para mancais)	59	34
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	96 ^a	55 ^a
Liga AZ91D	72 ^a	43 ^a
Ligas de Titânio		
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	16	9,2
Liga Ti-5Al-2,5Sn	7,6	4,4
Liga Ti-6Al-4V	6,7	3,9
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	315	182
Platina (comercialmente pura)	71 ^b	41 ^b
Prata (comercialmente pura)	428	247
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	142	82
Tântalo (comercialmente puro)	54,4	31,4
Tungstênio (comercialmente puro)	155	89,4
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	70	40,5
Inconel 625	9,8	5,7
Monel 400	21,8	12,6
Liga Haynes 25	9,8	5,7

Tabela B.7
(Continuação)

Material	Condutividade Térmica	
	$W/m \cdot K$	$Btu/ft \cdot h \cdot ^\circ F$
Invar	10	5,8
Superinvar	10	5,8
Kovar	17	9,8
Chumbo químico	35	20,2
Chumbo antimonial (6%)	29	16,8
Estanho (comercialmente puro)	60,7	35,1
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	50	28,9
Zinco (comercialmente puro)	108	62
Zircônio, classe 702 para reatores	22	12,7
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	39	22,5
• 96% puro	35	20
• 90% puro	16	9,2
Concreto	1,25–1,75	0,72–1,0
Diamante		
• Natural	1450–4650	840–2700
• Sintético	3150	1820
Arseneto de gálio	45,5	26,3
Vidro, borossilicato (Pyrex)	1,4	0,81
Vidro, sodo-cálcico	1,7	1,0
Vitrocerâmico (Pyroceram)	3,3	1,9
Grafita		
• Extrudada	130–190	75–110
• Conformada isostaticamente	104–130	60–75
Sílica, fundida	1,4	0,81
Silício	141	82
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	80	46,2
• Sinterizado	71	41
Nitreto de silício		
• Prensado a quente	29	17
• Unido por reação	10	6
• Sinterizado	33	19,1
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	2,0–3,3	1,2–1,9
POLÍMEROS		
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,25	0,14
• Estireno-butadieno (SBR)	0,25	0,14
• Silicone	0,23	0,13
Epóxi	0,19	0,11
Náilon 6,6	0,24	0,14
Fenólico	0,15	0,087
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	0,18–0,29	0,10–0,17
Policarbonato (PC)	0,20	0,12
Poliéster (termofixo)	0,17	0,10
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE)	0,33	0,19
• Alta densidade (HDPE)	0,48	0,28
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	0,33	0,19

Tabela B.7
(Continuação)

Material	Condutividade Térmica	
	W/m · K	Btu/ft · h · °F
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	0,15	0,087
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	0,17–0,25	0,10–0,15
Polipropileno (PP)	0,12	0,069
Poliestireno (PS)	0,13	0,075
Politetrafluoretileno (PTFE)	0,25	0,14
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	0,15–0,21	0,08–0,12
MATERIAIS FIBROSOS		
Carbono (longitudinal)		
• Módulo-padrão (precursor PAN)	11	6,4
• Módulo intermediário (precursor PAN)	15	8,7
• Módulo alto (precursor PAN)	70	40
• Módulo ultra-alto (precursor piche)	320–600	180–340
Vidro-E	1,3	0,75
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade) Perpendicular ao grão	0,14	0,08
• Carvalho vermelho (12% de umidade) Perpendicular ao grão	0,18	0,11

^aA 100°C.

^bA 0°C.

Fontes: ASM Handbooks, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbooks*, Vols. 1 e 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, Nº 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia* 96 e *Modern Plastics Encyclopedia* 1977-1978, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.8
Valores de Calor Específico à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

Material	Calor Específico	
	J/kg · K	10 ⁻² Btu/lb _m · °F
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	486 ^a	11,6 ^a
Liga de aço 1020	486 ^a	11,6 ^a
Liga de aço 1040	486 ^a	11,6 ^a
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	500	12,0
Liga inoxidável 316	502	12,1
Liga inoxidável 405	460	11,0
Liga inoxidável 440A	460	11,0
Liga inoxidável 17-7PH	460	11,0
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	544	13
• Classe G3000	544	13
• Classe G4000	544	13
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	544	13
• Classe 80-55-06	544	13
• Classe 120-90-02	544	13
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	904	21,6
Liga 2024	875	20,9
Liga 6061	896	21,4

Tabela B.8
(Continuação)

Material	Condutividade Térmica	
	J/kg·K	10^{-2} Btu/lb _m · °F
Liga 7075	960 ^b	23,0 ^b
Liga 356,0	963 ^b	23,0 ^b
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	385	9,2
C17200 (berílio-cobre)	420	10,0
C26000 (latão para cartuchos)	375	9,0
C36000 (latão de fácil usinagem)	380	9,1
C71500 (cobre-níquel, 30%)	380	9,1
C93200 (bronze para mancais)	376	9,0
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	1024	24,5
Liga AZ91D	1050	25,1
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	528 ^c	12,6 ^c
Liga Ti-5Al-2,5Sn	470 ^c	11,2 ^c
Liga Ti-6Al-4V	610 ^c	14,6 ^c
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	128	3,1
Platina (comercialmente pura)	132 ^d	3,2 ^d
Prata (comercialmente pura)	235	5,6
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	276	6,6
Tântalo (comercialmente puro)	139	3,3
Tungstênio (comercialmente puro)	138	3,3
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	456	10,9
Inconel 625	410	9,8
Monel 400	427	10,2
Liga Haynes 25	377	9,0
Invar	500	12,0
Superinvar	500	12,0
Kovar	460	11,0
Chumbo químico	129	3,1
Chumbo antimonial (6%)	135	3,2
Estanho (comercialmente puro)	222	5,3
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	150	3,6
Zinco (comercialmente puro)	395	9,4
Zircônio, classe 702 para reatores	285	6,8
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	775	18,5
• 96% puro	775	18,5
• 90% puro	775	18,5
Concreto	850–1150	20,3–27,5
Diamante (natural)	520	12,4
Arseneto de gálio	350	8,4

Tabela B.8
(Continuação)

Material	Condutividade Térmica	
	J/kg·K	10 ⁻² Btu/lb _m ·°F
Vidro, borossilicato (Pyrex)	850	20,3
Vidro, sodo-cálcico	840	20,0
Vitrocerâmico (Pyroceram)	975	23,3
Grafita		
• Extrudada	830	19,8
• Conformada isostaticamente	830	19,8
Sílica, fundida	740	17,7
Silício	700	16,7
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	670	16,0
• Sinterizado	590	14,1
Nitreto de silício		
• Prensado a quente	750	17,9
• Unido por reação	870	20,7
• Sinterizado	1100	26,3
Zircônia, 3 mol% Y ₂ O ₃	481	11,5
POLÍMEROS		
Epóxi	1050	25
Náilon 6,6	1670	40
Fenólico	1590–1760	38–42
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	1170–2300	28–55
Policarbonato (PC)	840	20
Poliéster (termofixo)	710–920	17–22
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE)	2300	55
• Alta densidade (HDPE)	1850	44,2
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	1170	28
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	1460	35
Polipropileno (PP)	1925	46
Poliestireno (PS)	1170	28
Politetrafluoretileno (PTFE)	1050	25
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	1050–1460	25–35
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	1300	31
Vidro-E	810	19,3
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% de umidade)	2900	69,3
• Carvalho vermelho (12% de umidade)	2900	69,3

^aÀ temperatura entre 50°C e 100°C.

^bA 100°C.

^cA 50°C.

^dA 0°C.

Fontes: *ASM Handbooks*, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbooks*, Vols. 1, 2 e 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, Nº 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978*, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.9

Valores de Resistividade Elétrica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais de Engenharia

<i>Material</i>	<i>Resistividade Elétrica, $\Omega \cdot m$</i>
METAIS E LIGAS METÁLICAS	
Aços-Carbono e Aços de Baixa Liga	
Liga de aço A36 ^a	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 1020 (recozida) ^a	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 1040 (recozida) ^a	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 4140 (temperada e revenida)	$2,20 \times 10^{-7}$
Liga de aço 4340 (temperada e revenida)	$2,48 \times 10^{-7}$
Aços Inoxidáveis	
Liga inoxidável 304 (recozida)	$7,2 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 316 (recozida)	$7,4 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 405 (recozida)	$6,0 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 440A (recozida)	$6,0 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 17-7PH (recozida)	$8,3 \times 10^{-7}$
Ferros Fundidos	
Ferros cinzentos	
• Classe G1800	$15,0 \times 10^{-7}$
• Classe G3000	$9,5 \times 10^{-7}$
• Classe G4000	$8,5 \times 10^{-7}$
Ferros nodulares	
• Classe 60-40-18	$5,5 \times 10^{-7}$
• Classe 80-55-06	$6,2 \times 10^{-7}$
• Classe 120-90-02	$6,2 \times 10^{-7}$
Ligas de Alumínio	
Liga 1100 (recozida)	$2,9 \times 10^{-8}$
Liga 2024 (recozida)	$3,4 \times 10^{-8}$
Liga 6061 (recozida)	$3,7 \times 10^{-8}$
Liga 7075 (tratamento T6)	$5,22 \times 10^{-8}$
Liga 356,0 (tratamento T6)	$4,42 \times 10^{-8}$
Ligas de Cobre	
C11000 (cobre eletrolítico tenaz, recozido)	$1,72 \times 10^{-8}$
C17200 (berílio-cobre)	$5,7 \times 10^{-8}$ – $1,15 \times 10^{-7}$
C26000 (latão para cartuchos)	$6,2 \times 10^{-8}$
C36000 (latão de fácil usinagem)	$6,6 \times 10^{-8}$
C71500 (cobre-níquel, 30%)	$37,5 \times 10^{-8}$
C93200 (bronze para mancais)	$14,4 \times 10^{-8}$
Ligas de Magnésio	
Liga AZ31B	$9,2 \times 10^{-8}$
Liga AZ91D	$17,0 \times 10^{-8}$
Ligas de Titânio	
Comercialmente puro (ASTM classe 1)	$4,2 \times 10^{-7}$ – $5,2 \times 10^{-7}$
Liga Ti–5Al–2,5Sn	$15,7 \times 10^{-7}$
Liga Ti–6Al–4V	$17,1 \times 10^{-7}$
Metais Preciosos	
Ouro (comercialmente puro)	$2,35 \times 10^{-8}$
Platina (comercialmente pura)	$10,60 \times 10^{-8}$
Prata (comercialmente pura)	$1,47 \times 10^{-8}$

Tabela B.9
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Resistividade Elétrica, $\Omega \cdot m$</i>
Metais Refratários	
Molibdênio (comercialmente puro)	$5,2 \times 10^{-8}$
Tântalo (comercialmente puro)	$13,5 \times 10^{-8}$
Tungstênio (comercialmente puro)	$5,3 \times 10^{-8}$
Ligas Não Ferrosas Diversas	
Níquel 200	$0,95 \times 10^{-7}$
Inconel 625	$12,90 \times 10^{-7}$
Monel 400	$5,47 \times 10^{-7}$
Liga Haynes 25	$8,9 \times 10^{-7}$
Invar	$8,2 \times 10^{-7}$
Superinvar	$8,0 \times 10^{-7}$
Kovar	$4,9 \times 10^{-7}$
Chumbo químico	$2,06 \times 10^{-7}$
Chumbo antimonial (6%)	$2,53 \times 10^{-7}$
Estanho (comercialmente puro)	$1,11 \times 10^{-7}$
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	$1,50 \times 10^{-7}$
Zinco (comercialmente puro)	$62,0 \times 10^{-7}$
Zircônio, classe 702 para reatores	$3,97 \times 10^{-7}$
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES	
Óxido de alumínio	
• 99,9% puro	$>10^{13}$
• 96% puro	$>10^{12}$
• 90% puro	$>10^{12}$
Concreto (seco)	10^9
Diamante	
• Natural	$10-10^{14}$
• Sintético	$1,5 \times 10^{-2}$
Arseneto de gálio (intrínseco)	10^6
Vidro, borossilicato (Pyrex)	$\sim 10^{13}$
Vidro, sodo-cálcico	$10^{10}-10^{11}$
Vitrocerâmico (Pyroceram)	2×10^{14}
Grafita	
• Extrudada (com a direção do grão)	$7 \times 10^{-6}-20 \times 10^{-6}$
• Conformada isostaticamente	$10 \times 10^{-6}-18 \times 10^{-6}$
Sílica, fundida	$>10^{18}$
Silício (intrínseco)	2500
Carbeto de silício	
• Prensado a quente	$1,0-10^9$
• Sinterizado	$1,0-10^9$
Nitreto de silício	
• Prensado isostaticamente a quente	$>10^{12}$
• Unido por reação	$>10^{12}$
• Sinterizado	$>10^{12}$
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	10^{10}
POLÍMEROS	
Elastômeros	
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	$3,5 \times 10^8$
• Estireno-butadieno (SBR)	6×10^{11}
• Silicone	10^{13}
Epóxi	$10^{10}-10^{13}$

Tabela B.9
(Continuação)

<i>Material</i>	<i>Resistividade Elétrica, $\Omega \cdot m$</i>
Náilon 6,6	10^{12} – 10^{13}
Fenólico	10^9 – 10^{10}
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	4×10^{14}
Polycarbonato (PC)	2×10^{14}
Poliéster (termofixo)	10^{13}
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	6×10^{14}
Polietileno	
• Baixa densidade (LDPE)	10^{15} – 5×10^{16}
• Alta densidade (HDPE)	10^{15} – 5×10^{16}
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE)	$>5 \times 10^{14}$
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	10^{12}
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	$>10^{12}$
Polipropileno (PP)	$>10^{14}$
Poliestireno (PS)	$>10^{14}$
Politetrafluoretileno (PTFE)	10^{17}
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	$>10^{14}$
MATERIAIS FIBROSOS	
Carbono	
• Módulo-padrão (precursor PAN)	17×10^{-6}
• Módulo intermediário (precursor PAN)	15×10^{-6}
• Módulo alto (precursor PAN)	$9,5 \times 10^{-6}$
• Módulo ultra-alto (precursor piche)	$1,35 \times 10^{-6}$ – 5×10^{-6}
Vidro-E	4×10^{14}
MATERIAIS COMPÓSITOS	
Madeira	
• Pinheiro de Douglas (seco em forno)	
Paralelo ao grão	10^{14} – 10^{16}
Perpendicular ao grão	10^{14} – 10^{16}
• Carvalho vermelho (seco em forno)	
Paralelo ao grão	10^{14} – 10^{16}
Perpendicular ao grão	10^{14} – 10^{16}

^aA 0°C.

Fontes: *ASM Handbooks*, Vols. 1 e 2, *Engineered Materials Handbooks*, Vols. 1, 2 e 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edição, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, Nº 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978*, The McGraw-Hill Companies, Nova York, NY; e especificações técnicas de fabricantes dos materiais.

Tabela B.10 Composição de Ligas Metálicas Cujos Dados Estão Incluídos nas Tabelas B.1 a B.9

<i>Liga (Designação UNS)</i>	<i>Composição (%p)</i>
AÇOS-CARBONO E AÇOS DE BAIXA LIGA	
A36 (ASTM A36)	98,0 Fe (mín), 0,29 C, 1,0 Mn, 0,28 Si
1020 (G10200)	99,1 Fe (mín), 0,20 C, 0,45 Mn
1040 (G10400)	98,6 Fe (mín), 0,40 C, 0,75 Mn
4140 (G41400)	96,8 Fe (mín), 0,40 C, 0,90 Cr, 0,20 Mo, 0,9 Mn
4340 (G43400)	95,2 Fe (mín), 0,40 C, 1,8 Ni, 0,80 Cr, 0,25 Mo, 0,7 Mn
AÇOS INOXIDÁVEIS	
304 (S30400)	66,4 Fe (mín), 0,08 C, 19,0 Cr, 9,25 Ni, 2,0 Mn
316 (S31600)	61,9 Fe (mín), 0,08 C, 17,0 Cr, 12,0 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn
405 (S40500)	83,1 Fe (mín), 0,08 C, 13,0 Cr, 0,20 Al, 1,0 Mn
440A (S44002)	78,4 Fe (mín), 0,70 C, 17,0 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn
17-7PH (S17700)	70,6 Fe (mín), 0,09 C, 17,0 Cr, 7,1 Ni, 1,1 Al, 1,0 Mn

Tabela B.10 (Continuação)

Liga (Designação UNS)	Composição (%p)
FERROS FUNDIDOS	
Classe G1800 (F10004)	Fe (restante), 3,4–3,7 C, 2,8–2,3 Si, 0,65 Mn, 0,15 P, 0,15 S
Classe G3000 (F10006)	Fe (restante), 3,1–3,4 C, 2,3–1,9 Si, 0,75 Mn, 0,10 P, 0,15 S
Classe G4000 (F10008)	Fe (restante), 3,0–3,3 C, 2,1–1,8 Si, 0,85 Mn, 0,07 P, 0,15 S
Classe 60-40-18 (F32800)	Fe (restante), 3,4–4,0 C, 2,0–2,8 Si, 0–1,0 Ni, 0,05 Mg
Classe 80-55-06 (F33800)	Fe (restante), 3,3–3,8 C, 2,0–3,0 Si, 0–1,0 Ni, 0,05 Mg
Classe 120-90-02 (F36200)	Fe (restante), 3,4–3,8 C, 2,0–2,8 Si, 0–2,5 Ni, 0–1,0 Mo, 0,05 Mg
LIGAS DE ALUMÍNIO	
1100 (A91100)	99,00 Al (mín), 0,20 Cu (máx.)
2024 (A92024)	90,75 Al (mín), 4,4 Cu, 0,6 Mn, 1,5 Mg
6061 (A96061)	95,85 Al (mín), 1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr
7075 (A97075)	87,2 Al (mín), 5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr
356,0 (A03560)	90,1 Al (mín), 7,0 Si, 0,3 Mg
LIGAS DE COBRE	
(C11000)	99,90 Cu (mín), 0,04 O (máx)
(C17200)	96,7 Cu (mín), 1,9 Be, 0,20 Co
(C26000)	Zn (restante), 70 Cu, 0,07 Pb, 0,05 Fe (máx)
(C36000)	60,0 Cu (mín), 35,5 Zn, 3,0 Pb
(C71500)	63,75 Cu (mín), 30,0 Ni
(C93200)	81,0 Cu (mín), 7,0 Sn, 7,0 Pb, 3,0 Zn
LIGAS DE MAGNÉSIO	
AZ31B (M11311)	94,4 Mg (mín), 3,0 Al, 0,20 Mn (mín), 1,0 Zn, 0,1 Si (máx)
AZ91D (M11916)	89,0 Mg (mín), 9,0 Al, 0,13 Mn (mín), 0,7 Zn, 0,1 Si (máx)
LIGAS DE TITÂNIO	
Comercial, classe 1 (R50250)	99,5 Ti (mín)
Ti–5Al–2,5Sn (R54520)	90,2 Ti (mín), 5,0 Al, 2,5 Sn
Ti–6Al–4V (R56400)	87,7 Ti (mín), 6,0 Al, 4,0 V
LIGAS DIVERSAS	
Níquel 200	99,0 Ni (mín)
Inconel 625	58,0 Ni (mín), 21,5 Cr, 9,0 Mo, 5,0 Fe, 3,65 Nb + Ta, 1,0 Co
Monel 400	63,0 Ni (mín), 31,0 Cu, 2,5 Fe, 0,2 Mn, 0,3 C, 0,5 Si
Liga Haynes 25	49,4 Co (mín), 20 Cr, 15 W, 10 Ni, 3 Fe (máx), 0,10 C, 1,5 Mn
Invar (K93601)	64 Fe, 36 Ni
Superinvar	63 Fe, 32 Ni, 5 Co
Kovar	54 Fe, 29 Ni, 17 Co
Chumbo químico (L51120)	99,90 Pb (mín)
Chumbo antimonial, 6% (L53105)	94 Pb, 6 Sb
Estanho (comercialmente puro) (ASTM B339A)	98,85 Pb (mín)
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb) (ASTM B32 classe 60)	60 Sn, 40 Pb
Zinco (comercialmente puro) (Z21210)	99,9 Zn (mín), 0,10 Pb (máx)
Zircônio, classe 702 para reatores (R60702)	99,2 Zr + Hf (mín), 4,5 Hf (máx), 0,2 Fe + Cr

Fontes: ASM Handbooks, Vols. 1 e 2, ASM International, Materials Park, OH.

Este apêndice contém informações sobre os preços do conjunto de materiais cujas propriedades se encontram no Apêndice B. A coleta de dados válidos para o custo de materiais é uma tarefa extremamente difícil, o que explica a escassez de informações sobre preços de materiais na literatura. Uma razão para isso é que existem três categorias de preços: do fabricante, do distribuidor e do revendedor. Na maioria das circunstâncias, citamos os preços dos distribuidores. Para alguns materiais (por exemplo, cerâmicas especiais como carbetos de silício e nitreto de silício), foi necessário adotar os preços dos fabricantes. Além disso, pode haver uma variação significativa no custo de um material específico. Há várias razões para isso. Em primeiro lugar, cada revendedor tem sua própria política de preços. Além disso, o custo depende da quantidade de material comprado e, ainda, de como ele foi processado ou tratado. Preferencialmente foram coletados dados para pedidos relativamente grandes — ou seja, quantidade da ordem de 900 kg (2000 lb_m) para os materiais que normalmente são vendidos a granel — e, também, para formas/tratamentos comuns. Sempre que possível, coletamos os preços de pelo menos três distribuidores/fabricantes.

As informações dos preços foram reunidas em janeiro de 2007. Os dados estão em dólares norte-americanos por quilograma; além disso, esses dados estão expressos tanto em faixas de preços quanto em valores individuais. A ausência de uma faixa de preços (ou seja, quando um único valor é citado) significa que a variação é pequena, ou que, em razão de dados limitados, não foi possível identificar uma faixa de preços. Além disso, uma vez que os preços dos materiais variam com o tempo, utilizou-se um índice de custo relativo; esse índice representa o custo por unidade de massa (ou o custo médio por unidade de massa) de um material dividido pelo custo médio por unidade de massa de um material de engenharia comum — o aço-carbono A36. Embora o preço de determinado material varie com o tempo, a razão entre o preço desse material e de outro irá, muito provavelmente, variar mais lentamente.

<i>Material/Condição</i>	<i>Custo (US\$/kg)</i>	<i>Custo Relativo</i>
AÇOS-CARBONO E AÇOS DE BAIXA LIGA		
Liga de aço A36		
• Chapa, laminada a quente	0,90–1,50	1,00
• Cantoneira, laminada a quente	1,00–1,65	1,0
Liga de aço 1020		
• Chapa, laminada a quente	0,90–1,65	1,0
• Chapa, laminada a frio	0,85–1,40	0,9
Liga de aço 1040		
• Chapa, laminada a quente	0,90–0,95	0,7
• Chapa, laminada a frio	2,20	1,7
Liga de aço 4140		
• Barra, normalizada	1,50–2,60	1,6
• Classe H (redonda), normalizada	5,00	3,9
Liga de aço 4340		
• Barra, recozida	2,55	2,0
• Barra, normalizada	3,60	2,8

<i>Material/Condição</i>	<i>Custo (US\$/kg)</i>	<i>Custo Relativo</i>
AÇOS INOXIDÁVEIS		
Liga inoxidável 304	6,20–9,20	6,0
Liga inoxidável 316	6,20–11,70	7,3
Liga inoxidável 17-7PH	9,20	7,1
FERROS FUNDIDOS		
Ferros cinzentos (todas as classes)	1,75–2,40	1,7
Ferros nodulares (todas as classes)	2,00–3,20	2,0
LIGAS DE ALUMÍNIO		
Alumínio (não ligado)	2,65–2,75	2,1
Liga 1100		
• Folha, recozida	5,30–5,50	4,2
Liga 2024		
• Folha, revenido T3	12,50–19,50	12,9
• Barra, revenido T351	11,00–21,00	13,4
Liga 5052		
• Folha, revenido H32	4,85–5,10	3,9
Liga 6061		
• Folha, revenido T6	6,60–8,50	5,7
• Barra, revenido T651	5,10–7,50	5,0
Liga 7075		
• Folha, revenido T6	11,30–14,70	10,0
Liga 356,0		
• Como fundida, alta produção	2,70–3,35	2,4
• Como fundida, peças personalizadas	17,50	13,6
• Revenido T6, peças personalizadas	18,90	14,7
LIGAS DE COBRE		
Cobre (não ligado)	5,60–7,00	4,8
Liga C11000 (cobre eletrolítico tenaz), folha	7,60–11,60	7,4
Liga C17200 (berílio-cobre), folha	9,00–36,00	17,5
Liga C26000 (latão para cartuchos), folha	7,10–12,80	7,5
Liga C36000 (latão de fácil usinagem), folha, barra	7,20–10,90	7,0
Liga C71500 (cobre-níquel, 30%), folha	27,00	21,0
Liga C93200 (bronze para mancais)		
• Barra	9,70	7,5
• Como fundida, peça personalizada	23,00	17,9
LIGAS DE MAGNÉSIO		
Magnésio (não ligado)	3,00–3,30	2,4
Liga AZ31B		
• Folha (laminada)	17,60–46,00	23,4
• Extrudada	9,90–14,30	9,4
Liga AZ91D (como fundida)	3,40	2,6
LIGAS DE TITÂNIO		
Comercialmente pura		
• ASTM classe 1, recozida	100,00–120,00	85,6
• ASTM classe 2, recozida	90,00–160,00	95,9

<i>Material/Condição</i>	<i>Custo (US\$/kg)</i>	<i>Custo Relativo</i>
Liga Ti-5Al-2,5Sn	110,00–120,00	89,3
Liga Ti-6Al-4V	66,00–154,00	94,2
METAIS PRECIOSOS		
Ouro, lingote	18.600–20.900	15.300
Platina, lingote	32.100–40.000	28.400
Prata, lingote	350–450	313
METAIS REFRAATÓRIOS		
Molibdênio, pureza comercial	180–300	161
Tântalo, pureza comercial	400–420	318
Tungstênio, pureza comercial	225	175
LIGAS NÃO FERROSAS DIVERSAS		
Níquel, pureza comercial	25,00–34,50	23,7
Níquel 200	35,00–74,00	46,8
Inconel 625	59,00–88,00	55,5
Monel 400	15,00–33,00	16,8
Liga Haynes 25	143,00–165,00	120
Invar	44,00–54,00	37,2
Superinvar	44,00	34,2
Kovar	50,00–66,00	44,3
Chumbo químico		
• Lingote	1,50–2,00	1,4
• Chapa	2,15–4,40	2,5
Chumbo antimonial (6%)		
• Lingote	2,30–3,90	2,4
• Chapa	3,10–6,10	3,4
Estanho, pureza comercial	9,75–10,75	8,0
Solda (60Sn-40Pb), barra	8,10–16,50	9,4
Zinco, pureza comercial, lingote ou anodo	2,00–4,65	2,8
Zircônio, classe 702 para reatores, chapa	46,00–88,00	52,2
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Óxido de alumínio		
• Pó calcinado, 99,8% de pureza, tamanho de partícula entre 0,4 e 5 µm	1,85–2,80	1,8
• Meio para moinho de bolas, 99% de pureza, $\frac{1}{4}$ in de diâmetro	39,00–52,00	35,1
• Meio para moinho de bolas, 96% de pureza, $\frac{1}{4}$ in de diâmetro	33,00	25,6
• Meio para moinho de bolas, 90% de pureza, $\frac{1}{4}$ in de diâmetro	16,00	12,4
Concreto, misturado	0,05	0,04
Diamante		
• Sintético, 30-40 mesh, classe industrial	7700	6000
• Natural, pulverizado, 45 µm, abrasivo para polimento	2300	1800
• Natural, classe industrial, $\frac{1}{3}$ quilate	50.000–85.000	52.400
Arseneto de gálio		
• Classe mecânica, pastilhas com 75 mm de diâmetro, ~625 µm de espessura	3900	3000
• Primeira classe, pastilhas com 75 mm de diâmetro, ~625 µm de espessura	6500	5000
Vidro, borossilicato (Pyrex), chapa	9,20–11,30	7,9

<i>Material/Condição</i>	<i>Custo (US\$/kg)</i>	<i>Custo Relativo</i>
Vidro, sodo-cálcico, chapa	0,56–1,35	0,7
Vitrocerâmico (Pyroceram), chapa	12,65–16,55	11,3
Grafita		
• Pulverizada, sintética, > 99% de pureza, tamanho de partícula ~10 µm	1,80–7,00	3,1
• Peças prensadas isostaticamente, alta pureza, tamanho de partícula ~20 µm	50,00–125,00	65,3
Sílica, fundida, chapa	1200–1700	1100
Silício		
• Classe para testes, não dopado, pastilhas com 100 mm de diâmetro, ~425 µm de espessura	5100–9000	5500
• Primeira classe, não dopado, pastilhas com 100 µm de diâmetro, ~425 µm de espessura	8000–14.000	8800
Carbeto de silício		
• Meio para moinho de bolas de fase α, ¼ in de diâmetro, sinterizado	250,00	194
Nitreto de silício		
• Pó, tamanho de partícula submicrométrico	100–200	100
• Esferas, acabamento por polimento, diâmetro entre 0,25 e 0,50 in, prensado isostaticamente a quente	1000–4000	1600
Zircônia (5 %mol Y ₂ O ₃), meio para moinho de bolas de 15 mm diâmetro	50–200	97,1
POLÍMEROS		
Borracha butadieno-acrilonitrila (nitrila)		
• Crua e não processada	4,00	3,1
• Folha extrudada (¼ – ⅛ in de espessura)	8,25	6,4
• Folha calandrada (¼ – ⅛ in de espessura)	5,25–7,40	4,9
Borracha estireno-butadieno (SBR)		
• Crua e não processada	1,70	1,3
• Folha extrudada (¼ – ⅛ in de espessura)	5,05	3,9
• Folha calandrada (¼ – ⅛ in de espessura)	3,25–3,75	2,7
Borracha de silicone		
• Crua e não processada	9,90–14,00	9,5
• Folha extrudada (¼ – ⅛ in de espessura)	28,00–29,50	22,4
• Folha calandrada (¼ – ⅛ in de espessura)	7,75–12,00	7,7
Resina epóxi, forma bruta	2,20–2,80	1,9
Náilon 6,6		
• Forma bruta	3,20–4,00	2,8
• Extrudado	12,80	9,9
Resina fenólica, forma bruta	1,65–1,90	1,4
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)		
• Forma bruta	4,00–7,00	4,3
• Folha	40,00–100,00	54,3
Policarbonato (PC)		
• Forma bruta	3,00–4,70	2,9
• Folha	10,50	8,2
Poliéster (termofixo), forma bruta	3,10–4,30	2,7
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK), forma bruta	90,00–105,00	76,0

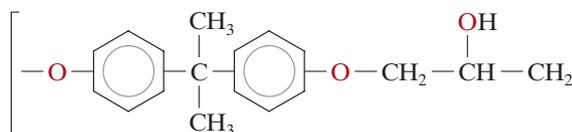
<i>Material/Condição</i>	<i>Custo (US\$/kg)</i>	<i>Custo Relativo</i>
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE), forma bruta	1,60–1,85	1,3
• Alta densidade (HDPE), forma bruta	1,20–1,75	1,2
• Ultra-alto peso molecular (UHMWPE), forma bruta	2,20–3,00	2,1
Poli(tereftalato de etileno) (PET)		
• Forma bruta	1,50–1,75	1,3
• Folha	3,30–5,40	3,4
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)		3,1
• Forma bruta	2,60–5,40	3,1
• Folha extrudada ($\frac{1}{4}$ in de espessura)	4,65–6,05	4,1
Polipropileno (PP), forma bruta	1,05–1,70	1,2
Poliestireno (PS), forma bruta	1,55–1,95	1,4
Politetrafluoretileno (PTFE)		
• Forma bruta	14,80–16,90	11,9
• Bastão	21,00	16,3
. Poli(cloreto de vinila) (PVC), forma bruta	1,10–1,85	1,2
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49), contínuas	35,00–100,00	38,8
Carbono (precursor PAN), contínuas		
• Módulo-padrão	40,00–80,00	48,1
• Módulo intermediário	60,00–130,00	69,1
• Módulo alto	220,00–275,00	193
• Módulo ultra-alto	1750–2650	1700
Vidro-E, contínuas	1,55–2,65	1,6
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Prepreg de epóxi com fibras contínuas de aramida (Kevlar 49)	75,00–100,00	66,8
Prepreg de epóxi com fibras contínuas de carbono		
• Módulo-padrão	49,00–66,00	43,1
• Módulo intermediário	75,00–240,00	123
• Módulo alto	120,00–725,00	330
Prepreg de epóxi com fibras contínuas de vidro-E	24,00–50,00	28,3
Madeiras		
• Pinheiro de Douglas	0,61–0,97	0,6
• Pinus Ponderosa	1,15–1,50	1,0
• Carvalho vermelho	3,35–3,75	2,8

Apêndice D Estruturas de Unidades de Repetição para Polímeros Comuns

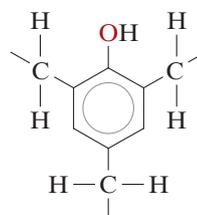
Nome Químico

Estrutura da Unidade de Repetição

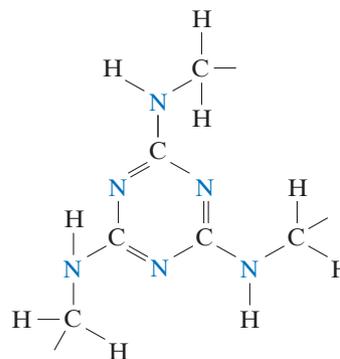
Epóxi (diglicidileter de bisfenol A, DGEBA)



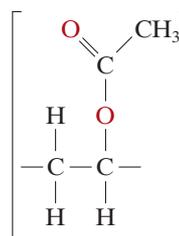
Fenol-formaldeído (Fenólica)



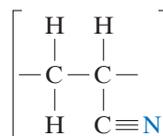
Melamina-formaldeído (melamina)

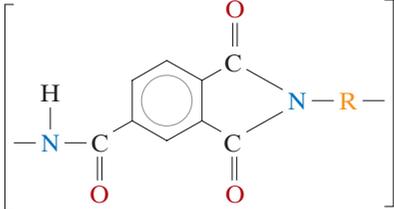
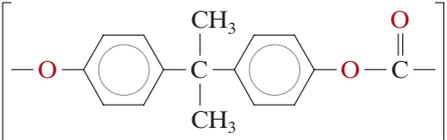


Poli(acetato de vinila) (PVAc)



Poliacrilonitrila (PAN)

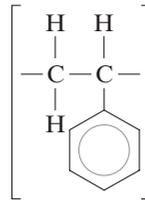


Nome Químico	Estrutura da Unidade de Repetição
Poli(álcool vinílico) (PVA)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{OH} \end{array} \right]$
Poli(amida-imida) (PAI)	
Polibutadieno	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array} \right]$
Policarbonato (PC)	
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]$
Policloropreno	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array} \right]$
Poli(clorotrifluoretileno)	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right]$
Poli(dicloreto de vinilideno) (PVDC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]$
Polidimetilsiloxano (borracha de silicone)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$

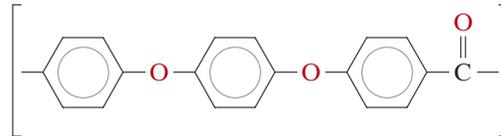
Nome Químico

Estrutura da Unidade de Repetição

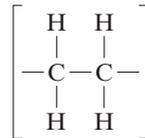
Poliestireno (PS)



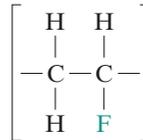
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)



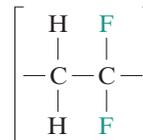
Polietileno (PE)



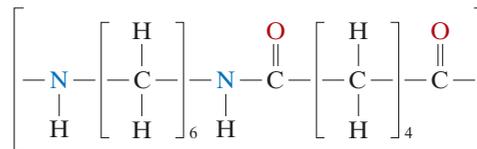
Poli(flúoreto de vinila) (PVF)



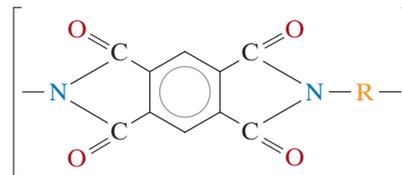
Poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF)



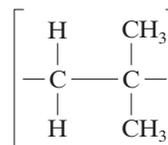
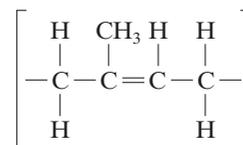
Poli(hexametileno adipamida) (náilon 6,6)



Poli-imida



Poli-isobutileno

*cis*-Poli-isopreno (borracha natural)

Nome Químico	Estrutura da Unidade de Repetição
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$
Poli(óxido de fenileno) (PPO)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]$
Poli(parafenileno tereftalamida) (aramida)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]$
Polipropileno (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]$
Poli(sulfeto de fenileno) (PPS)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{S} \end{array} \right]$
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]$

Temperaturas de Transição Vítrea e de Fusão para Materiais Poliméricos Comuns

<i>Polímero</i>	<i>Temperatura de Transição Vítrea [°C (°F)]</i>	<i>Temperatura de Fusão [°C (°F)]</i>
Aramida	375 (705)	~640 (~1185)
Poli-imida (termoplástica)	280–330 (535–625)	<i>a</i>
Poli(amida-imida)	277–289 (530–550)	<i>a</i>
Policarbonato	150 (300)	265 (510)
Poli(éter-éter-cetona)	143 (290)	334 (635)
Poliacrilonitrila	104 (220)	317 (600)
Poliestireno		
• Atático	100 (212)	<i>a</i>
• Isotático	100 (212)	240 (465)
Poli(tereftalato de butileno)	—	220–267 (428–513)
Poli(cloreto de vinila)	87 (190)	212 (415)
Poli(sulfeto de fenileno)	85 (185)	285 (545)
Poli(tereftalato de etileno)	69 (155)	265 (510)
Náilon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poli(metacrilato de metila)		
• Sindiotático	3 (35)	105 (220)
• Isotático	3 (35)	45 (115)
Polipropileno		
• Isotático	–10 (15)	175 (347)
• Atático	–18 (0)	175 (347)
Poli(dicloreto de vinilideno)		
• Atático	–18 (0)	175 (347)
Poli(floureto de vinila)	–20 (–5)	200 (390)
Poli(floureto de vinilideno)	–35 (–30)	—
Policloropreno (borracha de cloropreno neoprene)	–50 (–60)	80 (175)
Poli-isobutileno	–70 (–95)	128 (260)
<i>cis</i> -Poli-isopreno	–73 (–100)	28 (80)
Polibutadieno		
• Sindiotático	–90 (–130)	154 (310)
• Isotático	–90 (–130)	120 (250)
Polietileno de alta densidade	–90 (–130)	137 (279)
Politetrafluoretileno	–97 (–140)	327 (620)
Polietileno de baixa densidade	–110 (–165)	115 (240)
Poli(dimetilsiloxano) (borracha de silicone)	–123 (–190)	–54 (–65)

^aEsses polímeros são normalmente pelo menos 95% não cristalinos.

- A**
- abrasivo.** Material duro e resistente ao desgaste (comumente uma cerâmica), que é usado para desgastar, esmerilhar ou cortar outro material.
- absorção.** Fenômeno óptico segundo o qual a energia de um fóton de luz é assimilada no interior de uma substância, normalmente por polarização eletrônica ou por um evento de excitação de elétrons.
- aço inoxidável.** Liga de aço altamente resistente à corrosão em diversos ambientes. O elemento de liga predominante é o cromo, que deve estar presente em uma concentração de pelo menos 11 %p; também são possíveis adições de outros elementos de liga, que incluem o níquel e o molibdênio.
- aço-carbono.** Liga ferrosa na qual o carbono é o elemento de liga principal.
- aço-liga.** Liga ferrosa (ou à base de ferro) que contém concentrações apreciáveis de elementos de liga (outros elementos além do C e de quantidades residuais de Mn, Si, S e P). Esses elementos de liga são adicionados, em geral, para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.
- aços de alta resistência e baixa liga (ARBL).** Aços relativamente resistentes e que possuem um baixo teor de carbono, com um total de elementos de liga menor que aproximadamente 10 %p.
- adesivo.** Substância que une as superfícies de dois outros materiais (denominados *aderentes*).
- alívio de tensões.** Tratamento térmico para a remoção de tensões residuais.
- alotropia.** Possibilidade da existência de duas ou mais estruturas cristalinas diferentes para uma substância (em geral, um sólido elementar).
- amorfo.** Possui uma estrutura não cristalina.
- ânion.** Íon carregado negativamente.
- anisotrópico.** Exibe diferentes valores de uma propriedade em diferentes direções cristalográficas.
- anodo.** Eletrodo em uma célula eletroquímica ou em um par galvânico que sofre oxidação, ou que cede elétrons.
- anodo de sacrifício.** Metal ou liga ativa que sofre corrosão preferencialmente, protegendo outro metal ou liga ao qual está acoplado eletricamente.
- antiferromagnetismo.** Fenômeno observado em alguns materiais (por exemplo, MnO): ocorre um cancelamento total do momento magnético como resultado de um acoplamento antiparalelo de átomos ou de íons adjacentes. O sólido macroscópico não possui nenhum momento magnético resultante.
- atática.** Tipo de configuração de cadeia polimérica (estereoisômero) no qual os grupos laterais estão posicionados de maneira aleatória em um dos lados da cadeia.
- austenita.** Ferro que possui estrutura cúbica de faces centradas; também, ligas de ferro e de aço que têm uma estrutura cristalina FCC.
- austenitização.** Formação de austenita mediante o aquecimento de uma liga ferrosa acima da sua temperatura crítica superior — até alcançar a região da fase austenítica no diagrama de fases.
- autodifusão.** Migração atômica que ocorre em metais puros.
- autointersticial.** Átomo ou íon hospedeiro posicionado em um sítio intersticial da rede cristalina.
- B**
- bainita.** Produto de uma transformação austenítica encontrado em alguns aços e ferros fundidos. Ela se forma em temperaturas entre aquelas em que ocorrem as transformações perlítica e martensítica. A microestrutura consiste em ferrita α e uma fina dispersão de cementita.
- banda de condução.** Para os isolantes e semicondutores elétricos, é a banda de energia eletrônica mais baixa que está vazia de elétrons a 0 K. Os elétrons de condução são aqueles que foram excitados para estados localizados no interior dessa banda.
- banda de valência.** Para os materiais sólidos, é a banda de energia eletrônica que contém os elétrons de valência.
- banda eletrônica de energia.** Série de estados de energia dos elétrons com espaçamento muito próximo entre si em relação às suas energias.
- bifuncional.** Designa monômeros que podem reagir para formar duas ligações covalentes com outros monômeros para criar uma estrutura molecular bidimensional em forma de cadeia.
- bronze.** Liga cobre-estanho rica em cobre; também são possíveis bronzes de alumínio, silício e níquel.
- buraco (elétron).** Para os semicondutores e isolantes, representa um estado eletrônico vazio na banda de valência que, em um campo elétrico, se comporta como um portador de cargas positivo.
- C**
- calcinação.** Reação à alta temperatura em que um material sólido se dissocia para formar um gás e outro sólido. É uma das etapas na produção do cimento.
- calor específico (c_p , c_v).** Capacidade calorífica por unidade de massa do material.
- campo elétrico (\mathcal{E}).** Gradiente de voltagem.
- capacidade calorífica (C_p , C_v).** Quantidade de calor necessária para produzir uma elevação de temperatura unitária em um mol de um material.
- capacitância (C).** Habilidade de um capacitor em armazenar cargas, sendo definida como a magnitude da carga armazenada em cada uma das placas do capacitor dividida pela voltagem aplicada.
- carbonetização.** Processo segundo o qual a concentração de carbono na superfície de uma liga ferrosa é aumentada pela difusão de carbono a partir do ambiente circunvizinho.
- carga.** Substância inerte que é adicionada a um polímero para melhorar ou modificar suas propriedades.
- cátion.** Íon metálico carregado positivamente.
- catodo.** Eletrodo em uma célula eletroquímica ou par galvânico no qual ocorreu redução; ou seja, é o eletrodo que recebe elétrons de um circuito externo.
- célula unitária.** Unidade estrutural básica de uma estrutura cristalina. Em geral, é definida em termos das posições de átomos (ou íons) dentro do volume de um paralelepípedo.

cementação (ou endurecimento da camada superficial). Endurecimento da superfície exterior (ou “casca”) de um componente de aço por um processo de carbonetação ou nitretação; é usada para melhorar a resistência ao desgaste e à fadiga.

cementita. Carbetto de ferro (Fe_3C).

cementita globulizada (esferoidita). Microestrutura encontrada em ligas de aço, que consiste em partículas esféricas de cementita em uma matriz de ferrita α . É produzida por um tratamento térmico apropriado em temperatura elevada da perlita, bainita ou martensita, e é relativamente mole.

cementita proeutetoide. Cementita primária que coexiste com a perlita em aços hipereutetoides.

cerâmica. Composto formado por elementos metálicos e não metálicos no qual a ligação interatômica é predominantemente iônica.

cermeto. Material compósito formado pela combinação de materiais cerâmicos e metálicos. Os cermetos mais comuns são os carbeto-cimentados, que são materiais compostos por uma cerâmica extremamente dura (por exemplo, WC, TiC), unida por um metal dúctil, tal como o cobalto ou o níquel.

choque térmico. Fratura de um material frágil resultante das tensões introduzidas por uma rápida variação na temperatura.

cimento. Substância (com frequência uma cerâmica) que liga, por meio de uma reação química, agregados particulados em uma estrutura coesa. Nos cimentos hidráulicos a reação química é de hidratação, ou seja, envolve a água.

cinética. Estudo das taxas de reação e dos fatores que as afetam.

circuito integrado. Milhões de elementos de circuitos eletrônicos (transistores, diodos, resistores, capacitores etc.) incorporados em um *chip* de silício muito pequeno.

cis. No caso dos polímeros, é um prefixo que representa um tipo de estrutura molecular. Para alguns átomos da cadeia de carbono insaturada, em uma unidade de repetição, um átomo ou grupo lateral pode estar localizado em um dos lados da ligação dupla ou em uma posição diretamente oposta a esta, a 180° de rotação. Em uma estrutura cis, dois desses grupos laterais dentro de uma mesma unidade de repetição estão localizados do mesmo lado (por exemplo, cis-isopreno).

cisalhamento. Força aplicada para causar ou tender a causar um deslizamento relativo entre duas partes adjacentes de um mesmo corpo em uma direção paralela ao seu plano de contato.

cisão. Processo de degradação de polímeros no qual as ligações da cadeia molecular são rompidas por reações químicas ou pela exposição à radiação ou ao calor.

coeficiente de difusão (D). Constante de proporcionalidade entre o fluxo por difusão e o gradiente de concentração na primeira Lei de Fick. Sua magnitude é indicativo da taxa de difusão atômica.

coeficiente de expansão térmica linear. Veja **coeficiente de expansão térmica, linear (α_l)**.

coeficiente de expansão térmica, linear (α_l). Variação fracional do comprimento dividida pela variação na temperatura.

coeficiente de Poisson (ν). Para a deformação elástica, é a razão negativa entre as deformações lateral e axial resultantes da aplicação de uma tensão axial.

coercividade (ou campo coercivo, H_c). Campo magnético aplicado necessário para reduzir a zero a densidade do fluxo magnético de um material ferrimagnético ou ferromagnético magnetizado.

componente. Constituinte químico (elemento ou composto) de uma liga, que pode ser usado para especificar a sua composição.

composição (C_i). Teor relativo de um elemento ou constituinte específico (i) em uma liga, expresso geralmente em porcentagem em peso ou porcentagem atômica.

compósito carbono-carbono. Compósito composto por fibras contínuas de carbono inseridas em uma matriz de carbono. A matriz foi originalmente uma resina polimérica, que foi subsequentemente pirolisada para formar carbono.

compósito com matriz cerâmica (CMC). Compósito no qual tanto a matriz quanto as fases dispersas são materiais cerâmicos. A fase dispersa é adicionada normalmente para melhorar a tenacidade à fratura.

compósito com matriz metálica (CMM). Material compósito que possui

um metal ou uma liga metálica como a fase matriz. A fase dispersa pode ser composta por partículas, fibras ou *whiskers*, os quais são, em geral, mais rígidos, mais resistentes e/ou mais duros do que a fase matriz.

compósito com matriz polimérica (PMC). Material compósito para o qual a matriz é uma resina polimérica e que possui fibras (normalmente de vidro, carbono ou aramida) como a fase dispersa.

compósito com partículas grandes. Tipo de compósito reforçado com partículas em que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas ao nível atômico; as partículas reforçam a fase matriz.

compósito estrutural. Compósito cujas propriedades dependem do projeto geométrico dos elementos estruturais. Os compósitos laminados e os painéis sanduíche são subclasses desse tipo de compósito.

compósito híbrido. Compósito reforçado com dois ou mais tipos de fibras (por exemplo, vidro e carbono).

compósito laminado. Série de lâminas bidimensionais, cada uma tendo uma direção preferencial de alta resistência, ligadas e justapostas umas sobre as outras em diferentes orientações; a resistência no plano do laminado é altamente isotrópica.

compósito reforçado com fibras. Compósito no qual a fase dispersa está na forma de uma fibra (ou seja, um filamento que possui uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro).

compósito reforçado com partículas. Compósito para o qual a fase dispersa é equiaxial.

composto intermetálico. Composto formado por dois metais e que possui uma fórmula química distinta. Em um diagrama de fases, ele aparece como uma fase intermediária que existe em uma faixa de composições muito estreita.

concentração. Veja **composição**.

concentração de tensão. Concentração ou amplificação de uma tensão aplicada na extremidade de um entalhe ou de uma trinca pequena.

concentrador de tensões. Pequeno defeito (interno ou superficial) ou uma descontinuidade estrutural em que uma tensão de tração aplicada será amplificada e a partir do qual trincas podem se propagar.

concreto. Material compósito que consiste em um agregado de partículas unidas em um corpo sólido por meio de um cimento.

concreto armado. Concreto reforçado (ou que tem a sua resistência à tração aumentada) pela incorporação de barras, arames ou telas de aço.

concreto protendido. Concreto em cujo interior foram introduzidas tensões de compressão pelo uso de vergalhões ou barras de aço.

condutividade elétrica. Veja **condutividade, elétrica (σ)**.

condutividade, elétrica (σ). Constante de proporcionalidade entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado; também é uma medida da facilidade com que um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

condutividade térmica (k). Para o escoamento de calor em regime estacionário, é a constante de proporcionalidade entre o fluxo de calor e o gradiente de temperatura. Também é um parâmetro que caracteriza a habilidade de um material de conduzir calor.

configuração eletrônica. Para um átomo, é a maneira pela qual os estados eletrônicos possíveis são preenchidos com elétrons.

conformação hidroplástica. Moldagem ou conformação de cerâmicas à base de argila que foram plastificadas e maleabilizadas pela adição de água.

constante de Boltzmann (k). Constante de energia térmica que possui o valor de $1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo-K ($8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K). Veja também **constante dos gases (R)**.

constante de Planck (h). Constante universal que possui um valor de $6,63 \times 10^{-34}$ J-s. A energia de um fóton de radiação eletromagnética é igual ao produto entre h e a frequência da radiação.

constante dielétrica (ϵ_r). Razão entre a permissividade de um meio e a permissividade do vácuo. Chamada com frequência de *constante dielétrica relativa* ou de *permissividade relativa*.

constante dos gases (R). Constante de Boltzmann por mol de átomos. $R = 8,31$ J/mol-K (1,987 cal/mol-K).

contorno do grão. Interface que separa dois grãos adjacentes que possuem orientações cristalográficas diferentes.

copolímero. Polímero que consiste em duas ou mais unidades de repetição diferentes, combinadas ao longo de suas cadeias moleculares.

copolímero aleatório. Polímero em que duas unidades de repetição diferentes estão distribuídas de maneira aleatória ao longo da cadeia molecular.

copolímero alternado. Copolímero no qual duas unidades de repetição diferentes alternam posições ao longo da cadeia molecular.

copolímero em bloco. Copolímero linear no qual unidades de repetição idênticas se encontram agrupadas em blocos ao longo da cadeia molecular.

copolímero enxertado. Copolímero no qual ramificações laterais homopoliméricas de determinado tipo de monômero são enxertadas nas cadeias homopoliméricas principais de um tipo de monômero diferente.

cor. Percepção visual estimulada pela combinação dos comprimentos de onda da luz que são captados pela visão.

corante. Aditivo que confere uma cor específica a um polímero.

corpo cerâmico cru. Peça cerâmica, conformada como um agregado de partículas, que foi seca, mas que não foi cozida.

corrosão. Perda por deterioração de um metal como resultado de reações de dissolução no ambiente em que se encontra.

corrosão galvânica. Corrosão preferencial do metal mais quimicamente ativo entre dois metais que se encontram acoplados eletricamente e expostos a um eletrólito.

corrosão intergranular. Corrosão preferencial ao longo das regiões dos contornos dos grãos em materiais policristalinos.

corrosão por frestas. Forma de corrosão que ocorre no interior de frestas estreitas e sob depósitos de sujeira ou de produtos de corrosão (ou seja, em regiões em que existe carência localizada de oxigênio na solução).

corrosão sob tensão (trincamento). Forma de falha que resulta da ação combinada de uma tensão de tração e de um ambiente corrosivo; ocorre em níveis de tensão menores que os necessários na ausência de um ambiente corrosivo.

cozimento. Tratamento térmico a alta temperatura que aumenta a massa específica e a resistência de uma peça cerâmica.

crescimento do grão. Aumento no tamanho médio do grão de um material policristalino; para a maioria dos materiais, é necessário um tratamento térmico a uma temperatura elevada.

crescimento (partícula). Durante uma transformação de fases e após a nucleação subsequente, é o aumento no tamanho da partícula de uma nova fase.

cristalinidade. Para os polímeros, é o estado em que se atinge um arranjo atômico periódico e repetido mediante o alinhamento das cadeias moleculares.

cristalino. Estado de um material sólido, caracterizado por um arranjo tridimensional, periódico e repetido de átomos, íons ou moléculas.

cristalito. Região dentro de um polímero cristalino em que todas as cadeias moleculares estão ordenadas e alinhadas.

cristalização (vitrocêramicos). Processo no qual um vidro (sólido não cristalino ou vítreo) se transforma em um sólido cristalino.

cúbica de corpo centrado (CCC). Estrutura cristalina comum encontrada em alguns metais elementares. Na célula unitária cúbica, os átomos estão localizados nas posições dos vértices e do centro da célula.

cúbica de faces centradas (CFC). Estrutura cristalina encontrada em alguns dos metais elementares comuns. No interior da célula unitária cúbica, os átomos estão localizados em todas as posições de vértice e no centro das faces.

D

defeito de Frenkel. Em um sólido iônico, consiste em um par cátion-lacuna e cátion-intersticial.

defeito de Schottky. Em um sólido iônico, é um defeito que consiste em um par cátion-lacuna e ânion-lacuna.

defeito pontual. Defeito cristalino que está associado a um ou a, no máximo, vários sítios atômicos.

deformação anelástica. Deformação elástica (não permanente) que varia ao longo do tempo.

deformação cisalhante (γ). Tangente do ângulo de cisalhamento que resulta da aplicação de uma carga cisalhante.

deformação de engenharia. Veja **deformação, engenharia (ϵ)**.

deformação elástica. Deformação não permanente — isto é, uma deformação que é totalmente recuperada após a liberação de uma tensão aplicada.

deformação, engenharia (ϵ). Variação no comprimento útil de um corpo de prova (na direção da tensão aplicada) dividida pelo seu comprimento útil original.

deformação plana. Condição, importante na análise mecânica da fratura, na qual, para uma carga de tração, não existe nenhuma deformação em uma direção perpendicular ao eixo da tensão ou à direção de propagação da trinca; essa condição é encontrada em placas espessas, e a direção de deformação nula é aquela perpendicular à superfície da placa.

deformação plástica. Deformação permanente ou que não pode ser recuperada após a liberação da carga aplicada. É acompanhada de deslocamentos atômicos permanentes.

deformação plástica a quente. Qualquer operação de conformação de um metal que seja realizada acima da temperatura de recristalização do metal.

deformação, verdadeira. Veja **deformação verdadeira (ϵ_v)**.

deformação verdadeira (ϵ_v). Logaritmo natural da razão entre o comprimento instantâneo e o comprimento útil original de um corpo de prova que está sendo deformado por uma força uniaxial.

deformações da rede cristalina. Pequenos deslocamentos de átomos em relação às suas posições normais na rede cristalina, normalmente impostos por defeitos cristalinos, tais como discordâncias e átomos intersticiais e de impurezas.

degradação. Termo empregado para representar os processos de deterioração que ocorrem nos materiais poliméricos. Esses processos incluem o inchamento, a dissolução e a cisão de cadeia.

degradação da solda. Corrosão intergranular que ocorre em alguns aços inoxidáveis soldados em regiões adjacentes a uma solda.

densidade de discordâncias. Comprimento total de discordâncias por unidade de volume de um material; alternativamente, é o número de discordâncias que interceptam uma unidade de área de uma seção aleatória da superfície.

densidade do fluxo magnético (B). Campo magnético produzido em uma substância por um campo magnético externo.

deslocamento dielétrico (D). Magnitude de carga por unidade de área da placa do capacitor.

diagrama de fases. Representação gráfica das relações entre as restrições do ambiente (tais como a temperatura e algumas vezes a pressão), a composição e as regiões de estabilidade das fases, normalmente sob condições de equilíbrio.

diagrama de transformação isotérmica ($T-T-T$). Gráfico da temperatura em função do logaritmo do tempo para um aço com composição definida. É empregado para determinar quando as transformações começam e terminam em um tratamento térmico isotérmico (à temperatura constante) de uma liga previamente austenitizada.

diagrama de transformação por resfriamento contínuo (TRC). Gráfico da temperatura em função do logaritmo do tempo para uma liga de aço de composição definida. Usado para indicar quando ocorrem transformações à medida que o material inicialmente austenitizado é resfriado continuamente segundo uma taxa de resfriamento especificada; também, a microestrutura e as características mecânicas finais podem ser estimadas.

diagrama tempo-temperatura-transformação ($T-T-T$). Veja **diagrama de transformação isotérmica ($T-T-T$)**.

diamagnetismo. Forma fraca de magnetismo induzido ou não permanente para a qual a susceptibilidade magnética é negativa.

dielétrico. Qualquer material isolante elétrico.

difração (raios X). Interferência construtiva de feixes de raios X, que são espalhados pelos átomos de um cristal.

difusão. Transporte de massa pelo movimento de átomos.

difusão em regime estacionário. Condição de difusão para a qual não existe um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que está se difundindo. O fluxo difusivo é independente do tempo.

difusão em regime não estacionário. Condição de difusão para a qual existe algum acúmulo ou consumo líquido do componente que está se difundindo. O fluxo difusivo depende do tempo.

difusão intersticial. Mecanismo de difusão no qual o movimento atômico se dá de um sítio intersticial para outro.

difusão por lacunas. Mecanismo de difusão no qual a migração atômica líquida se dá de uma posição da rede para uma lacuna adjacente.

diodo. Dispositivo eletrônico que retifica uma corrente elétrica — isto é, que permite a passagem da corrente em apenas uma direção.

diodo emissor de luz (LED — *light-emitting diode*). Diodo composto por um material semicondutor que é do tipo *p* em um lado e do tipo *n* do outro lado. Quando um potencial com fluxo avante é aplicado através da junção entre os dois lados, ocorre uma recombinação de elétrons e buracos, com a emissão de radiação luminosa.

dipolo (elétrico). Um par de cargas elétricas iguais, porém opostas, que estão separadas por uma pequena distância.

dipolo elétrico. Veja **dipolo (elétrico)**.

direção longitudinal. Dimensão ao longo do comprimento. Para uma barra ou uma fibra, é a direção ao longo do eixo.

direção transversal. Direção que cruza (geralmente em uma direção perpendicular) a direção longitudinal ou ao longo do comprimento.

discordância. Defeito cristalino linear ao redor do qual existe desalinhamento atômico. A deformação plástica corresponde ao movimento de discordâncias em resposta a uma tensão de cisalhamento aplicada. São possíveis discordâncias em aresta, em hélice e mista.

discordância em aresta. Defeito cristalino linear que está associado à distorção da rede cristalina produzida na vizinhança da extremidade de um semiplano extra de átomos no interior de um cristal. O vetor de Burgers é perpendicular à linha da discordância.

discordância em hélice. Ou discordância espiral, é um defeito cristalino linear associado à distorção da rede cristalina que é criada quando planos normalmente paralelos são unidos entre si para formar uma rampa espiral. O vetor de Burgers é paralelo à linha da discordância.

discordância mista. Discordância que tem componentes tanto do tipo em aresta quanto do tipo em hélice.

domínio. Região do volume de um material ferromagnético ou ferrimagnético em que todos os momentos magnéticos atômicos ou iônicos estão alinhados na mesma direção.

dopagem. Adição intencional de elementos de liga nos materiais semicondutores, com concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras.

ductilidade. Medida da habilidade que um material tem em ser submetido a uma deformação plástica apreciável antes de sofrer fratura; a ductilidade pode ser expressa como porcentagem de alongamento (%AL) ou como redução percentual na área (%RA) durante um ensaio de tração.

dureza. Medida da resistência de um material à deformação em razão de uma indentação superficial ou da abrasão.

E

efeito Hall. Fenômeno no qual uma força atua sobre um elétron ou um buraco em movimento mediante a aplicação de um campo magnético em uma direção perpendicular à direção do movimento. A direção da força é perpendicular tanto à direção do campo magnético quanto à direção do movimento da partícula.

elastômero. Material polimérico que pode sofrer deformações elásticas significativas e reversíveis.

elastômero termoplástico (TPE). Material copolimérico que exhibe comportamento elastomérico, embora seja de natureza termoplástica. À temperatura ambiente, ocorre a formação de domínios de um tipo de unidade de repetição nas extremidades das cadeias moleculares, que cristalizam e atuam como ligações cruzadas físicas.

eletrólito. Solução pela qual uma corrente elétrica pode ser conduzida pelo movimento de íons.

eletroluminescência. Emissão de luz visível por uma junção *p-n* através da qual é aplicada uma tensão com fluxo avante.

elétron livre. Elétron que foi excitado a um estado de energia acima da energia de Fermi (ou para o interior da banda de condução no caso dos semicondutores e isolantes) e que pode participar no processo de condução elétrica.

elétronegativo. Para um átomo, é a tendência para aceitar elétrons de valência. Também usado para descrever os elementos não metálicos.

elétroneutralidade. Estado de possuir exatamente os mesmos números de cargas elétricas positivas e negativas (iônicas e eletrônicas) — isto é, de ser eletricamente neutro.

elétrons de valência. Elétrons localizados na camada eletrônica ocupada mais externa, que participam das ligações interatômicas.

elétron-volt (eV). Unidade de energia conveniente para os sistemas atômicos e subatômicos. É equivalente à energia adquirida por um elétron quando ele se desloca através de um potencial elétrico de 1 V.

eletropositivo. Para um átomo, representa a tendência de liberar elétrons de valência. Também empregado para descrever os elementos metálicos.

encruamento. Aumento na dureza e na resistência de um metal dúctil à medida que ele é deformado plasticamente abaixo da sua temperatura de recristalização.

endurecimento por dispersão. É uma maneira de aumentar a resistência dos materiais na qual partículas muito pequenas (em geral, menores que 0,1 μm) de uma fase dura e inerte, são uniformemente dispersas no interior de uma fase matriz que suporta a carga.

endurecimento por envelhecimento. Veja **endurecimento por precipitação**.

endurecimento por precipitação. Endurecimento e aumento da resistência de uma liga metálica por partículas extremamente pequenas e uniformemente dispersas que são precipitadas de uma solução sólida supersaturada; algumas vezes é também denominado *endurecimento por envelhecimento*.

endurecimento por solução sólida. Endurecimento e aumento da resistência de metais resultante da formação de ligas em que há formação de uma solução sólida. A presença de átomos de impurezas restringe a mobilidade das discordâncias.

energia de ativação (Q). Energia necessária para iniciar uma reação, tal como a difusão.

energia de Fermi (E_F). Para um metal, é a energia que corresponde ao mais elevado estado eletrônico preenchido a 0 K.

energia de impacto (tenacidade ao entalhe). Medida da energia que é absorvida durante a fratura de um corpo de prova com dimensões e geometria-padrão quando este é submetido a um carregamento muito rápido (impacto). Os ensaios de impacto Charpy e Izod são usados para medir esse parâmetro, que é importante na avaliação do comportamento da transição dúctil-frágil de um material.

energia de ligação. Energia necessária para separar dois átomos que estão ligados quimicamente um ao outro. Pode ser expressa em base por átomo ou por mol de átomos.

energia do espaçamento entre bandas (E_g). Para semicondutores e isolantes, são as energias que se encontram entre as bandas de valência e de condução; nos materiais intrínsecos, os elétrons são proibidos de possuir energias dentro dessa faixa.

energia livre. Grandeza termodinâmica que é uma função tanto da energia interna quanto da entropia (ou aleatoriedade) de um sistema. No equilíbrio, a energia livre é mínima.

ensaio Charpy. Um dos dois ensaios (veja também o **ensaio Izod**) que pode ser empregado para medir a energia de impacto ou a tenacidade ao entalhe de uma amostra entalhada padrão. Um impacto súbito é imposto ao corpo de provas por meio de um pêndulo com um peso associado.

ensaio Izod. Um dos dois ensaios (veja também **ensaio Charpy**) que pode ser empregado para medir a energia de impacto de uma amostra entalhada padrão. Um impacto súbito é imposto ao corpo de prova por meio de um pêndulo com um peso associado.

ensaio Jominy da extremidade temperada. Ensaio-padrão de laboratório que é usado para avaliar a temperabilidade de ligas ferrosas.

envelhecimento artificial. Para o endurecimento por precipitação, representa um envelhecimento que ocorre acima da temperatura ambiente.

- envelhecimento natural.** No caso de um endurecimento por precipitação, consiste no envelhecimento à temperatura ambiente.
- equilíbrio (fases).** Estado de um sistema em que as características das fases permanecem constantes ao longo de períodos de tempo indefinidos. Na condição de equilíbrio, a energia livre é mínima.
- equilíbrio de fases.** Veja **equilíbrio (fases)**.
- erosão-corrosão.** Forma de corrosão que surge da ação combinada de um ataque químico e um desgaste mecânico.
- escoamento.** Início da deformação plástica.
- escorregamento.** Deformação plástica resultante do movimento de discordâncias; também, é o deslocamento por cisalhamento de dois planos de átomos adjacentes.
- esferoidização (recozimento subcrítico).** Para os aços, consiste em um tratamento térmico conduzido normalmente em uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura eutetoide, em que é produzida a microestrutura da cementita globulizada.
- esferulita.** Agregado de cristalitos poliméricos em forma de fita (lamelas) que se radiam a partir de um ponto de nucleação central comum; os cristalitos estão separados por regiões amorfas.
- espaçamento entre bandas de energia.** Veja **energia do espaçamento entre bandas (E_c)**.
- especificação do revenido.** Código alfanumérico usado para designar o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual uma liga metálica foi submetida.
- espuma.** Polímero com poros (ou como uma esponja) produzido pela incorporação de bolhas de gás.
- estabilizador.** Aditivo polimérico que combate processos de deterioração.
- estado (nível) doador.** Para um semicondutor ou isolante, é um nível de energia que está localizado no interior do espaçamento entre as bandas de energia, próximo à sua parte superior, e a partir do qual os elétrons podem ser excitados para o interior da banda de condução. Ele é introduzido, em geral, por um átomo de impureza.
- estado (nível) receptor.** Para um semicondutor ou isolante, consiste em um nível de energia que está localizado no interior do espaçamento entre as bandas de energia, próximo à sua parte inferior, e que pode aceitar elétrons da banda de valência, deixando buracos para trás. O nível é comumente introduzido por um átomo de impureza.
- estado eletrônico (nível).** Um entre um conjunto de estados de energia discretos e quantizados que são permitidos para os elétrons. No caso dos átomos, cada estado é especificado por quatro números quânticos.
- estado excitado.** Estado de energia do elétron, que em geral não está ocupado, e para o qual um elétron pode ser promovido (a partir de um estado de energia mais baixo) pela absorção de algum tipo de energia (por exemplo, calor, radiação).
- estado fundamental.** Estado de energia eletrônico que normalmente se encontra preenchido, a partir do qual pode ocorrer uma excitação eletrônica.
- estequiometria.** Para os compostos iônicos, é o estado de possuir exatamente a razão de cátions para ânions especificada pela fórmula química.
- estereoisomerismo.** Isomerismo em polímeros no qual os grupos laterais nas unidades de repetição estão ligados ao longo da cadeia molecular na mesma ordem, porém em arranjos espaciais diferentes.
- estiramento (metais).** Técnica de conformação considerada para fabricar fios e tubos metálicos. A deformação é obtida pela passagem do material através de uma matriz, por meio de uma força trativa que é aplicada no lado de saída do material.
- estiramento (polímeros).** Técnica de deformação na qual a resistência das fibras poliméricas é aumentada pelo alongamento.
- estrutura.** Arranjo dos componentes internos da matéria: estrutura eletrônica (em um nível subatômico), estrutura cristalina (em um nível atômico) e microestrutura (em um nível microscópico).
- estrutura cristalina.** Para os materiais cristalinos, é a maneira pela qual os átomos ou íons estão arranjanos no espaço. É definida em termos da geometria da célula unitária e das posições dos átomos no interior dessa célula.
- estrutura de defeitos.** Relativa aos tipos e às concentrações de lacunas e de intersticiais em um composto cerâmico.
- estrutura eutética.** Microestrutura bifásica resultante da solidificação de um líquido que possui a composição eutética; as fases existem como lamelas que se alternam entre si.
- estrutura molecular (polímero).** Está relacionado com os arranjos atômicos no interior das moléculas poliméricas e as interconexões entre essas moléculas.
- extrusão.** Técnica de conformação na qual um material é forçado, por compressão, através do orifício de uma matriz.

F

- fadiga.** Falha, em níveis de tensão relativamente baixos, de estruturas que são submetidas a tensões cíclicas e oscilantes.
- fadiga associada à corrosão.** Tipo de falha que resulta da ação simultânea de uma tensão cíclica e de um ataque químico.
- fadiga térmica.** Tipo de falha por fadiga no qual as tensões cíclicas são introduzidas por tensões térmicas variáveis.
- fase.** Porção homogênea de um sistema, que possui características físicas e químicas uniformes.
- fase dispersa.** Para os materiais compósitos e algumas ligas bifásicas, é a fase descontínua que é envolta pela fase matriz.
- fase eutética.** Uma das duas fases encontradas na estrutura eutética.
- fase matriz.** Fase em um compósito ou na microestrutura de uma liga bifásica que é contínua ou que envolve completamente a outra fase (fase dispersa).
- fase primária.** Fase que coexiste com a estrutura eutética.
- fator de empacotamento atômico (FEA).** Fração do volume de uma célula unitária que está ocupada por átomos ou íons, considerando estes “esferas rígidas”.
- ferrimagnetismo.** Magnetizações grandes e permanentes encontradas em alguns materiais cerâmicos. É resultante de um acoplamento antiparalelo de *spins* e de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos.
- ferrita (cerâmica).** Óxidos cerâmicos compostos tanto por cátions divalentes quanto trivalentes (por exemplo, Fe^{2+} e Fe^{3+}), alguns dos quais são ferrimagnéticos.
- ferrita (ferro).** Ferro com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC); ainda, ligas de ferro e de aço que possuem uma estrutura cristalina CCC.
- ferrita proeutetoide.** Ferrita primária que coexiste com a perlita em aços hipoeutetoides.
- ferro dúctil.** Ferro fundido ligado com silício e uma pequena concentração de magnésio e/ou cério, no qual a grafita livre está na forma nodular. Algumas vezes é chamado de *ferro nodular*.
- ferro fundido.** Genericamente, é uma liga ferrosa cujo teor de carbono é maior que a sua solubilidade máxima na austenita à temperatura do eutético. A maioria dos ferros fundidos comerciais contém entre 3,0 e 4,5 %p C e entre 1 e 3 %p Si.
- ferro fundido branco.** Ferro fundido com baixo teor de silício e muito frágil, no qual o carbono está em uma forma combinada, como cementita; uma superfície fraturada possui aparência esbranquiçada.
- ferro fundido cinzento.** Ferro fundido ligado com silício, no qual a grafita existe na forma de flocos. Uma superfície fraturada se apresenta cinzenta.
- ferro fundido maleável.** Ferro fundido branco tratado termicamente para converter a cementita em grupamentos de grafita; um ferro fundido relativamente dúctil.
- ferro fundido vermicular.** Ferro fundido ligado com silício e uma pequena quantidade de magnésio, cério ou outros aditivos, no qual a grafita existe como veios que possuem a forma de um verme.
- ferro nodular.** Veja **ferro dúctil**.
- ferroelétrico.** Material dielétrico que pode exibir polarização na ausência de um campo elétrico.
- ferrromagnetismo.** Magnetizações grandes e permanentes encontradas em alguns metais (por exemplo, Fe, Ni e Co), resultantes do alinhamento paralelo de momentos magnéticos vizinhos.

fiação. Processo pelo qual fibras são formadas. Uma grande quantidade de fibras é fiada à medida que o material fundido ou dissolvido é forçado por um grande número de pequenos orifícios.

fibra. Qualquer polímero, metal ou cerâmica que tenha sido estirado na forma de um filamento longo e delgado.

fibra ótica. Fibra de sílica fina (com diâmetro entre 5 e 100 μm) com pureza ultraelevada pela qual podem ser transmitidas informações via sinais fotônicos (de radiação luminosa).

fluência. Deformação permanente, dependente do tempo, que ocorre sob tensão; para a maioria dos materiais, só é importante em temperaturas elevadas.

fluorescência. Luminescência que ocorre durante tempos muito inferiores a 1 s após um evento de excitação de elétrons.

fluxo avante. Tendência de condução para uma junção retificadora p - n , tal que o fluxo de elétrons ocorre para o lado n da junção.

fluxo difusivo (J). Quantidade de massa que se difunde, por unidade de tempo, através de e perpendicularmente a uma área de seção transversal unitária do material.

fluxo reverso. Direção do fluxo isolante para uma junção retificadora p - n ; os elétrons fluem para o lado p da junção.

fônon. Um quantum único de energia vibracional ou elástica.

força coulombiana. Força entre partículas carregadas, tais como íons; quando as partículas têm cargas opostas, a força é de atração.

força do campo magnético (H). Intensidade de um campo magnético aplicado externamente.

força motriz. Impulso que está por trás de uma reação, tal como na difusão, no crescimento do grão ou em uma transformação de fases. Em geral, a reação vem acompanhada de uma redução em algum tipo de energia (por exemplo, a energia livre).

forjamento. Conformação mecânica de um metal através de seu aquecimento e martelamento.

fosforescência. Luminescência que ocorre durante período de tempo maior que da ordem de 1 s após um evento de excitação de elétrons.

fotocodutividade. Condutividade elétrica que resulta de excitações eletrônicas induzidas por fótons na qual há absorção de luz.

fóton. Unidade quântica de energia eletromagnética.

fragilização por hidrogênio. Perda ou redução da ductilidade de uma liga metálica (com frequência o aço) como resultado da difusão de hidrogênio atômico para o interior do material.

fratura dúctil. Modo de fratura que é acompanhado por extensa deformação plástica resultante.

fratura frágil. Fratura que ocorre por meio da rápida propagação de uma trinca e sem uma deformação macroscópica considerável.

fratura intergranular. Fratura de materiais policristalinos pela propagação de uma trinca ao longo dos contornos dos grãos.

fratura transgranular. Fratura de materiais policristalinos pela propagação de trincas através dos grãos.

frequência de relaxação. Inverso do tempo de reorientação mínimo para um dipolo elétrico inserido em um campo elétrico alternado.

funcionalidade. Número de ligações covalentes que um monômero pode formar quando reage com outros monômeros.

fundição em suspensão. Técnica de conformação usada para alguns materiais cerâmicos. Uma pasta ou uma suspensão de partículas sólidas em água é derramada no interior de um molde poroso. Uma camada sólida se forma sobre a parede interna à medida que a água é absorvida pelo molde, deixando uma casca (ou ao final do processo uma peça sólida) que possui a forma do molde.

G

gradiente de concentração (dC/dx). Inclinação do perfil de concentração em uma posição específica.

grão. Cristal individual em uma cerâmica ou um metal policristalino.

grau de polimerização (GP). Número médio de unidades de repetição por cadeia molecular de um polímero.

H

hexagonal compacta (HC). Estrutura cristalina encontrada em alguns metais. A célula unitária HC possui geometria hexagonal e é gerada pelo empilhamento de planos compactos de átomos.

histerese (magnética). Comportamento irreversível da densidade de fluxo magnético em função da força do campo magnético (B versus H), que é encontrado nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos; um ciclo B - H fechado é formado com a reversão do campo.

homopolímero Polímero que possui uma cadeia em que todas as unidades de repetição são do mesmo tipo.

I

imperfeição. Desvio da condição de perfeição; é normalmente aplicado aos materiais cristalinos nos quais existe um desvio na ordem e/ou na continuidade atômica/molecular.

índice de refração (n). Razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um dado meio.

índices de Miller. Conjunto de três números inteiros (quatro números para as estruturas hexagonais) que designam os planos cristalográficos, determinados a partir dos inversos das interseções com os eixos.

indução magnética (B). Veja **densidade do fluxo magnético (B)**.

inibidor. Substância química que, quando adicionada em concentrações relativamente baixas, retarda uma reação química.

insaturado. Termo que descreve os átomos de carbono que participam em ligações covalentes duplas ou triplas e que, portanto, não se ligam ao número máximo de quatro outros átomos.

interdifusão. Difusão dos átomos de um metal em outro metal.

isolante (elétrico). Material não metálico que possui a banda de valência cheia a 0 K e um espaçamento relativamente amplo entre as bandas de energia. Consequentemente, a condutividade elétrica à temperatura ambiente é muito baixa, inferior a aproximadamente $10^{-10} (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$.

isomerismo. Fenômeno em que duas ou mais moléculas poliméricas ou unidades de repetição possuem a mesma composição, porém arranjos estruturais e propriedades diferentes.

isomorfo. Tem a mesma estrutura. No sentido do diagrama de fases, *isomorficidade* significa ter a mesma estrutura cristalina ou uma solubilidade sólida completa para todas as composições (veja a Figura 9.3a).

isotático. Tipo de configuração da cadeia polimérica (estereoisômero) em que todos os grupos laterais estão posicionados no mesmo lado da cadeia molecular.

isotérmico. A uma temperatura constante.

isótopos. Átomos do mesmo elemento que possuem massas atômicas diferentes.

isotrópico. Que tem valores idênticos de uma propriedade em todas as direções cristalográficas.

J

junção retificadora. Junção semicondutora p - n que é condutora para um fluxo de corrente em uma direção e altamente resistiva para a direção oposta.

L

lacuna. Sítio da rede cristalina que normalmente está ocupado, mas onde está faltando um átomo ou íon.

laminação. Operação de conformação de metais que reduz a espessura de uma chapa grossa ou tarugo; além disso, formas alongadas podem ser moldadas com o emprego de rolos circulares dotados de ranhuras.

laser. Acrônimo para amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação (*light amplification by stimulated emission of radiation*) — uma fonte de luz que é coerente.

latão. Liga cobre-zinco rica em cobre.

lei das fases de Gibbs. Para um sistema em equilíbrio, é uma equação (Equação 9.16) que expressa a relação entre o número de fases presentes e o número das variáveis que podem ser controladas externamente.

lei de Bragg. Relação (Equação 3.21) que estipula a condição para a difração por um conjunto de planos cristalográficos.

lei de Ohm. A voltagem aplicada é igual ao produto entre a corrente e a resistência; de maneira equivalente, a densidade de corrente é igual ao produto entre a condutividade e a intensidade do campo elétrico.

liga. Substância metálica composta por dois ou mais elementos.

liga ferrosa. Liga metálica na qual o ferro é o constituinte principal.

liga hipereutetoide. Para um sistema de ligas que possuem um euteoide, é uma liga para a qual a concentração de soluto é maior que a composição euteoide.

liga hipoeutetoide. Para um sistema de ligas que possuem um euteoide, é uma liga para a qual a concentração de soluto é menor que a composição euteoide.

liga não ferrosa. Liga metálica para a qual o ferro *não* é o constituinte principal.

liga trabalhável. Liga metálica relativamente dúctil e suscetível aos processos de deformação plástica a quente e de trabalho a frio durante a fabricação.

ligação covalente. Ligação interatômica primária formada pelo compartilhamento de elétrons entre átomos vizinhos.

ligação de hidrogênio. Ligação interatômica secundária forte que existe entre um átomo de hidrogênio ligado (seu próton sem proteção) e os elétrons de átomos adjacentes.

ligação de van der Waals. Tipo de ligação interatômica secundária que ocorre entre dipolos moleculares adjacentes que podem ser permanentes ou induzidos.

ligação iônica. Ligação interatômica coulombiana que existe entre dois íons adjacentes e com cargas opostas.

ligação metálica. Ligação interatômica primária que envolve o compartilhamento não direcional de elétrons de valência não localizados (“nuvem de elétrons”), os quais são compartilhados mutuamente por todos os átomos no sólido metálico.

ligações primárias. Ligações interatômicas relativamente fortes e para as quais as energias da ligação são relativamente grandes. Os tipos de ligações primárias são as ligações iônica, covalente e metálica.

ligações secundárias. Ligações interatômicas e intermoleculares relativamente fracas e para as quais as energias de ligação são relativamente pequenas. Em geral, estão envolvidos dipolos atômicos ou moleculares. Exemplos de tipos de ligações secundárias são as forças de van der Waals e a ligação de hidrogênio.

limite de durabilidade. Veja **limite de resistência à fadiga**.

limite de escoamento (σ_f). Tensão necessária para produzir uma quantidade de deformação plástica muito pequena, porém definida; um *offset* de deformação de 0,002 é normalmente utilizado.

limite de proporcionalidade. Ponto em uma curva tensão-deformação em que acaba a proporcionalidade linear entre a tensão e a deformação.

limite de resistência à fadiga. Para a fadiga, é o nível máximo de amplitude de tensão abaixo do qual um material pode suportar um número essencialmente infinito de ciclos de tensão sem sofrer falha.

limite de resistência à tração (LRT). Tensão de engenharia máxima, em tração, que pode ser suportada sem ocorrer fratura. É frequentemente denominado *resistência à ruptura (tração)*.

limite de solubilidade. Concentração máxima de soluto que pode ser adicionada sem que haja a formação de uma nova fase.

linha da discordância. Linha que se estende ao longo da extremidade do semiplano de átomos extra no caso de uma discordância em aresta, e ao longo do centro da espiral no caso de uma discordância em hélice.

linha de amarração. Linha horizontal construída através de uma região bifásica em um diagrama de fases binário; suas interseções com as fronteiras das fases em ambas as extremidades representam as composições em condições de equilíbrio das respectivas fases na temperatura em questão.

linha liquidus. Em um diagrama de fases binário, é a linha ou fronteira que separa as regiões das fases líquida e líquida + sólida. Para uma liga, a *temperatura liquidus* é a temperatura na qual primeiro se forma uma fase sólida em um resfriamento sob condições de equilíbrio.

linha solidus. Em um diagrama de fases, representa o conjunto dos pontos no qual o processo de solidificação está completo em um resfriamento sob condições de equilíbrio, ou então onde o processo de fusão começa no aquecimento sob condições de equilíbrio.

linha solvus. Conjunto dos pontos em um diagrama de fases que representa o limite da solubilidade sólida em função da temperatura.

lixívia seletiva. Forma de corrosão em que um elemento ou um constituinte de uma liga é dissolvido de forma preferencial.

louças brancas. Produto cerâmico à base de argila que se torna branco após o cozimento a altas temperaturas; as louças brancas incluem a porcelana e as louças sanitárias.

luminescência. Emissão de luz visível como resultado do decaimento de um elétron a partir de um estado excitado.

M

macromolécula. Molécula de elevada massa molecular composta por milhares de átomos.

magnetização (M). Momento magnético total por unidade de volume do material. Ainda, medida da contribuição ao fluxo magnético devida a algum material no interior de um campo H .

magnetização de saturação, densidade do fluxo (M_s, B_s). Magnetização máxima (ou densidade do fluxo) para um material ferromagnético ou ferrimagnético.

magnéton de Bohr (μ_B). O momento magnético mais fundamental, com uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$.

martensita revenida. Produto microestrutural resultante do tratamento térmico por revenido de um aço martensítico. A microestrutura consiste em partículas de cementita extremamente pequenas e uniformemente dispersas em uma matriz contínua de ferrita α . A tenacidade e a ductilidade são aumentadas de maneira significativa pelo revenido.

martensita. Fase metaestável de ferro supersaturado em carbono, que é o produto de uma transformação adifusional (atérmica) da austenita.

massa atômica (A). Média ponderada das massas atômicas dos isótopos naturais de um átomo. Pode ser expresso em termos de unidades de massa atômica (em uma base atômica), ou em termos da massa por mol de átomos.

massa molecular. Soma dos pesos atômicos de todos os átomos em uma molécula.

material magnético duro. Material ferrimagnético ou ferromagnético que possui valores elevados do campo coercitivo e da remanência, e que é utilizado normalmente em aplicações em ímãs permanentes.

material magnético mole. Material ferromagnético ou ferrimagnético que possui um ciclo de histerese $B \times H$ pequeno, o qual pode ser magnetizado e desmagnetizado com relativa facilidade.

matriz. *Chip* de circuito integrado individual com uma espessura da ordem de 0,4 mm (0,015 in) e com uma geometria quadrada ou retangular, com cada lado medindo ao redor de 6 mm (0,25 in).

mecânica da fratura. Técnica de análise de fraturas utilizada para determinar o nível de tensão no qual trincas preexistentes, de dimensões conhecidas, irão se propagar, levando à fratura.

mecânica quântica. Ramo da física que trata dos sistemas atômicos e subatômicos; a mecânica quântica permite apenas valores discretos de energia. Ao contrário, na mecânica clássica são permitidos valores de energia contínuos.

metaestável. Estado fora de equilíbrio que pode persistir por um período de tempo muito longo.

metal. Elementos eletropositivos e as ligas baseadas nesses elementos. A estrutura da banda eletrônica dos metais é caracterizada por ter uma banda eletrônica parcialmente preenchida.

metalurgia do pó (P/M — Powder Metallurgy). Fabricação de peças metálicas com formas complexas e precisas pela compactação de pós-metálicos, seguida por um tratamento térmico para o aumento da massa específica.

microconstituente. Elemento da microestrutura que possui uma estrutura identificável e característica. Pode consistir em mais que uma fase, tal como ocorre com a perlita.

microestrutura. Características estruturais de uma liga (por exemplo, as estruturas dos grãos e das fases) que podem ser observadas em um microscópio.

micrografia. Fotografia feita por um microscópio que registra uma imagem da microestrutura.

microscopia. Investigação de elementos microestruturais pelo emprego de algum tipo de microscópio.

microscópio de varredura por sonda (MVS). Microscópio que não produz imagem usando radiação luminosa. Em lugar disso, uma sonda muito pequena e afilada faz uma varredura sobre a superfície da amostra; são monitoradas as deflexões planares para fora da superfície em resposta

às interações eletrônicas ou de outra natureza com a sonda, a partir das quais é produzido um mapa topográfico da superfície da amostra (em escala nanométrica).

microscópio eletrônico de transmissão (MET). Microscópio que produz uma imagem pelo uso de feixes de elétrons que são *transmitidos* (passam através) da amostra. É possível examinar as características internas de uma amostra sob grandes ampliações.

microscópio eletrônico de varredura (MEV). Microscópio que produz imagem usando um feixe de elétrons, o qual varre a superfície de uma amostra; uma imagem é produzida pelos feixes de elétrons que são refletidos. É possível examinar sob grandes ampliações as características da superfície e/ou da microestrutura.

mobilidade (elétron, μ_e e buraco, μ_h). Constante de proporcionalidade entre a velocidade de arraste do portador e o campo elétrico que está sendo aplicado; ainda, é uma medida da facilidade do movimento dos portadores de cargas.

modelo atômico de Bohr. Um dos primeiros modelos atômicos, no qual se supõe que os elétrons giram ao redor do núcleo em orbitais discretos.

modelo da cadeia dobrada. Para os polímeros cristalinos, é um modelo que descreve a estrutura de cristalitos em plaquetas. O alinhamento molecular é obtido por dobras da cadeia que ocorrem nas faces dos cristalitos.

modelo mecânico-ondulatório. Modelo atômico no qual os elétrons são tratados como ondas.

módulo de elasticidade (E). Razão entre a tensão e a deformação quando a deformação é totalmente elástica; ainda, é uma medida da rigidez de um material.

módulo de relaxação [$E_a(t)$]. Para os polímeros viscoelásticos, é o módulo de elasticidade que varia em função do tempo. É determinado a partir de medições da relaxação de tensões, como a razão entre a tensão (tomada em um dado momento após a aplicação da carga — normalmente 10 s) e a deformação.

módulo de Young. Veja **módulo de elasticidade (E).**

módulo específico (rigidez específica). Razão entre o módulo de elasticidade e a massa específica de um material.

mol. Quantidade de uma substância que corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas.

molalidade (M). Concentração de uma solução líquida em termos do número de mols de um soluto dissolvido em 1 L (10^3 cm^3) da solução.

molagem (plásticos). Conformação de um material plástico em que este é forçado, sob pressão e a uma temperatura elevada, para o interior da cavidade de um molde.

molécula polar. Molécula na qual existe um momento de dipolo elétrico permanente em virtude da distribuição assimétrica de regiões carregadas positiva e negativamente.

monocristal. Sólido cristalino para o qual o padrão atômico periódico e repetido se estende ao longo de toda sua extensão, sem interrupções.

monômero. Molécula estável a partir da qual um polímero é sintetizado.

MOSFET. Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*), que é um elemento de circuitos integrados.

N

nanocarbono. Uma partícula que possui um tamanho menor do que aproximadamente 100 nm e que é composta por átomos de carbono que estão ligados entre si por meio de orbitais eletrônicos hibridizados sp^2 . Três tipos de nanocarbons são os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno.

nanocompósito. Compósito composto de partículas com dimensões nanométricas (ou seja, *nanopartículas*) envolvidas por um material de matriz. Os tipos de nanopartículas incluem os nanocarbons, as nanoargilas e os nanocristais. Os materiais de matriz mais comuns são os polímeros.

não cristalino. Estado sólido em que não existe uma ordenação atômica de longo alcance. Algumas vezes, os termos *amorfo* e *vítreo* são usados como sinônimos.

normalização. Para as ligas ferrosas, é a austenitização acima da temperatura crítica superior, seguida pelo resfriamento ao ar. O objetivo desse tratamento térmico é aumentar a tenacidade através de um refinamento do tamanho do grão.

nucleação. Estágio inicial em uma transformação de fases. É evidenciada pela formação de pequenas partículas (núcleos) da nova fase, que são capazes de crescer.

número atômico (Z). Para um elemento químico, é o número de prótons nos núcleos atômicos.

número de coordenação. Número de vizinhos atômicos ou iônicos mais próximos.

números quânticos. Conjunto de quatro números cujos valores são usados para denominar possíveis estados eletrônicos. Três dos números quânticos são inteiros, que especificam o tamanho, a forma e a orientação espacial da densidade de probabilidade de localização de um elétron; o quarto número designa o sentido da rotação (*spin*) do elétron.

O

opaco. Que é impermeável à transmissão da luz como resultado da absorção, reflexão e/ou espalhamento da luz incidente.

oxidação. Remoção de um ou mais elétrons de um átomo, íon ou molécula.

P

painel sanduíche. Tipo de compósito estrutural que consiste em duas faces rígidas e resistentes separadas por um núcleo de material leve.

paramagnetismo. Forma de magnetismo relativamente fraca que resulta do alinhamento independente de dipolos atômicos (magnéticos) com um campo magnético aplicado.

parâmetros da rede cristalina. Combinação dos comprimentos das arestas da célula unitária e dos ângulos interaxiais que define a geometria da célula unitária.

passividade. Perda, sob condições ambientais específicas, de reatividade química por alguns metais e ligas ativos, com frequência causada pela formação de uma película protetora.

perfil de concentração. Curva obtida quando a concentração de um componente químico é plotada em função da sua posição no material.

perlita. Microestrutura bifásica encontrada em alguns aços e ferros fundidos; resulta da transformação da austenita com composição eutetoide e consiste em camadas alternadas (ou lamelas) de ferrita α e cementita.

perlita fina. Perlita para a qual as camadas alternadas de ferrita e de cementita são relativamente finas.

perlita grossa. Perlita para a qual as camadas alternadas de ferrita e de cementita são relativamente espessas.

permeabilidade (magnética, μ). Constante de proporcionalidade entre os campos B e H . O valor da permeabilidade do vácuo (μ_0) é de $1,257 \times 10^{-6}$ H/m.

permeabilidade magnética relativa (μ_r). Razão entre a permeabilidade magnética em um dado meio e a permeabilidade no vácuo.

permissividade (ϵ). Constante de proporcionalidade entre o deslocamento dielétrico D e o campo elétrico E . O valor da permissividade ϵ_0 para o vácuo é de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

piezoelétrico. Material dielétrico em que a polarização é induzida pela aplicação de forças externas.

píte. Forma de corrosão muito localizada em que se originam pequenos pites ou buracos, geralmente na direção vertical.

plástico. Polímero orgânico sólido de alta massa molecular que possui alguma rigidez estrutural quando submetido a uma carga, e que é empregado em aplicações de uso geral. Também pode conter aditivos, tais como cargas, plastificantes e retardantes de chamas.

plastificante. Aditivo polimérico de baixa massa molecular que aumenta a flexibilidade e a trabalhabilidade, além de reduzir a rigidez e a fragilidade, resultando em uma diminuição na temperatura de transição vítrea T_g .

- polarização (corrosão).** Deslocamento de um potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio como resultado de um fluxo de corrente.
- polarização (eletrônica).** Para um átomo, é o deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo, o qual é induzido por um campo elétrico.
- polarização (iônica).** Polarização resultante do deslocamento de ânions e cátions em direções opostas.
- polarização (orientação).** Polarização resultante do alinhamento (por rotação) dos momentos de dipolo elétrico permanentes com um campo elétrico aplicado.
- polarização (P).** Momento de dipolo elétrico total por unidade de volume de um material dielétrico. Também, é uma medida da contribuição para o deslocamento dielétrico total dada por um material dielétrico.
- polarização por ativação.** Condição segundo a qual a taxa de uma reação eletroquímica é controlada pela etapa mais lenta em uma seqüência de etapas que ocorre em série.
- polarização por concentração.** Condição na qual a taxa de uma reação eletroquímica é limitada pela taxa de difusão na solução.
- polícristalino.** Refere-se aos materiais cristalinos compostos por mais de um cristal ou grão.
- polietileno de ultra-alta massa molecular (UHMWPE — ultra-high-molecular-weight polyethylene).** Polímero de polietileno que tem massa molecular extremamente elevada (de aproximadamente 4×10^6 g/mol). As características que distinguem esse material incluem altas resistências ao impacto e à abrasão, e um baixo coeficiente de atrito.
- polimerização por adição (ou reação em cadeia).** Processo segundo o qual unidades monoméricas se unem, uma de cada vez, na forma de cadeia, para formar uma macromolécula polimérica linear.
- polimerização por condensação (ou reação em etapas).** Formação de macromoléculas poliméricas por uma reação intermolecular, geralmente com a produção de um subproduto de baixa massa molecular, tal como a água.
- polímero.** Composto de alta massa molecular (normalmente orgânico) cuja estrutura é composta por cadeias de pequenas unidades de repetição.
- polímero com ligações cruzadas.** Polímero em que as cadeias moleculares lineares adjacentes estão unidas em várias posições por meio de ligações covalentes.
- polímero de alta massa molecular.** Material polimérico sólido que possui massa molecular maior que aproximadamente 10.000 g/mol.
- polímero em rede.** Polímero produzido a partir de monômeros multifuncionais que possuem três ou mais ligações covalentes ativas, e que resulta na formação de moléculas tridimensionais.
- polímero linear.** Polímero produzido a partir de monômeros bifuncionais no qual cada molécula polimérica consiste em unidades de repetição que estão unidas por suas extremidades formando uma única cadeia.
- polímero líquido cristalino (LCP — liquid crystal polymer).** Grupo de materiais poliméricos que possuem moléculas alongadas e em forma de bastão, as quais, estruturalmente, não se enquadram nas classificações tradicionais de materiais líquidos, amorfos, cristalinos ou semicristalinos. No estado fundido (ou líquido), esses materiais podem ficar alinhados em conformações altamente ordenadas (semelhantes a cristais). São usados em mostradores digitais e em uma variedade de aplicações nas indústrias de componentes eletrônicos e de equipamentos médicos.
- polímero ramificado.** Polímero que possui uma estrutura molecular de cadeias secundárias que se estendem a partir das cadeias primárias principais.
- polimorfismo.** Habilidade de um material sólido existir em mais de uma forma ou estrutura cristalina.
- ponto de amolecimento (vidro).** Temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem que ocorra deformação permanente; isso corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 4×10^6 Pa·s (4×10^7 P).
- ponto de deformação (vidro).** Temperatura máxima na qual um vidro fratura sem a ocorrência de deformação plástica; isso corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 3×10^{13} Pa·s (3×10^{14} P).
- ponto de fusão (vidro).** Temperatura na qual a viscosidade de um material vítreo é de 10 Pa·s (100 P).
- ponto de recozimento (vidros).** Temperatura na qual as tensões residuais em um vidro são eliminadas em aproximadamente 15 minutos; isso corresponde a uma viscosidade do vidro de aproximadamente 10^{12} Pa·s (10^{13} P).
- ponto de trabalho (vidro).** Temperatura na qual um vidro pode ser deformado com facilidade e que corresponde a uma viscosidade de 10^3 Pa·s (10^4 P).
- porcentagem atômica (%a).** Especificação da concentração, com base no número de mols (ou átomos), de um elemento específico em relação ao número total de mols (ou átomos) de todos os elementos que compõem uma liga.
- porcentagem em peso (%p).** Especificação da concentração com base no peso (ou massa) de um elemento específico em relação ao peso (ou massa) total da liga.
- posição octaédrica.** Espaço vazio entre átomos ou íons compactos, representados como esferas rígidas, para o qual existem seis vizinhos mais próximos. Um octaedro (pirâmide dupla) é circunscrito pelas linhas que são construídas a partir dos centros das esferas adjacentes.
- posição tetraédrica.** Espaço vazio entre átomos ou íons, considerados como esferas rígidas e dispostas de forma compacta; para esse espaço existem quatro átomos ou íons vizinhos mais próximos.
- pregreg.** Reforço com fibras contínuas que foram pré-impregnadas com uma resina polimérica, que é então parcialmente curada.
- primeira Lei de Fick.** O fluxo difusivo é proporcional ao gradiente de concentração. Essa relação é empregada para os casos de difusão em regime estacionário.
- princípio da ação combinada.** Suposição, frequentemente válida, de que novas propriedades, melhores propriedades, melhores combinações de propriedades e/ou maior nível de propriedades podem ser obtidos pela combinação racional de dois ou mais materiais distintos.
- princípio da exclusão de Pauli.** Postulado que diz para um átomo individual que, no máximo dois elétrons, os quais devem necessariamente possuir *spins* opostos, podem ocupar o mesmo estado.
- produtos estruturais à base de argila.** Produtos cerâmicos feitos principalmente de argila e que são usados em aplicações nas quais a integridade estrutural é importante (por exemplo, tijolos, azulejos, tubulações).
- propriedade.** Característica de um material expressa em termos da resposta que é medida à imposição de um estímulo específico.
- proteção catódica.** Meio de prevenção da corrosão no qual os elétrons são fornecidos à estrutura a ser protegida a partir de uma fonte externa, tal como outro metal mais reativo ou uma fonte de energia de corrente contínua.

Q

química molecular (polímero). Está relacionada apenas com a composição, e não com a estrutura de uma unidade de repetição.

R

razão de Pilling-Bedworth (razão P-B). Razão entre o volume de óxido metálico e o volume de metal; é usada para estimar se uma incrustação que se forma irá proteger um metal contra uma oxidação adicional.

reação eutéctica. Reação em que, no resfriamento, uma fase líquida se transforma de maneira isotérmica e reversível em duas fases sólidas que se encontram intimamente misturadas.

reação eutetoide. Reação na qual, no resfriamento, uma fase sólida se transforma de maneira isotérmica e reversível em duas novas fases sólidas que se encontram intimamente misturadas.

reação peritética. Reação em que, no resfriamento, uma fase sólida e uma fase líquida se transformam, de maneira isotérmica e reversível, em uma fase sólida que possui uma composição diferente.

recozimento. Termo genérico empregado para indicar um tratamento térmico em que a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades de um material são alteradas. “Recozimento” refere-se com frequência a um tratamento térmico no qual um metal previamente trabalhado a frio é amolecido por meio da sua recristalização.

recozimento intermediário. Recozimento de produtos previamente trabalhados a frio (comumente ligas de aço em forma de chapas ou de arames) abaixo da temperatura crítica inferior (temperatura eutetoide).

recozimento pleno. Para as ligas ferrosas, consiste na austenitização seguida por um resfriamento lento até a temperatura ambiente.

recristalização. Formação de um novo conjunto de grãos isentos de deformação em um metal previamente trabalhado a frio; normalmente é necessário um tratamento térmico de recozimento.

recuperação. Alívio, geralmente por meio de um tratamento térmico, de uma parcela da energia de deformação interna de um metal previamente trabalhado a frio.

recuperação elástica. Deformação não permanente que é recuperada quando uma tensão mecânica é liberada.

rede cristalina. Arranjo geométrico regular de pontos no espaço de um cristal.

redução. Adição de um ou mais elétrons a um átomo, íon ou molécula.

reflexão. Deflexão de um feixe de luz na interface entre dois meios.

reforço com fibras. Aumento da resistência ou reforço de uma matriz relativamente pouco resistente pela inserção de uma fase fibrosa resistente no seu interior.

refração. Desvio de um feixe de luz ao passar de um meio para outro; a velocidade da luz é diferente nos dois meios.

refratário. Metal ou cerâmica que pode ser exposto a temperaturas extremamente elevadas sem sofrer uma rápida deterioração ou se fundir.

regra da alavanca. Expressão matemática, tal como a Equação 9.1b ou a Equação 9.2b, pela qual podem ser calculadas as quantidades relativas das fases em uma liga bifásica que está em equilíbrio.

regra das misturas. As propriedades de uma liga multifásica ou de um material compósito são uma média ponderada (geralmente com base no volume) das propriedades dos seus constituintes individuais.

regra de Matthiessen. Resistividade elétrica total de um metal é igual à soma das contribuições que dependem da temperatura, das impurezas e do trabalho a frio.

remanência (indução remanescente, B_r). Para um material ferromagnético ou ferrimagnético, é a magnitude da densidade do fluxo residual que permanece quando um campo magnético é removido.

resiliência. Capacidade de um material em absorver energia quando este é submetido a uma deformação elástica.

resistência à fadiga. Nível máximo de tensão que um material pode suportar, sem falhar, para algum número específico de ciclos.

resistência à flexão (σ_f). Tensão no momento da fratura em um ensaio de dobramento (ou flexão).

resistência específica. Razão entre o limite de resistência à tração e a massa específica de um material.

resistência (ruptura) do dielétrico. Magnitude de um campo elétrico necessária para provocar a passagem de uma corrente significativa através de um material dielétrico.

resistividade (ρ). Inverso da condutividade elétrica, sendo uma medida da resistência de um material à passagem de uma corrente elétrica.

retardante de chamas. Aditivo para polímeros que aumenta a resistência ao fogo.

revenido térmico. Aumento da resistência de uma peça de vidro pela introdução de tensões compressivas residuais superficiais, com o emprego de um tratamento térmico apropriado.

revenido (vidro). Veja **revenido térmico**.

ruptura. Falha que ocorre acompanhada de uma deformação plástica significativa; frequentemente associada a uma falha por fluência.

S

saturado. Termo que descreve um átomo de carbono que participa apenas de ligações covalentes simples com quatro outros átomos.

segunda Lei de Fick. A taxa de variação da concentração com o tempo é proporcional à segunda derivada da concentração. Essa relação é empregada para os casos de difusão em regime não estacionário.

semicondutor. Material não metálico que possui uma banda de valência preenchida a 0 K e um espaçamento entre as bandas de energia relativamente estreito. A condutividade elétrica à temperatura ambiente varia entre aproximadamente 10^{-6} e 10^4 ($\Omega\cdot\text{m}$)⁻¹.

semicondutor do tipo *n*. Semicondutor para o qual os elétrons são os portadores de carga predominantes, responsáveis pela condução elétrica. Normalmente, são átomos de impurezas doadores de elétrons que dão origem ao excesso de elétrons.

semicondutor do tipo *p*. Semicondutor para o qual os portadores de carga predominantes, responsáveis pela condução elétrica, são buracos. Em geral, são átomos de impurezas receptores de elétrons que dão origem ao excesso de buracos.

semicondutor extrínseco. Material semicondutor para o qual o comportamento elétrico é determinado por impurezas.

semicondutor intrínseco. Material semicondutor para o qual o comportamento elétrico é característico do material puro; isto é, a condutividade elétrica depende apenas da temperatura e da energia do espaçamento entre bandas.

semipilha-padrão. Pilha eletroquímica que consiste em um metal puro imerso em uma solução aquosa 1 M dos seus íons, e que está acoplada eletricamente ao eletrodo-padrão de hidrogênio.

série de potenciais de eletrodo (fem). Classificação ordenada de elementos metálicos de acordo com seus potenciais-padrão de pilha eletroquímica.

série galvânica. Classificação ordenada de metais e ligas de acordo com suas reatividades eletroquímicas relativas à água do mar.

sindiotático. Tipo de configuração da cadeia polimérica (estereoisômero) no qual os grupos laterais alternam de maneira regular posições em lados opostos da cadeia.

sinterização. Coalescência das partículas de um agregado de pós por difusão, que é obtida por um cozimento em uma temperatura elevada.

sistema. São possíveis dois significados: (1) um corpo específico de um material que está sendo considerado, e (2) uma série de ligas possíveis formadas pelos mesmos componentes.

sistema cristalino. Esquema pelo qual as estruturas cristalinas são classificadas de acordo com a geometria da célula unitária. Essa geometria é especificada em termos das relações entre os comprimentos das arestas e dos ângulos entre os eixos. Existem sete sistemas cristalinos diferentes.

sistema de escorregamento. Combinação de um plano cristalográfico e, dentro desse plano, uma direção cristalográfica ao longo da qual ocorre o escorregamento (ou seja, o movimento de discordâncias).

sistema microeletromecânico (MEMS — *microelectromechanical system*). Grande número de dispositivos mecânicos em miniatura integrados a elementos elétricos em um substrato de silício. Os componentes mecânicos atuam como microssores e microatuadores, e estão na forma de barras, engrenagens, motores e membranas. Em resposta aos estímulos dos microssores, os elementos elétricos tomam decisões que comandam respostas aos dispositivos de microatuação.

solda branca. Técnica para a junção de metais que utiliza uma liga metálica de enchimento que possui uma temperatura de fusão menor que aproximadamente 425°C (800°F).

solda-brasagem. Técnica para a junção de metais que utiliza uma liga metálica de enchimento fundida que possui uma temperatura de fusão maior do que aproximadamente 425°C (800°F).

soldagem. Técnica para a união de metais na qual ocorre uma fusão das peças a serem unidas na vizinhança da ligação. Um metal de enchimento pode ser usado para facilitar o processo.

solução sólida. Fase cristalina homogênea que contém duas ou mais espécies químicas. São possíveis soluções sólidas tanto substitucionais quanto intersticiais.

solução sólida intermediária. Fase ou solução sólida que tem uma faixa de composição que não se estende a nenhum dos componentes puros do sistema.

solução sólida intersticial. Solução sólida em que átomos de soluto relativamente pequenos ocupam posições intersticiais entre os átomos de solvente ou hospedeiros.

solução sólida substitucional. Solução sólida na qual os átomos de soluto substituem os átomos hospedeiros.

solução sólida terminal. Solução sólida que existe em uma faixa de composições que se estende por toda faixa de composição em um diagrama de fases binário.

soluto. Componente ou elemento de uma solução que está presente em menor concentração. Ele está dissolvido no solvente.

solvente. Componente de uma solução que está presente em maior quantidade. Ele é o componente que dissolve um soluto.

superaquecimento. Aquecimento acima de uma temperatura de transição de fases que não origina transformação.

supercondutividade. Fenômeno observado em alguns materiais: o desaparecimento da resistividade elétrica em temperaturas próximas a 0 K.

superenvelhecimento. Durante o endurecimento por precipitação, é o envelhecimento além do ponto em que a resistência e a dureza são máximas.

super-resfriamento. Resfriamento abaixo de uma temperatura de transição de fases que não origina transformação.

susceptibilidade magnética (χ_m). Constante de proporcionalidade entre a magnetização M e a força do campo magnético H .

T

tabela periódica. Arranjo dos elementos químicos em ordem crescente de número atômico de acordo com a variação periódica na estrutura eletrônica. Os elementos não metálicos estão posicionados na extremidade direita da tabela.

tamanho do grão. Diâmetro médio do grão, determinado a partir de uma seção transversal aleatória.

taxa de penetração da corrosão (TPC). Perda da espessura de um material por unidade de tempo como resultado de um processo corrosivo; geralmente expressa em termos de mils (milésimos de polegada) por ano ou de milímetros por ano.

taxa de transformação. É o inverso do tempo necessário para que uma reação prossiga até a metade da sua conclusão.

temperabilidade. Medida da profundidade até a qual uma liga ferrosa específica pode ser endurecida pela formação de martensita mediante a têmpera a partir de uma temperatura acima da temperatura crítica superior.

temperatura crítica inferior. Para uma liga de aço, é a temperatura abaixo da qual, sob condições de equilíbrio, toda a austenita se transformou nas fases ferrita e cementita.

temperatura crítica superior. Para uma liga de aço, é a temperatura mínima acima da qual, sob condições de equilíbrio, apenas a austenita está presente.

temperatura de Curie (T_c). Temperatura acima da qual um material ferromagnético ou ferrimagnético se torna paramagnético.

temperatura de fusão. Temperatura na qual, no aquecimento, uma fase sólida (e cristalina) se transforma em um líquido.

temperatura de recristalização. Para uma liga específica, é a temperatura mínima na qual ocorrerá uma recristalização completa dentro de aproximadamente 1 hora.

temperatura de transição vítrea (T_g). Temperatura na qual, durante o resfriamento, uma cerâmica ou um polímero não cristalino se transforma, de um líquido super-resfriado, em um vidro rígido.

tenacidade. Característica mecânica que pode ser expressa em três contextos: (1) a medida da resistência de um material à fratura quando uma trinca (ou outro defeito concentrador de tensões) está presente; (2) a habilidade de um material em absorver energia e se deformar plasticamente antes de fraturar; e (3) a área total sob a curva tensão-deformação de engenharia em tração até a fratura de um material.

tenacidade à fratura (K_{Ic}). Medida da resistência à fratura de um material quando uma trinca está presente.

tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}). Para a condição de deformação plana, é a medida da resistência de um material à fratura quando uma trinca está presente.

tensão admissível (σ). Tensão usada para fins de projeto; para os metais dúcteis, é o limite de escoamento dividido por um fator de segurança.

tensão de cisalhamento (τ). Carga de cisalhamento instantânea aplicada dividida pela área de seção transversal original através da qual ela está sendo aplicada.

tensão de cisalhamento resolvida. Componente de cisalhamento de uma tensão de tração ou de compressão aplicada, que está rebatida em um plano específico e em uma direção específica dentro desse plano.

tensão de cisalhamento resolvida crítica (t_{cr}). Tensão de cisalhamento necessária para iniciar um processo de escorregamento, rebatida no plano e na direção do escorregamento.

tensão de engenharia. Veja **tensão, engenharia (σ)**.

tensão de projeto (σ_p). Produto do nível de tensão calculado (com base na carga máxima estimada) e um fator de projeto (que possui um valor maior que a unidade). Usada para proteger o material contra uma falha não prevista.

tensão de ruptura (tração). Veja **limite de resistência à tração (LRT)**.

tensão, engenharia (σ). Carga instantânea aplicada a uma amostra dividida pela área da sua seção transversal antes de qualquer deformação.

tensão residual. Tensão que permanece em um material que está livre de forças externas ou de gradientes de temperatura.

tensão térmica. Tensão residual introduzida em um corpo, resultante de uma mudança na temperatura.

tensão verdadeira (σ_v). Carga instantânea aplicada dividida pela área de seção transversal instantânea de um corpo de prova.

tensão, verdadeira. Veja **tensão verdadeira (σ_T)**.

termoplástico (polímero). Material polimérico semicristalino que amolece quando aquecido e endurece quando resfriado. Enquanto está no estado amolecido, produtos podem ser conformados por moldagem ou extrusão.

termorrígido (polímero) (ou termofixo). Material polimérico que, uma vez que tenha sido curado (ou endurecido) por uma reação química, não irá amolecer ou fundir-se quando for posteriormente aquecido.

trabalho a frio. Deformação plástica de um metal em uma temperatura abaixo daquela na qual ele se recristaliza.

trans. Para polímeros, é um prefixo que representa um tipo de estrutura molecular. Para alguns átomos de carbono insaturados ao longo da cadeia e em uma unidade de repetição, um único átomo ou grupo lateral pode estar localizado de um lado da ligação dupla ou em uma posição diretamente oposta a essa, segundo uma rotação de 180°. Em uma estrutura trans, dois desses grupos laterais, dentro de uma mesma unidade de repetição, estão localizados em lados opostos da ligação dupla (por exemplo, *trans*-isopreno).

transformação atérmica. Reação que não é termicamente ativada e geralmente adifusional, como a transformação martensítica. Normalmente, a transformação ocorre com grande velocidade (ou seja, é independente do tempo), e a extensão da reação varia com a temperatura.

transformação congruente. Transformação de uma fase em outra com a mesma composição.

transformação de fases. Mudança na quantidade e/ou na natureza das fases que constituem a microestrutura de uma liga.

transformação termicamente ativada. Reação que depende de flutuações térmicas dos átomos; os átomos que possuem energias maiores que uma dada energia de ativação reagirão ou se transformarão espontaneamente.

transição de dúctil para frágil. Transição de um comportamento dúctil para um comportamento frágil em função de uma redução na temperatura e que é exibido por algumas ligas de aços de baixa resistência (CCC); a faixa de temperatura na qual ocorre a transição é determinada por ensaios de impacto Charpy e Izod.

transistor de junção. Dispositivo semicondutor composto por junções *n-p-n* ou *p-n-p* apropriadamente direcionadas, que é usado para amplificar um sinal elétrico.

translúcido. Tem a propriedade de transmitir luz, porém somente de forma difusa; os objetos vistos através de um meio translúcido não podem ser distinguidos com clareza.

transparente. Possui a propriedade de transmitir luz com relativamente pouca absorção, reflexão e espalhamento, de modo que os objetos vistos através de um meio transparente possam ser facilmente distinguidos.

tratamento térmico de precipitação. Tratamento térmico usado para precipitar uma nova fase a partir de uma solução sólida supersaturada. No endurecimento por precipitação, esse tratamento é denominado *envelhecimento artificial*.

tratamento térmico por solubilização. Processo usado para formar uma solução sólida mediante a dissolução das partículas de um precipitado. Com frequência, a solução sólida está supersaturada e é meta-estável nas condições ambientes em razão de um resfriamento rápido a partir de uma temperatura elevada.

trifuncional. Designa monômeros que podem reagir para formar três ligações covalentes com outros monômeros.

U

unidade de massa atômica (uma). Medida da massa atômica; corresponde a 1/12 da massa de um átomo de C^{12} .

unidade de repetição. Unidade estrutural mais fundamental encontrada em uma cadeia polimérica. Uma molécula polimérica é composta por um grande número de unidades de repetições ligadas umas às outras.

V

vetor de Burgers (b). Vetor que indica a magnitude e a direção da distorção de uma rede cristalina associada a uma discordância.

vibração atômica. Vibração de um átomo em torno da sua posição normal em uma substância.

vida em fadiga (N_f). Número total de ciclos de tensão que causa uma falha por fadiga em alguma amplitude de tensão específica.

viscoelasticidade. Tipo de deformação que exhibe as características mecânicas de escoamento viscoso e deformação elástica.

viscosidade (η). Razão entre a magnitude da tensão de cisalhamento aplicada e o gradiente de velocidade que ela produz; ou seja, é uma medida da resistência de um material não cristalino a uma deformação permanente.

vitrificação. Durante o processo de cozimento de uma peça cerâmica, é a formação de uma fase líquida que, no resfriamento, torna-se uma matriz vítrea de ligação.

vitrocerâmico. Material cerâmico cristalino de grãos finos que foi conformado como um vidro e subsequentemente cristalizado.

vulcanização. Reação química não reversível que envolve o enxofre ou outro agente adequado, em que são formadas ligações cruzadas entre as cadeias moleculares nas borrachas. O módulo de elasticidade e a resistência das borrachas são aumentados com a vulcanização.

W

whisker. Monocristal muito fino, de elevado grau de perfeição e que possui uma razão comprimento/diâmetro extremamente grande. Os *whiskers* são usados como a fase de reforço em alguns compósitos.

Os números de páginas que estão em *itálico* se referem ao Glossário.

- A**
- Abrasivos, 849
 - Absorção da luz
 - em metais, 777, 778
 - em não metais, 778, 779
 - Absortividade, 775
 - Acetileno, 500
 - Ácido(s)
 - acético, 501
 - adípico (estrutura), 565
 - (orgânicos), 501
 - Aço(s), 307
 - carbono comuns, 352, 375, 376, 849
 - classificação, 374
 - coeficiente de Poisson, 160
 - com alto carbono, 375, 377, 378
 - com baixo teor de carbono, 375, 376
 - comportamento à fadiga, 252
 - condutividade elétrica, 674
 - custos, 839, 840
 - de alta resistência e baixa liga (HSLA), 376, 377, 849
 - energia de impacto, 247
 - especificação AISI/SAE, 376, 377
 - galvanizado, 395, 649
 - inoxidáveis, 378-380
 - endurecíveis por precipitação, 379
 - ferríticos, 380
 - martensíticos, 379
 - liga, 358, 378, 849
 - materiais fibrosos como reforço, 598
 - módulo de elasticidade e de cisalhamento, 159, 160
 - propriedades
 - magnéticas, 759
 - térmicas, 727
 - rendimento e resistência à tração, 169, 170
 - resumo dos tipos, 375-380
 - tenacidade à fratura em deformação plana, 240, 825
 - tratamento térmico, 404-413
 - Acrílicos. *Veja* Poli(metacrilato de metila)
 - Acrilonitrila. *Veja* Poliacrilonitrila (PAN)
 - Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), 554
 - Adesivos, 558, 572, 849
 - e ligações secundárias, 41
 - Aditivos, polímero, 565, 567, 572
 - Adsorção, 111
 - Água
 - como ambiente de corrosão, 649
 - como meio de têmpera, 408, 409
 - dessalinização da, 523
 - diagrama de fases, 277, 278
 - do mar como ambiente de corrosão, 649
 - energia de ligação e temperatura de fusão, 31
 - expansão de volume durante o congelamento, 39
 - ligação de hidrogênio, 36
 - AISI/SAE relação de especificação do aço, 376, 377
 - Alavanca, regra da, 281-283, 286, 858
 - Álcool(is), 501
 - metílico, 501, 565
 - Aldeídos, 501
 - Alnico, 759
 - Alongamento percentual, 168
 - materiais selecionados, 820-825
 - metais selecionados, 169
 - polímeros selecionados, 533
 - Alotropia, 55, 849
 - Alumina. *Veja também* Óxido de alumínio, 8
 - Alumínio
 - coeficiente de Poisson, 160
 - condutividade elétrica, 674
 - energia de ligação e temperatura de fusão, 31
 - escoamento e resistência à tração, ductilidade, 169
 - firos elétricos, 677, 678
 - módulos de elasticidade e de cisalhamento, 160
 - para interconexões de circuitos integrados, 143, 144
 - propriedades térmicas, 727
 - raio atômico e estrutura cristalina, 48
 - sistemas de escorregamento, 204
 - supercondutores e temperaturas críticas, 765
 - temperatura de recristalização, 219
 - Aluminossilicatos, 485
 - Amônia, energia de ligação e temperaturas de fusão, 31
 - Amortecimento de capacidade, aço vs. ferro fundido, 384
 - Amplitude de tensões, 249, 251
 - Anelasticidade, 162, 849
 - Ângulo de difração, 83
 - Ânions, 429, 849
 - Anisotropia, 77, 86, 849
 - magnética, 79, 754, 755
 - magnetocristalina, 755
 - módulo de elasticidade, 77, 163, 191
 - Anodo, 627, 659, 849
 - área afetada, corrosão galvânica, 643
 - de sacrifício, 651, 849
 - Antiferromagnetismo, 747, 766, 849
 - dependência da temperatura, 751
 - Antimoneto
 - características elétricas, 679
 - índio, energia de ligação e fusão características elétricas, 679 temperatura, 31
 - Anuário de padrões da ASTM, 155
 - Aparelho de ensaio de tração, 154, 156-158
 - Aquermanita, 439
 - Ar, meio de têmpera, 408
 - Aramida
 - compósitos poliméricos reforçados com fibras de aramida, 600, 601
 - custo, como uma fibra, 843
 - estrutura de unidade de repetição, 600, 846
 - propriedades como fibra, 598
 - temperatura de transição e de fusão vítrea, 848
 - Argila
 - caolinita, 439, 485
 - características, 485
 - Argônio, energias de ligação e temperaturas de fusão, 34
 - Armazenamento magnético, 740, 760-762
 - drives de disco rígido, 740
 - Arseneto de gálio
 - características elétricas, 679, 689
 - custo, 841
 - diodos emissores de luz, 799
 - em lasers, 790
 - Ataque
 - químico, 113, 114
 - uniforme, 642
 - Atuador, 12, 521
 - Aumento da resistência em metais
 - mecanismo, 210
 - por solução sólida, 212, 213
 - redução do tamanho de grão, 210-212
 - por solução sólida, 212, 213
 - Austenita, 305, 316, 849
 - resumo, 363
 - retida, 344, 345
 - transformações, 344-358, 371, 372
 - de fase com memória da forma, 360
 - Austenitização, 402, 849
 - Autodifusão, 129, 849
 - Autointersticial, 97, 849
 - Automóvel(is)
 - de aço inoxidável, 635
 - oxidação e aço inoxidável, 625
- B**
- Bainita, 353, 354, 363, 368, 370, 372, 849
 - ductilidade vs. transformação temperatura, 371
 - dureza vs. transformação temperatura, 371
 - propriedades mecânicas, 371

- Baixa expansão, ligas de, 729
Baixo ciclo, fadiga, 251
Banda(s)
 de condução, 671, 849
 de energia, 669-671
 de valência, 671, 849
Baquelite. *Veja* Fenol-formaldeído (baquelite)
Bário-ferrita (como armazenamento magnético médio), 763
Barra(s)
 de erro, 181, 182
 de escala em microfotografias, 117
Base (transistor), 693, 694
Biomassa, 808
Biomateriais, 11
Biorrenovável, 808
Boeing 787 (Dreamliner), estudo de caso, 613, 614
Bolas de bilhar, 530, 555, 556
Boro
 compósitos reforçados com fibras, 605
 propriedades como uma fibra, 597
 semicondutores de silício no sistema de dopagem por boro, 684
Borosilicato
 composição, 468
 densidade, 815
 fratura da imitação de sodo-cálcicos, 735
 índice de refração, 779
 propriedades
 mecânicas, 818, 820, 823
 térmicas, 727, 828, 831, 834
 resistência ao choque térmico, 734, 735
 resistividade elétrica, 836
 tenacidade à fratura em deformação plana, 826
Borracha(s), 509, 531
 de acrilonitrila-butadieno, 557
 de cloropreno
 características e aplicações, 557
 transição de fusão e vidro
 temperaturas, 847
 de estireno-butadieno (SBR), 515
 características e aplicações, 557
 resistência à degradação, 656
 de neoprene, 557, 656
 de silicone, 556-558
 características e aplicações, 557
 resistência à degradação, 656
 nitrílica (NBR), 516
 características e aplicações, 557
 resistência à degradação, 556
 nomes comerciais, características e aplicações, 557
 sintética, 515, 806-809
Bósons, 19
Brasagem, 400, 858
Bronze, 387, 388, 849
 micrografia, estruturas zonadas, 286
Buckminsterfullerene, 477
Buckyball, 477
Buracos, 671, 679, 849
 dependência da concentração à temperatura (Si, Ge), 685
 mobilidade
 influência da concentração de dopante sobre, 686, 687
 influência da temperatura, 686, 687
 valores selecionados para semicondutores, 679
Butadieno
 estrutura de unidade de repetição, 516, 847
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de transição vítrea e de fusão, 848
Butano, 501, 577
- C**
Cabeçotes de cerâmica piezoelétrica para impressoras jato de tinta, 709
Cadeia de reforço/rigidez, 509, 552
Calandragem, 570, 609
Calcinação, 473, 849
Cálculos do ângulo entre duas direções cristalográficas, 206
Calor específico, 724, 849
 valores para materiais selecionados, 727, 832-834
Câmera digital, 176, 666
Campo
 elétrico, 668, 673, 849
 magnético
 intensidade, 742, 744
 vetores, 742-744
Capacidade calorífica, 724-726, 849
 contribuição vibracional, 725
 dependência da temperatura, 725
 vibracional, 725
Capacitância, 699-701, 849
Capacitores, 699-704
Carbeto
 cimentado, 585, 586
 de silício
 como abrasivo, 472
 como refratário, 471
 dureza, 458
 módulo de elasticidade, 454
 propriedades como *whiskers* e fibras, 598
 resistência à flexão, 454
 temperatura, 31
 de tungstênio
 como abrasivo, 472
 dureza, 458
Carboneto de boro, dureza, 458
Carbono
 grafita, 474
 nano, 476
 pirolítico, 475
 polimorfismo, 55, 440, 441
 turboestrático, 475, 598
 vs. grafite, 475, 598
Cargas, 565, 856
Carregamento transversal, 593-595
Cartões de memória, 666
Catalisadores, 111
Cátion, 429, 849
Catodo, 627, 849
Células
 de concentração, 644
 solares fotovoltaicas, 772
 unitárias, 48, 849
 sistemas cristalinos, 56, 57
Cementação, 134, 850
Cementita, 305, 850
 decomposição, 380, 384
 em ferro branco, 382, 384
 proeutetoide, 312, 313
Cera perdida, 399
Cerâmica(s). *Veja também* Vidro, 8, 9, 428, 850
 abrasivas, 467, 472, 492
 avançadas, 467, 476-480, 493
 cálculos da massa, 435, 436
 como isoladores elétricos, 697, 698, 706
 como supercondutores, 765
 condução elétrica em, 697
 cor, 784
 corrosão, 655
 custos, 841, 842
 defeitos, 441-445
 definição, 8, 9
 deformação plástica, 455, 456
 diagramas de fases, 302, 445-448
 em impurezas, 444
 em MEMS, 477
 esquema de aplicação-classificação, 467
 estruturas cristalinas, 428-435
 fabricação, técnicas de classificação, 480
 fractografia de, 451-453
 fratura frágil, 448-453
 índices de refração, 779
 magnéticas, 747-750
 piezoelétricas, 12, 708, 709
 usos de, 708, 709
 porosidade, 456, 457, 489-491
 a influência sobre as propriedades, 456, 457
 propriedades
 mecânicas, 448-456
 térmicas, 727, 729, 731, 733, 735, 737
 resumo, 433
 silicatos, 436-440
 tradicionais, 8
 vs. novas, 428
 translucidez e opacidade em, 785
 valores
 de calores específicos, 727, 833
 de coeficientes
 de expansão térmica, 727, 827, 828
 de Poisson, 819
 de condutividade térmica, 727, 831
 de massa, 814
 de resistência à flexão, 454, 823, 824
 de resistividade elétrica, 835, 836
 de tenacidade à fratura, 240, 825
 do módulo de elasticidade, 454, 817
Cercor (vitrocerâmica), 469
Cermeto, 585, 850
Chips, semicondutor, 666, 696
Choque térmico, 484, 729, 736, 850
 materiais frágeis, 734, 735
 mudança de temperatura máxima sem, 739
Chumbo, 395
 -estanho, diagrama de fases, 289, 290, 292, 293
 soldas isentas, 292
Chuva ácida, ambiente de corrosão, 649

- Ciclo de tensões
repetidas, 248, 249
revertida, 248, 249
- Ciência
de baixo para cima, 12
de cima para baixo, 12
de materiais, 2, 3
- Cimento(s), 467, 472, 473, 850
portland, 473
- Cinética, 468, 548, 651, 654, 673, 726, 731, 783
oxidação, 651-655
transformações de fases, 327-337
- Circuito integrado, 696, 697, 850
interconexões, 143, 144
micrografia eletrônica de varredura, 666, 697
- Cis, 513, 850
- Cisão, 657, 850
- Clínquer, 473
- Clivagem (fratura frágil), 234
- Cloreto
de hidrogênio, 37, 38
de sódio
determinação, energia de ligação, 44
energia de ligação e temperatura de fusão, 31
estrutura, 432, 433
ligação iônica, 30-32
- Cloro, energia de ligação e temperatura de fusão, 31
- Cloropreno, estrutura da unidade repetida, 516, 845
- Coalescimento, 403
- Cobalto
curvas de magnetização (cristal único), 755
raio atômico e estrutura cristalina, 49
temperatura de Curie, 751
um material ferromagnético, 746
- Cobre
coeficiente de Poisson, 160
condutividade elétrica, 674
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 160
OFHC (*oxygen-free high-conductivity*), 677
propriedades térmicas, 727
raio atômico e estrutura cristalina, 49
recristalização, 218, 336
rendimento de resistência à tração, ductilidade, 169
sistemas de escorregamento, 204
- Códigos de reciclagem e produtos, 809
- Coefficiente
de absorção, 782, 797
fibras ópticas, 799
vidro, 782
de encruamento, 172, 215
determinação de, 194
ligas de metais selecionados, 173
de expansão térmica linear, 727, 733, 734, 736, 813, 850
de Hall, 690
de permeabilidade, 522
de Poisson, 163, 850
metais selecionados, 160
propriedades térmicas, 727, 828, 831, 834
valores para vários materiais, 819, 820
- Coercividade (força coercitiva), 753, 850
- Colagem
de barbotinas, 486, 487
de fita, 491, 492
mista, 40, 41
tetraedro, 40
sólida, 486, 487
- Coletor, 694, 695
- Componente, 274, 303, 850
- Comportamento
do náilon à fadiga, 540
tensão-deformação
borracha natural, vulcanizada e não vulcanizada, 548
cerâmicas, 453-455
comportamento elástico não linear, 160
composto fibroso, 590
deformação
elástica, 159-162
plástica, 166
ferro fundido cinzento, 190
latão, 167
liga
com memória de forma, 360, 361
de aço, 190
para o aço trabalhado a frio, 215
polímeros, 531, 532
verdadeiro, 172
- Composição, 850
especificação de, 101-104
expressões de conversão, 102-104
- Compósito(s)
carbono-carbono, 607, 849
com matriz polimérica, 599-604, 850
com partículas grandes, 584, 585, 617
comportamento
elástico
longitudinal, 591, 592
transversal, 593, 594
tensão-deformação, 589, 590
custos, 843
de matriz poliméricos reforçados com fibras de carbono, 600, 601
definição, 11, 583
esquema de classificação, 584
estrutural, 584, 610-613, 850
expressão da regra das misturas, 584, 596, 603
força
longitudinal, 594
transversal, 594
híbrido, 607, 608, 850
laminados, 596, 610-612
em ângulo, 609, 610
laminar(es), 596, 610-612, 783
camadas em ângulo, 610, 611
cruzado, 610, 611
laminados de epóxi com fibras de carbono, Boeing Dreamliner, 614-619
multidirecional, 610, 611
unidirecional, 610, 611
matriz
cerâmica, 605-607
metálica, 604, 605
partículas grandes, 584-587
- poliméricos reforçados com fibras
de aramida, 600, 601
de carbono, 600
de vidro, 599, 600
processos de produção, 608-610
propriedades, vidro, carbono, aramidas reforçados com fibra, 601
reforçado(s)
com fibras, 588, 622. *Veja* Compósitos reforçados com fibras
carregamento
longitudinal, 589
transversal, 593
contínuas e alinhadas, 589
de vidro, 622
descontínuas
e alinhadas, 595
e orientadas aleatoriamente, 596
fase fibra, 597
fase matriz, 589
processamento, 608
com partículas, 584-587, 850
por dispersão, 584, 587, 850
- Composto(s)
intermetálico, 40, 298, 416, 850
orgânicos voláteis (VOC), emissões, 558
- Compressibilidade, 737
- Comprimento
crítico da fibra, 588
útil, 156
- Computadores, semicondutores em, 695
drives de discos magnéticos em, 740, 762
- Concentração. *Veja também* Composição, 101, 850
de portadores intrínsecos, 681
dependência da temperatura para Si e Ge, 685
de tensões, 237, 238, 244, 254, 850
de polímeros, 538
- Concentradores de tensões, 237, 238, 850
em cerâmica, 449, 457
- Concreto, 585-587, 850
armado, 587, 588, 850
asfáltico, 586
condutividade elétrica, 698
de cimento portland, 586, 587
pós-tracionamento, 587
protendido, 587, 850
tenacidade à fratura em deformação plana, 240
- Condução
elétrica
em isolantes e semicondutores, 672, 673
em metais, 671, 672
eletrônica, 669, 697
iônica, 445, 669, 697
térmica, 730
- Condutividade
elétrica, 668, 669, 673, 674, 850
cerâmicas e polímeros selecionados, 697
gráfico de barras para vários tipos de materiais, 8
metais selecionados, 674
para vários tipos de materiais (gráfico de barras), 8
semicondutores selecionados, 679
variação de temperatura (Ge), 719

- valores para fios elétricos, 677
 - variação de temperatura (Ge), 719
 - intrínseca, 680, 681
 - térmica, 730-733, 850
 - influência de impurezas, 731
 - materiais selecionados, 727, 829-832
 - Configuração(ões)
 - atática, 512, 849
 - cabeça
 - cabeça, 511
 - cauda, 511
 - de trincas em cerâmica, 451
 - eletrônicas, 24-26, 850
 - elementos, 25, 26
 - estáveis, 25
 - tabela periódica, 25
 - isotática, 512, 514, 854
 - molecular, 511-514
 - sindiotática, 512, 858
 - Conformação
 - do vidro, 482
 - hidroplástica, 487, 850
 - molecular, 509
 - Considerações geométricas a respeito do estado de tensão, 159
 - Constante
 - de Boltzmann, 97, 850
 - de Faraday, 631
 - de Planck, 775, 850
 - de Wiedemann-Franz, 731
 - dielétrica, 700, 850
 - cerâmica e polímeros selecionados, 701
 - dependência de frequência, 705, 706
 - relação com índice de refração, 779
 - dos gases, 97, 850
 - Contorno(s)
 - de fase, 110
 - de grão, 108, 109
 - de grão de baixo ângulo, 108, 212
 - de macla, 108, 109
 - Conversor catalítico (automóveis), 95, 111
 - Coordenadas dos pontos, 58-60
 - Copolímero(s), 505, 515, 516, 851
 - aleatório, 516, 518, 851
 - alternado, 515, 516, 851
 - em bloco, 515, 516, 851
 - enxertado, 515, 518
 - estirênicos em bloco, 561, 562
 - Cor, 851
 - metais, 778
 - não metais, 784
 - Corante, 566, 851
 - Coríndon. *Veja também* Óxido de alumínio, 472
 - estrutura cristalina, 463
 - CorningWare (vitrocerâmica), 469
 - Correlação de processamento/estrutura/propriedades/desempenho
 - cronograma dos tópicos, 14, 15
 - fibras poliméricas, 43, 526, 574, 575
 - aços (ligas ferro-carbono), 88, 122, 147, 189, 225, 317, 318, 365-367, 421, 422
 - semicondutores de silício, 43, 122, 146, 147, 713-716
 - sumário, 575
 - introdução, 14, 15
 - sumário, 496
 - vitrocerâmicos, 88, 461, 494, 495
 - Correntes parasitas, 756
 - Corrosão, 851
 - ambientes, 649
 - de latas de bebidas, 800
 - efeitos ambientais, 642
 - eletroquímica de, 627-634
 - em frestas, 644, 645, 851
 - em torno do cordão de solda, 646
 - erosão, 646, 851
 - formas de, 642-649
 - galvânica, 642, 851
 - intergranular, 645, 646, 851
 - materiais cerâmicos, 655
 - passividade, 641
 - por pites, 644, 645, 856
 - resumo dos, 626
 - seca, 651
 - seletiva, 646, 851
 - série galvânica, 633, 634
 - sob tensão, 647, 648, 851
 - em cerâmica, 450
 - taxas, 633-635
 - predição de, 635-641
 - Covalência, grau de, 40
 - Crescimento de grão, 221, 851
 - Criptônio, energia de ligação e temperatura de fusão, 37
 - Cristais líquidos poliméricos, 560, 561
 - Cristalinidade, polímeros, 516-520, 851
 - influência sobre as propriedades mecânicas, 544
 - Cristalitos, 519, 853
 - Cristalização
 - (cerâmica), 468, 484, 485, 851
 - polímeros, 548, 549
 - Cristobalita, 437, 438, 449
 - Cruzado, composto laminar, 611
 - Cunife, 759, 760
 - Cura, plásticos, 567
 - Curvas
 - de temperabilidade, 404-408
 - S-N de fadiga, 251
 - para metais, 244
 - para polímeros, 540
 - Custo de vários materiais, 839-843
- D**
- Dados de dispersão, 181, 182
 - Dano por fadiga, jato comercial, 230
 - Decapagem, 649
 - Defeito(s)
 - de impureza
 - intersticial, 99
 - substitucional, 99
 - de volume, 110
 - dependência de propriedades em, 96
 - e vibrações atômicas, 110
 - em cerâmica, 441-445
 - em polímeros, 521, 522
 - Frenkel, 441
 - interfacial, 108-110
 - lineares, 104-107
 - pontual(is), 96-104, 441-444, 851
 - atômicos, 96, 441-444
 - Schottky, 442-444, 851
 - número em equilíbrio, 464
 - superfície, 111
 - volumétricos, 110
 - Deformação, 158
 - à compressão, 156, 174
 - cisalhante, 157, 158, 174, 851
 - de engenharia, 158, 851
 - de rede, 201, 212, 213, 417, 851
 - elástica, 159-164, 851
 - elastômeros, 546, 547
 - plana, 239, 851
 - plástica, 164-180, 851
 - cerâmicas, 455
 - discordâncias e, 199-210
 - em fraturas, 237
 - influência na condutividade elétrica, 675
 - materiais policristalinos, 208
 - polímeros semicristalinos, 541-545
 - por maclação, 208-210
 - torcional, 157, 174
 - verdadeira, 172, 851
 - Degradação de polímeros, 655, 656, 857
 - Densidade
 - cálculo
 - para ligas de metal, 103
 - para polímeros, 518
 - computação
 - para cerâmica, 435, 436
 - para metais, 54
 - de corrente, 668
 - de troca, 636
 - de discordâncias, 200, 214, 222
 - do fluxo magnético, 742-744
 - valores críticos para supercondutores, 765
 - linear atômica, 74
 - planar, 75
 - atômica, 75
 - polímeros (os valores para), 533, 809, 810
 - relação à percentagem de cristalinidade para polímeros, 517
 - valores para vários materiais, 813-816
 - varia para tipos de materiais (gráfico de barras), 7
 - Descarbonetação, 149
 - Descarte de materiais, 800, 801
 - Desempenho (materiais), 3
 - Deslizamento, 165
 - Deslocamento, 200, 203, 211, 214, 223
 - dielétrico, 702, 851
 - em cerâmica, 454, 455
 - fenômenos em grãos, 692, 693
 - influência na resistência, 210, 211
 - lagarta, analogia, 200
 - recuperação e, 216
 - Dessecantes, 38
 - Desvio-padrão, 181, 182
 - Dezincificação do latão, 646
 - Diagrama(s)
 - constitucionais. *Consulte* Diagramas de fases
 - de equilíbrio. *Veja* Diagramas de fases de fase(s), 277-283, 851
 - alumínio-cobre, 416
 - de cobre-prata, 286-288
 - de sílica-alumina, 449, 471
 - definições e conceitos básicos, 274-278

- específico
 açúcar-água, 275
 água (pressão-temperatura), 273, 278, 323
 chumbo-estanho, 289, 293-295
 cobre
 -alumínio, 322, 455
 -berílio, 425
 -níquel, 279
 -prata, 287, 304
 -zinco, 299, 300
 estanho-ouro, 322
 ferro
 fundido, 384
 -carbo de ferro, 305
 -carbono (grafita), 381
 magnésio-chumbo, 300
 níquel-titânio, 301
 óxido
 de alumínio-óxido de cromo, 446
 de magnésio-óxido de alumínio, 447
 sílica-alumina, 449
 zircônia-cálcica, 448
 intermediárias em, 298
 interpretação dos, 280-283
 óxido
 de alumínio-óxido de cromo, 446
 de magnésio-óxido de alumínio, 447
 pressão-temperatura (unário), 277, 278
 reação eutetoide, 300
 sistemas
 cerâmicos, 302, 446-448
 eutéticos binários, 287-291
 isomorfos binários, 278-287
 ternário, 302
 transformações de fases congruentes, 301, 302, 859
 unários, 277, 278
 zircônia-cálcica, 448
 de transformações de fases isotérmicas, 338-347, 851
 resfriamento contínuo, 348-351, 851
 metais, 349, 350, 358
 vitrocerâmico, 468
 de transformações por resfriamento contínuo, 348-351, 851
 0,35 %p em peso de aço C, 370
 0,76 %p em peso de aço C, 339
 aço tipo 4340, 346
 para vitrocerâmico, 468
- Diamagnetismo, 745, 851
 Diamante, 440-441
 como abrasivo, 472
 custo, 841
 dureza, 458
 energias de ligação e temperaturas de fusão, 31
 propriedades e aplicações, 473, 474
 valor de condutividade térmica, 474, 833
- Difração (raios X), 46, 79-84, 851
 regras de reflexão, 82
- Difratômetro, 82
- Difusão, 128, 129, 851
 crescimento do grão e, 221, 222
 curto-circuito, 144
 de redistribuição, 141
 difusão de redistribuição, 141
 do carbono, em aços, 309, 356
 e o desenvolvimento da microestrutura, 283-286, 294, 295
 em interconexões de circuitos integrados, 143, 144
 em materiais iônicos, 445
 em polímeros, 521-523
 em prata, cobre, ouro e alumínio (Cu, Au, Ag e Al), 144
 em regime
 estacionário, 131, 851
 não estacionário, 132-135, 851
 em semicondutores, 141-143
 intersticial, 129, 130, 852
 lacunas, 129, 130, 445, 852
 mecanismos, 129, 130
 pré-deposição, semicondutores, 141
- Difusividade térmica, 738
 Dimetilsiloxano, 516
 Diodo(s), 692, 787, 792
 emissores de luz, 787, 788
 orgânicos, 787, 788
 polímeros, 787, 788
 semicondutor, 787
- Dióxido de carbono (pressão-temperatura diagrama de fases), 325
- Dipolos
 elétricos, 36, 699
 induzidos, 36, 37
 magnéticos, 741, 742
 permanentes, 38, 745
- Direção(ões)
 cristalográficas, 60-68
 cristais hexagonais, 62-68
 fácil e dura magnetização, 755
 famílias, 63, 64
 de escorregamento, 203
 longitudinal, 589
 transversal, 593, 852
- Discordância(s), 104-106
 campos de deformação, 201, 202
 características de, 201, 202
 deformação plástica e, 164, 199-224
 em cerâmica, 199, 221
 em cunha, 105, 199-201, 852
 interações, 201, 202
 em fronteiras de fase, 277, 325
 em polímeros, 521
 helicoidal, 105-107, 120, 125, 852
 em polímeros, 521
 interações, 201
 mista, 105, 201, 852
 multiplicação, 214
- Dispersão (óptica), 778, 779
 da luz branca, 778
 através de um prisma, 778
- Dispositivos semicondutores, 691-697
- Distribuição de probabilidade elétron, 21
- Doadores, 682, 853
- Domínios (magnética), 746, 752-754, 852
 fiação, polímero, 570, 854
 influência sobre as propriedades do polímero, 544, 545
 metais, 397, 398, 855
 micrografia, 752
 vidro, 482, 483
- Dopagem/dopante, 684, 686, 687, 852
- Dreamliner (Boeing 787), estudo de caso, 613, 614
- Drive de disco rígido, 740, 761, 762
- Ductilidade, 168, 169, 852
 bainita, perlita vs. transformação temperatura, 340
 endurecimento por precipitação de uma liga de alumínio AA (2014), 418
 esferoidita, 358
 martensita revenida, 355
 materiais selecionados, 820-826
 metais selecionados, 169
 perlita fina e grossa, 340
- Dureza, 852
 Barcol, 540
 cerâmicas, 456, 457
 comparação das escalas, 179, 180
 correlação com a resistência à tração, 178
 diagrama de conversão, 179
 escleroscopia, 178
 Knoop, 177-179, 458
 polímeros, 541
- Durômetro, 178, 540
- E**
- Economia, seleção de materiais
 considerações em engenharia de materiais, 801-803
 eixo compósito tubular, 602-604
 tubo cilíndrico pressurizado, 184-186
- Efeito(s)
 da radiação de polímeros, 657
 Hall, 690-692, 852
 Meissner, 764
- Eficiência do reforço de compósitos, 597
- Elastômero, 531, 546-548, 556, 557, 569, 852
 deformação, 546, 547
 em compósitos, 586
 nomes comerciais, características e aplicações, 557
 termoplásticos, 561-563, 852
- Elementos de aquecimento de fornos, 736
- Eletrodo de hidrogênio, 630
- Eletrolitos, 629, 852
- Eletroluminescência, 787, 852
 em polímeros, 699
- Elétron(s), 19
 bandas de energia. *Veja* Bandas de energia
 de valência, 25, 852
 espalhamento, 673, 725
 livres, 671
 níveis de energia, 21
 orbital, 21
 papel, difusão em materiais iônicos, 445
 semicondutores, 679-684
spin, 23, 744
 valência, 25
 variação da concentração em temperatura, 685, 686
 -volt, 31, 852
- Eletronegativo, 27, 40, 852
 influência sobre a solubilidade sólida, 99
 valores para os elementos, 28
- Eletroneutralidade, 441, 442, 852
- Eletropositivo, 26, 852

- Emissões de dióxido de carbono, 801
 Emissor, 694, 695
 Emulsificantes, 38
 Encolhimento, produtos cerâmicos, 487
 Encruamento, 174, 213-216, 388, 852
 após recristalização, 216-220
 corrosão, 642
 influência
 na resistividade elétrica, 675, 676
 nas propriedades mecânicas, 215
 Endurecimento
 da camada superficial, 127, 257, 850
 por envelhecimento. *Veja* Endurecimento
 por precipitação
 por precipitação, 414-418, 852
 mecanismo de, 416, 417
 tratamentos térmicos, 414-416
 por solução sólida, 852
 Energia
 contornos de grão, 108
 de ativação, 852
 a difusão, 135, 146, 344
 escoamento viscoso, 497
 livre, 328, 331, 363, 364
 para a fluência, 261, 267
 de Fermi, 671, 673, 684, 717, 726
 de impacto, 244, 852
 aços de baixa resistência, 247
 dependência da temperatura, 244
 materiais com alta resistência, 247
 metais CFC de baixa resistência e HC, 247
 de ligação, 29, 44, 45, 852
 temperaturas de fusão para várias substâncias, 31
 de superfície, 108, 238, 333
 do espaçamento entre bandas, 852
 determinação, 719
 semicondutores selecionados, 680
 formação de lacunas, 97
 fóton, 775
 interfacial, 110
 ligação, 29-31, 855
 livre, 276, 319, 852
 ativação, 271, 497
 ou contorno de grão, 109
 para magnetizar material ferromagnético, 770
 semicondutores, 671
 superfícies, 108
 Engenharia de materiais, 2-4
 Engrenagens
 com endurecimento, 127
 transmissões, 127
 Enrolamento filamental, 609
 Ensaio(s)
 Charpy de impacto, 244, 245, 852
 de cisalhamento, 158, 159
 de compressão, 158
 de dureza
 Brinell, 176-180
 Rockwell, 175, 176
 superficial, 175, 176
 de fadiga, 249
 de microdureza Knoop e Vickers, 176, 178, 460
 de ruptura por fluência, 259
 extrapolação de dados, 262, 263
 de torção, 158, 159
 de tração, 156-158
 Jominy da extremidade temperada, 404, 405, 419, 852
 não destrutivos, 241
 por impacto Izod, 244, 245, 852
 Entropia, 276, 546
 Envelhecimento artificial, 417, 852
 Epóxis
 compósitos de matrizes poliméricas, 601
 estrutura da unidade de repetição, 844
 nomes comerciais, características de aplicação, 555
 resistência à degradação, 656
 Equação(ões)
 de Arrhenius, 334
 de Avrami, 335, 363, 549
 de Hall-Petch, 211
 de Nernst, 631
 para deflexão máxima, 464, 603
 para ligas metálicas, 103
 Equilíbrio
 de definições, 274
 de fases, 276, 277, 853
 Escada, polímeros em, 658
 Escoamento, 165, 853
 viscoso, 165
 em cerâmica, 456
 em polímeros, 536, 537
 Escórias
 ácidas, 471
 básicas, 471
 Escorregamento, 200, 853
 em monocristais, 204-207
 nos metais policristalinos, 208
 Esferoidita, 343, 850
 dureza e ductilidade, 353
 Esferoidização, 403, 853
 Esferulita
 alteração durante a deformação, 542, 544
 em polímeros, 498, 519-521, 853
 micrografia
 de polietileno, 521
 eletrônica de transmissão, 498, 520
 Espaçamento(s)
 entre bandas, 671
 interplanar cristais cúbicos, 81
 Especificação
 de tratamento, 388, 389
 para ligas de alumínio, 389
 UNS, 377
 Espectro
 eletromagnético, 773, 774
 visível, 784
 Espinélio, 433, 434, 446, 727
 estrutura, 434
 índice de refração, 779
 módulo de elasticidade, 454
 propriedades térmicas, 727
 resistência à flexão, 454
 Espuma, 559, 853
 perda, 397, 399
 Estabilização da zircônia, 447
 Estabilizadores, 853
 Estabilizantes, 566
 Estado(s)
 eletrônicos, 853
 excitado, 776, 853
 fundamental, 24, 776, 853
 metaestáveis, 277, 516
 Estanho, 395
 densidade, 814
 estruturas de cristal, 55, 56
 propriedades
 mecânicas, 817, 820, 823
 térmicas, 828, 831, 833
 resistividade elétrica, 835
 supercondutor temperatura crítica, 830
 temperatura de recristalização, 219
 transformação alotrópica para, 55, 56
 Esteatita, propriedades dielétricas, 701
 Estequiometria, 442, 853
 Estereoisomerismo, 853
 em polímeros, 512
 Ésteres vinílicos em matrizes poliméricas, 601, 602
 Estireno, 516
 Estrias de fadiga, 255
 Estricção, 166, 167
 coeficiente de encruamento, 172
 de polímeros, 534
 em fratura dúctil, 232, 233
 Estrutura, 3
 atômica, 19-27
 cristalina. *Veja também* Estrutura cristalina
 cúbica de corpo centrado; Estrutura
 cristalina cúbica de faces centradas;
 Estrutura hexagonal compacta, 47-57, 853
 cerâmicas, 428-436
 compacta, cerâmica, 433, 434
 cúbica, 50, 51
 de corpo centrado, 50, 51, 851
 em maclação, 208
 sistemas de escorregamento, 204
 sítios intersticiais, tetraédrico e
 octaédrico, 99, 100, 306
 vetor de Burgers, 204
 de faces centradas, 77
 sistemas de escorregamento, 203
 sítios intersticiais, tetraédrico e
 octaédrico, 99, 306
 vetores de Burgers, 204
 de cerâmica empilhadas, 433, 434
 de metal empilhadas, 75-77
 determinação por difração de raios
 X, 79-83
 do tipo
 $A_m B_n X_p$, 433
 AX, 432, 433
 estruturas compactas, metais, 75-77
 metais selecionados, 49
 tetragonal, 55, 56
 tipos(s)
 cerâmica, 429-436
 metais, 48-54, 75-77
 da banda eletrônica. *Veja* Bandas de
 energia
 da blenda de zinco, 432, 462, 464
 da fluorita, 43
 da perovskita, 433, 434, 707, 765
 de defeitos, 441, 853
 definição, 853

- do cloreto
 - de céσιο, 432-434
 - de sódio, 432, 433
- em colmeia, 612, 614
- em rede, 510, 511
- esfalerita, 432, 433
- eutética, 294, 853
- hexagonal compacta, 51, 52, 853
 - em maclação, 208
 - empilhamento ânion (cerâmica), 434
 - planos compactos (metais), 76
 - sistemas de escorregamento, 204
 - vetor de Burgers, 203
 - volume da célula unitária, 53
- inversa do espinélio, 747-749
- molecular, polímeros, 510, 511, 853
- Estudos de caso
 - falhas dos navios classe *Liberty*, 5, 6
 - recipientes de bebidas carbonatadas, 10
- Etano, 500
- Etapa de pré-deposição (difusão em semicondutores), 141
- Éteres, 501
- Etileno, 499
 - polimerização, 502, 503
- Etilenoglicol (estrutura), 565
- Eutetoide, mudança de posição, 314
- Exaustão em extrínseca, semicondutores, 684
- Exemplos de projeto
 - condutividade de um semicondutor tipo *p*, 689, 690
 - dispositivo para ensaios de tração, 183, 184
 - eixo compósito tubular, 602-604
 - estrutura cúbica à base de uma ferrita mista, 750
 - resultado da difusão do carbono no aço, 139, 140
 - seleção de um aço e do tratamento térmico, 411, 412
 - tanque esférico pressurizado, insuficiência de, 241-243
 - tempo de vida até a ruptura para uma liga S-590, 263
 - tubo cilíndrico pressurizado, 184, 185
- Expansão térmica, 726-730
 - coeficiente linear de. *Veja* Expansão térmica, 727, 733, 734, 850
 - linear, 727, 733, 734, 736, 813, 850
 - materiais selecionados, 727, 826-829
 - relação à ligação, 726-728
 - volume de coeficiente de, 726, 728
- Extrusão, 398, 853
 - dos metais, 398, 853
 - materiais cerâmicos, 467
 - polímeros, 567-569
 - produtos de argila, 487
- F**
- Fabricação(ões)
 - cerâmicas, 480
 - compósitos reforçados com fibras, 608
 - de chapas de vidro, 483
 - de metais, 397
 - produtos de argila, 485
- Fadiga, 247, 855
 - associada à corrosão, 258, 853
 - corrosão, 258
 - curvas de probabilidade, 251
 - de alto ciclo, 252, 253
 - de baixo ciclo, 251
 - efeitos do ambiente, 258
 - estática, 449
 - iniciação e propagação de trincas, 254
 - polímeros, 540
 - tensões cíclicas, 248
 - térmica, 258, 853
- Faixa
 - de temperabilidade, 408
 - de trabalho (vidro), 482
- Falhas
 - de empilhamento, 108, 110
 - mecânicas. *Veja* Fadiga; Fratura
- Fase(s), 275, 276, 853
 - dispersa, 583, 587, 588
 - definição, 583
 - geometria, 583
 - eutética, 296, 853
 - primária, 296, 853
- Fator(es)
 - de concentração de tensão, 449
 - de conversão, unidades magnéticas, 744
 - de empacotamento atômico, 50, 853
 - de projeto, 182
 - de Schmid, 227
 - de segurança, 183, 184
- Feldspato, 466, 486
- Fenol, 501
 - estrutura de unidade de repetição, 505, 844
 - propriedades
 - mecânicas, 533
 - térmicas, 727
 - formaldeído (baquelite)
 - condutividades elétricas, 698
 - constantes e resistências dielétricas, 701
 - em bolas de bilhar, 555, 556
- Fenólicos, nomes comerciais, características e aplicações, 555
- Fenômeno termoelástico, 362
- Ferrimagnetismo, 741, 853
 - dependência à temperatura, 728
- Ferrita (α), 305, 853
 - a partir de composição da cementita, 307
 - cerâmicas magnéticas, 747-749
 - temperatura de Curie, 751
 - cúbicas, 747-750
 - eutetoide, 310
 - hexagonais, 749
 - proeutetoide, 310, 853
- Ferro
 - como material ferromagnético, 746
 - condutividade elétrica, 674
 - curvas de magnetização para monocristais, 755
 - dúctil, 382, 384, 853
 - composições, propriedades mecânicas e aplicações, 383
 - energias de ligação e temperaturas de fusão, 31
 - escoamento e resistência à tração
 - ductilidade, 169
 - ferrita (α), 305-307, 853
 - fundido, 307, 316, 374, 380-386
 - a formação da grafita, 380
 - branco, 384, 853
 - cinzentos, 381, 382, 853
 - composições, propriedades mecânicas e aplicações, 383
 - comportamento tensão-deformação (cinzento), 190
 - composições, propriedades mecânicas e aplicações, 383
 - diagrama de fases, 381, 384
 - efeito tratamento térmico sobre microestrutura, 384, 385
 - recozimento, 403
 - vermicular, 375, 382, 384-386
- polimorfismo, 55
- propriedades
 - magnéticas, 758
 - térmicas, 727
- raio atômico e estruturas cristalinas, 48
- sistemas de escorregamento, 204
- temperatura
 - de Curie, 751
 - de recristalização, 219
 - textura da laminação, 757
- Ferroeletricidade, 667, 707
- Ferromagnetismo, 746, 853
 - dependência à temperatura, 728
- Ferrugem, 626, 628
- Fiação, 569, 570, 854
- Fibra(s), 557, 853
 - contínuas, 589
 - custos, 839
 - de borsic reforçados de diversos compósitos, 605
 - de carbono
 - em compósitos, 581, 600
 - estrutura, 475
 - grafíticas, 475
 - propriedades para, 474, 598
 - turbostrático, 475
 - de vidro, 468
 - compósitos reforçados com, 622
 - conformação, 482
 - descontínuas, 589, 595, 596
 - em compósitos, 601
 - contínuas vs. descontínuas, 589
 - fase fibra, 597
 - orientação e concentração, 589
 - ópticas, nas comunicações, 792-794
 - polímeros, 557
 - propriedades de materiais selecionados, 813
 - têxteis, 557, 558
 - valores
 - de coeficiente de expansão térmica, 826
 - de condutividade térmica, 829
 - de massa, 813
 - de resistência, 594
 - de resistividade elétrica, 835
 - para o módulo de elasticidade, 478
- Fibrilação ou fissuramento (*crazing*), 538
- Fieiras, 569, 570
- Filmes
 - poliméricos termorretráteis, 546
 - polímeros, 557
 - termorretráteis (poliméricos), 546
- Fios elétricos, alumínio e cobre, 677, 678
- Fita(s)
 - adesiva, 18
 - magnéticas, 761, 762

- Flexibilidade à fluência, 537
- Fluência, 258-264, 854
cerâmicas, 458
em polímeros, 537
fases de, 258, 259
mecanismos, 262
primária, 259, 260
secundária, 259, 260
taxa de estado estacionária, 259
terciária, 259
transiente, 259, 260
transitória, 259
viscoelástica, 537, 538
- Fluorescência, 786, 854
- Fluoreto
de cálcio, energia de ligação e temperaturas de fusão, 31
de hidrogênio, 38, 45
energia de ligação e fusão, 27
temperatura, 31
de lítio, energia de ligação e temperaturas de fusão, 31
- Fluorocarbonos, 503
nomes comerciais, características, aplicações, 554
- Fluxo
de calor, 730
de difusão, 523
magnético, densidade, 742-744
- Fônon, 725, 731, 732, 854
- Força(s)
de Coulomb, 30, 854
de ligação, 27, 28
motriz, 131, 854
crescimento de grão, 221
difusão em regime estacionário, 130
reações eletroquímicas, 630
recristalização, 216
sinterização, 490
- Formação de fratura, 232
em cerâmica, 451
fadiga e, 254-256
vidro, 484
- Formadores de rede (vidro), 437
- Formaldeído, 501, 555
- Formas dos orbitais eletrônicos, 23, 24
- Forsterita, 439
- Fosfeto
de alumínio, características elétricas, 679
de gálio, características elétricas, 679
em diodos emissores de luz, 786, 799
de índio, características elétricas, 679
em diodos emissores de luz, 787
- Fosforescência, 786, 854
- Fotocondutividade, 786, 854
- Fotografia Laue, 46, 83
- Fótons, 775, 786, 854
- Fração volumétrica da fase, 283
- Fractografia
estrias de fadiga, 254
fratura
intergranular, 236
transgranular, 236
- Fragilização
por hidrogênio, 648, 649, 854
por revenido, 357, 358
- Fratura
dúctil, 169, 232, 233, 854
frágil, 168, 169, 230, 234-236, 264, 854
cerâmicas, 448-453
fundamentos da, 231
intergranular, 234, 854
navios *Liberty*, 5
polímeros, 538
retardada, 449
tipos, 171, 232
taça e cone, 233
transgranular, 234, 854
- Frequência de relaxação, 705, 854
- Fullerenos, 477
aplicações, 478
propriedades, 478
- Função erro de Gauss, 133
- Funcionalidade (polímeros), 505, 854
- Fundente (produtos à base de argila), 532
- Fundição, 398
contínua, 399
em areia, 419
técnicas
colagem, 480, 486, 487
fita, 491, 492
metais, 398-400
plásticos, 569
- Fusão (polímeros), 549
- G**
- Gadolínio, 746
- Gap de energia. *Consulte* Gap
- Gás(Gases)
eletrônico, 672
inertes, 25
- Gauss (unidades magnéticas), 744
- Gelo, 39, 273, 278, 290, 323
-seco, 325
- Germânio
características elétricas, 679, 689, 719
estrutura cristalina, 440
- Gesso, 399, 472, 486
- Glucydur*, 730
- Gradiente
de concentração, 131, 854
de temperatura, 730
tensões resultantes de, 734
- Grafeno, 479
aplicações, 479
propriedades, 478
- Grafita, 440
condutividade elétrica, 698
custo, 843
estrutura da, 441
ferros fundidos, 380
- Granadas, 749
de ferro e ítrio (YIG), 749
de samário e ferro, 769
- Grãos, 850
definição, 90
- Grau(s)
de liberdade, 302-304
de polimerização, 508, 854
- Gravação magnética, 760
perpendicular, 761, 762
- Grupo
fenila, 501
metil, 501
- Guta-percha, 513
- H**
- Halogênios, 25
- Henry (unidade magnética), 744
- Hertz, 774
- Hexametileno diamina, 579
- Hexano, 500
- Hibridação da ligação no carbono, 33-35
- Hidratação do cimento, 472, 473
- Hidrocarbonetos, 499-501
aromáticos (grupos de cadeia), 501, 552
insaturados, 500, 854
saturados, 500, 858
- Hidrogênio
purificação difusão, 130, 148, 151
redução, 635
- Hidroplasticidade, 485
- Histerese magnética, 753, 754, 854
fatores que afetam, 754
materiais magnéticos
duros, 758
moles, 755, 756
e duros, 755, 758, 759
- Homopolímero, 505, 514, 854
- HSLA, aços de alta resistência e baixa liga, 376, 849
- I**
- Iceberg, 273
- Idade
da pedra, 2
do bronze, 2, 448
do ferro, 2
- Ímãs
neodímio-ferro-boro, 760
samário-cobalto, 760
- Imperfeições. *Veja* Defeitos
- Impurezas
condutividade térmica, 732
difusão, 129
em cerâmicas, 444, 445
em metais, 98-100
resistividade elétrica, 676
- Incrustação oxidação, 651
- Índice
de Miller, 68-71, 854
de refração, 778, 779, 854
materiais selecionados, 778
- Indução magnética. *Veja* Densidade do fluxo magnético
- Inibidores, 650, 854
de corrosão, 650
- Incrustação, 651
- Intemperismo de polímeros, 658, 659
- Intensidade do campo
elétrico, 668, 673, 849
magnético, 742, 744
- Interconexões de circuitos integrados, 143, 144
- Interdifusão, 129, 854
- Intersticiais
em cerâmicas, 441
em polímeros, 522
imperfeições, 97, 854
- Intervalo de tensões, 249
- Invar, propriedades térmicas, 727
- Investigações fractográficas
cerâmicas, 451
metais, 232

- Irídio, 395
 Isobutano, 500, 577
 Isobutileno, 516
 Isodeformação, em compósitos reforçados com fibras, 591
 Isolante (elétrico), 854. *Veja também*
 Materiais dielétricos
 cerâmica e polímeros como, 697-699, 706 cor, 784
 estruturas das bandas eletrônicas, 669-673
 opacidade e translucidez, 785
 Isomerismo, 500, 854
 estereoisomerismo, 560, 562
 geométrico, 511, 513
 Isopreno, 513
 Isotensão, em compósitos reforçados com fibras, 593
 Isoterma eutética, 288
 Isotérmico, 854
 Isótopos, 19, 854
- J**
- Jateamento, 257
 Junção *p-n*
 para diodos emissores de luz, 787
 para retificação, 692-694
 Junção retificadora, 692-694, 854
- K**
- Kevlar. *Veja* Aramida
 Kovar
 como liga de baixa expansão, 730
 propriedades térmicas, 727
- L**
- Lacunas, 96-98, 854
 difusão, 129, 445
 em cerâmica, 441
 em polímeros, 521
 número de equilíbrio, 97
 Laminação, 398, 854
 Larson-Miller, parâmetro de, 262, 263
 Lasers, 788-792, 796
 de argônio-íon, 792
 de dióxido de carbono, 792
 de neodímio-YAG, 792
 semicondutor, 790-793
 tipos, características e aplicações, 792
 Lata de bebida biodegradável, 800
 Latão, 387, 388, 854
 coeficiente de Poisson, 160
 comportamento
 à fadiga, 252
 de recozimento, 218
 tensão-deformação, 167
 condutividade elétrica, 674, 718
 corrosão sob tensão, 648
 diagrama de fases, 299, 300
 escoamento e resistência à tração, ductilidade, 169
 módulos de elasticidade e de cisalhamento, 160
 propriedades térmicas, 727
 temperatura de recristalização, 219
 Lata para conservas, 651
- Látex, 558
 Laue, fotografia, 46, 83
 LEDs. *Veja* Diodos emissores de luz
 Lei
 de Bragg, 80, 81, 854
 de Hooke, 159, 164, 534
 de Ohm, 667, 668
 de Wiedemann-Franz, 731
 Ligação(ões)
 atômica. *Veja* Ligação
 carbono-carbono, 502, 503
 covalente, 33, 428, 499, 500, 855
 de cimento, 472, 473
 de hidrogênio, 31, 36-38, 855
 água, expansão durante o congelamento, 39
 de van der Waals, 36-39, 855
 em polímeros, 510
 duplas, 499
 em diamante, 440
 em grafita, 440
 hibridação em carbono, 33-35
 híbridas
 em polímeros, 499
 sp, 26
 *sp*², 34-36
 *sp*³, 34-36
 hidrogênio, 36-38, 855
 interatômicas, 30-36
 iônica, 30, 31, 428, 855
 em cerâmicas, 429
 forças e energias, 30-32
 metálica, 35, 36, 855
 primárias, 30-36, 855
 secundárias, 36-39, 855
 fenômenos e aplicações, 38
 Liga(s), 6, 374, 854
 altas temperaturas, 264
 baixa expansão, 729
 coeficiente
 de expansão térmica linear de valores, 727, 826, 827
 de Poisson, 160, 819, 820
 composição de várias, 837, 838
 custos, 839-841
 cálculo da massa específica, 103
 de aços inoxidáveis, 378-380, 849
 composições, propriedades e aplicações para, 379
 condutividade elétrica, 674
 corrosão em torno do cordão de solda, 645, 646
 passividade, 641
 propriedades térmicas, 727
 resistência à fluência, 264
 de alumínio, 388, 399, 380
 comportamento à fadiga, 252
 endurecimento por precipitação, 416
 esquema de especificação de tratamento, 389
 -lítio, 389, 390
 propriedades e aplicações, 390
 tenacidade à fratura em deformação plana, 240
 de baixa expansão, 729, 730
 em relógios de pulso, 729
- de cobre, 386, 387
 -berílio, 387, 388
 diagrama de fases, 425
 -níquel:
 condutividade elétrica, 676
 diagrama de fases, 278, 279
 ductilidade vs. composição, 212, 287
 rendimento de força vs. composição, 212
 resistência à tração vs. composição, 212, 287
 propriedades e aplicações de, 387
 -zinco, 387
 resistividade elétrica vs. composição, 718
 de ferro-carbono. *Veja* Ligas dos metais ferrosos
 de nióbio, 765
 de titânio, 392, 393
 composições, 393, 838
 densidades, 814
 propriedades
 e aplicações de, 393
 mecânicas, 817, 820, 822
 térmicas, 827, 830, 833
 resistividades elétricas, 835
 tenacidade à fratura em deformação plana, 240, 825
 de zinco, 395
 definição, 86
 especificação da composição, 101, 102
 eutéticas binárias, 287-298, 315
 resistência à tração, 322
 ferro-carbeto de ferro, 305-307
 ferrosas, 855
 custos, 839
 diagramas de transformações isotérmicas, 421
 por resfriamento contínuo, 421
 hipereutetoides, 311, 855
 microestruturas, 308
 propriedades mecânicas de, 321, 623
 recozimento, 402
 ferro-silício
 material de importância (usar em núcleos de transformadores), 757
 propriedades magnéticas, 756
 forjadas, 386, 854
 fundidas, 386
 hipereutetoides, 311-314, 855
 isomorfos binários, 278-286, 315
 desenvolvimento da microestrutura, resfriamento
 em condição de equilíbrio, 283, 284
 fora das condições de equilíbrio, 284-286
 propriedades mecânicas, 286, 287
 massas específicas para equações e peso atômico, 103
 não ferrosas, 386-396, 856
 produzem valores de resistência, 169, 821-823
 termicamente tratável, 386
 usadas para as moedas de euro, 396

- valor(es)
 - de calor específico, 727, 832, 833
 - de condutividade térmica, 727, 829, 830
 - de densidade, 813-815
 - de ductilidade, 821-823
 - de resistividade elétrica, 835, 836
 - de tenacidade à fratura, 825, 826
 - dos módulos de elasticidade, 159, 816, 817
 - limite de resistência, 169, 821-823
 - Limite
 - de durabilidade, 250. *Veja também* Limite de fadiga
 - de fadiga, 250, 855
 - de proporcionalidade, 165
 - de solubilidade, 275, 855
 - fatores que influenciam fases sólidas, 99
 - Lineares, polímeros, 510
 - Linha
 - da discordância, 105, 199, 222
 - de amarração, 280, 855
 - de escorregamento, 205, 206, 208
 - de Wallner, 453
 - liquidus*, 279, 284, 286, 288, 293, 855
 - solidus*, 279, 281, 284, 286, 288, 855
 - solvus*, 288, 855
 - Louças brancas, 470, 485, 486, 855
 - Luminescência, 786
 - Luz(es)
 - absorção, 779-783
 - espalhamento, 852
 - fluorescentes compactas, 786
 - reflexão, 779
 - refração, 778, 779
 - transmissão, 783
- M**
- Maclação, 208-210
 - em comparação com deslizamento, 210
 - papel nas ligas com memória de forma, 360, 361
 - Maclas de recozimento, 110
 - Macromoléculas, 502
 - Madeira
 - balsa, painéis-sanduiche, 612
 - calor específico, 834
 - coeficiente de expansão térmica, 829
 - como compósito, 583
 - condutividade térmica, 832
 - custo, 862
 - densidade, 843
 - módulo de elasticidade, 819
 - resistência à tração, 825
 - resistividade elétrica, 835
 - Magnésio
 - coeficiente de Poisson, 163
 - ligas, 391
 - módulos de cisalhamento e elasticidade, 163
 - monocristal, 46
 - padrão de difração, 46
 - roda de automóvel, 46
 - Magnetismo
 - conceitos básicos, 701-705
 - orbital dos elétrons e, 745
 - Magnetita, 741, 748
 - magnetização de saturação, 749, 750
 - Magnetização, 743
 - de saturação, 746, 749, 750, 753, 855
 - dependência da temperatura, 751
 - ferrita de ferro (magnetita), 749, 750
 - níquel, 746, 747
 - fácil e difícil, 755, 756
 - saturação, 747, 750, 751
 - Magnetoconstritivos, materiais, 12
 - Magnéton de Bohr, 744, 855
 - Magnetorreológicos, fluidos, 12
 - Mapas
 - de conceitos, 15
 - aços, 88, 122, 147, 189, 225, 226, 318, 352, 353
 - resumos, 421, 422
 - de vitrocerâmico, 88, 461, 494-496
 - resumo, 495
 - fibras poliméricas, 43, 526, 574, 575
 - resumo, 575
 - semicondutores de silício, 122, 146, 147, 714-716
 - de mecanismos de deformação (fluência), 262
 - Marcas
 - de praia (fadiga), 254
 - de sargento, 234, 235
 - Martensita, 340, 342, 344, 345
 - estrutura cristalina, 344
 - Massa
 - atômica, 19, 20
 - molecular, 506
 - Material(is)
 - amorfos, 47, 84, 849
 - auxéticos, 163
 - avançados, 11-13
 - classificação, 6-11
 - cristalinos, 47, 77, 853
 - defeitos, 96-110
 - monocristais, 77, 856
 - de importância
 - água (sua expansão de volume durante o congelamento), 42
 - alumínio para interconexões de circuitos integrados, 143, 144
 - bolas de bilhar fenólicas, 555, 556
 - cabecotes de cerâmica piezoelétrica para impressoras jato de tinta, 709
 - catalisadores (e defeitos de superfície), 111
 - diodos emissores de luz, 787, 788
 - estanho (sua transformação alotrópica), 55
 - filmes poliméricos termorretráteis, 546
 - fiões elétricos de alumínio, 677, 678
 - invar, 729, 730
 - e outras ligas de baixa expansão, 729
 - ligas
 - com memória da forma, 360-362
 - metálicas usadas para as moedas de euro, 396
 - polímeros/plásticos biodegradáveis e biorrenováveis, 807, 808
 - soldas isentas de chumbo, 292
 - uma liga ferro-silício usada nos núcleos de transformadores, 757
 - desenvolvimento histórico, 2
 - dielétricos, 699, 706, 851
 - do futuro, 12
 - ferroelétricos, 707
 - fontes não renováveis, 13
 - frágeis, choque térmico, 734-736
 - inteligentes, 12
 - magnéticos
 - duros, 758-760, 855
 - convencionais, 759
 - propriedades, 759
 - ímãs
 - neodímio-ferro-boro, 760
 - samário-cobalto, 760
 - moles, 755-758, 855
 - propriedades, 758
 - moleculares, 41
 - nanoengenhierados, 12, 13
 - não cristalinos, 47, 84, 85, 856
 - necessidades atuais e futuras, 13
 - policristalinos, 77, 857
 - deformação plástica, 208
 - projetados, 12
 - Maxwell (unidade magnética), 744
 - Mecânica
 - da fratura, 235, 855
 - polímeros, 539
 - quântica, 21, 855
 - Mecanismos de deformação (polímeros semicristalinos)
 - deformação
 - elástica, 540-542
 - plástica, 541, 542
 - Mechas, 608
 - Medidas de relaxação de tensão, 535
 - Meio de têmpera, 408, 409
 - Meissner, efeito, 764
 - Memória
 - da forma
 - comportamento termoelástico, 362
 - ligas com, 12, 360-362
 - transformações de fase, 360-362
 - EEPROM, 696
 - flash (drive de estado sólido)*, 666, 696
 - não volátil, 696
 - Mercurio
 - energia de ligação e temperatura de fusão, 31
 - temperatura crítica de supercondução, 765
 - Metaestabilidade, 855
 - Metal(is)
 - alcalinoterrosos, 25, 42
 - coeficiente de Poisson para o, selecionado, 160, 819, 820
 - como condutores elétricos, 671
 - corrosão. *Veja* Corrosão
 - custo, 839-841
 - de douradura, 387
 - de transição, 25, 26
 - definição, 6, 855
 - estruturas de bandas eletrônicas, 671
 - fabricação, 397-401
 - módulos de cisalhamento, 160
 - nobres, 395, 630
 - oxidação, 651-654
 - propriedades ópticas, 777
 - refratários, 386, 394

- tenacidade à fratura, 170, 825, 826
valores
da massa específica, 813-815
de coeficiente de expansão térmica, 727, 826-828
de condutividade térmica, 727, 829-831
de resistividade elétrica, 835, 836
do módulo de elasticidade, 159, 816-818
específicos de calor, 727, 832, 833
- Metalográficas, investigações, 113
- Metaloides, 40
- Metalurgia do pó, 400, 855
- Metano, 33, 34, 500
energia de ligação e temperatura de fusão, 29
- Mica, 440, 706
constante dielétrica e resistência dielétrica, 706
- Microconstituintes
definição, 296, 855
em ligas eutéticas, 296
em ligas ferro-carbono, 307-313
- Microeletrônicos, 696, 697
- Microestrutura, 112, 855
austenita, 305
bainita, 340
bronze durante a recristalização e crescimento de grão, 223
circuito integrado, 141, 696, 716
de ferrita, 305
desenvolvimento em sistemas isomorfos esferulita (borracha natural), 519, 520
eutética (de chumbo-estanho), 294
faixas de dimensões, várias características estruturais, 116
fibrilação no poli(óxido de fenileno), 539
liga ferro-cromo, 114
martensita, 344
temperada, 340
policristalino de metal antes e após a deformação, 204
- Micrografia, 113, 855
- Micrômetro, 112
- Microscopia, 112-118, 855
de varredura por sonda, 115, 116, 855
eletrônica, 114, 115
de transmissão, 111, 115, 856
de varredura, 115, 856
óptica, 113, 114
- Mobilidade
de portadores de carga, 673, 856
eletrônica, 673, 674
influência da temperatura sobre, 686, 688
influência do teor de dopante sobre, 686, 688
semicondutores selecionados, 679
- Modelo
atômico de Bohr, 21, 22, 856
modelo mecânico-ondulatório, 21, 22, 856
da cadeia dobrada, 519, 856
de esfera rígida, 48
mecânico-ondulatório, 21, 856
- Modificadores de rede (vidro), 437
- Modos de deslocamento da superfície de uma trinca, 239
- Módulo(s)
de cisalhamento, 162
metais selecionados, 160
relacionado com o módulo de elasticidade, 163
de elasticidade, 159, 856
anisotropia, 77, 191
dependência direcionalidade de cristais cúbicos, 176
ligação atômica e, 160, 161
metais selecionados, 160, 816, 817
polímeros selecionados, 533, 818
relacionado ao módulo de cisalhamento, 158
valores para vários materiais, 815-819
varia para tipos de materiais (gráfico de barras), 7
de fluência, 537
de relaxação, 535-537, 856
de relaxamento viscoelástico, 585-588
de ruptura, 495. *Veja também* Resistência à flexão, 454
específico, 588, 856
materiais fibrosos usados como reforço, 598
secante, 160
tangente, 160
- Mohs, escala de dureza, 175, 178
- Mol, 20, 856
- Molaridade, 628, 856
- Moldagem
por compressão, plásticos, 567-569
por injeção, 567
por sopro, plásticos, 568
por transferência, 567
- Moléculas polares, 36, 37, 856
- Molhagem, 332
- Molibdênio, 392, 394
coeficiente de Poisson, 820
limite de elasticidade, resistência à tração, ductilidade, 179, 821
massa específica, 814
módulo de elasticidade, 817
propriedades
como fibras, 597
térmicas, 827, 830, 833
raio atômico e estrutura cristalina, 49
sistemas de deslizamento, 165
- Momento
de dipolo elétrico, 701
de inércia, 453, 603
de rotação magnética, 23
magnético, 742, 744, 745
de spin, 23, 744
valores para cátions, 749
- Monel, 395
- Monocristais, 77, 856
de granada, 78
escorregamento em, 204-207
- Monômeros, 502, 856
- Moscovita (mica), 440
- Mudanças de aço eutetóides em desenvolvimento da microestrutura, 307-309
- Mulita, 447
módulo de elasticidade, 454
resistência à flexão, 454
- Muntz, metal, 387
- N**
- Náilon
6,6, 505, 846
características mecânicas, 533, 818, 820, 824, 826
condutividade elétrica, 698
constante e resistência dielétrica, 701
estrutura de unidade de repetição, 551
propriedades térmicas, 727
resistência à degradação do, 656
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 551
nomes comerciais, características e aplicações, 553
- Nanoargilas, 615
- Nanocarbonos, 13, 477-480, 856
aplicações, 479
em nanocompósitos, 614
propriedades de nanomateriais, 478
- Nanocompósitos, 614-617, 856
aplicações de, 615, 616
aprimoramento da resistência mecânica para, 616
armazenamento de energia para, 616
dissipação eletrostática para, 616
restaurações dentárias para, 616
revestimentos de barreira
contra chamas para, 616
contra gases para, 615
- Nanocristais, 615, 619
- Nanomateriais, 12, 13
- Nanopartículas, 614
tamanho nanométrico, 614
- Nanotecnologia, 12
- Nanotubos de carbono, 13, 478, 479
borracha natural (poli-isopreno), 513, 557, 656
comportamento tensão-deformação, 548
em nanocompósitos, 615
envelhecimento natural, 417, 853
propriedades térmicas, 727
resistência à degradação, 656
- Negro de fumo, como reforço em borrachas, 556, 586
- Neutrinos, 19
- Nêutrons, 19
- Niromo, 677
- Niobato de potássio, 708
- Nióbio, 392, 394
- Níquel, 394, 395
coeficiente de Poisson, 160, 163
com tória dispersa (TD), 587
como material ferromagnético, 810
curvas de magnetização (cristal único), 819
ferrito, 749
magnetização de saturação, 746
módulos de elasticidade e cisalhamento, 159, 160
propriedades
mecânicas do, 169
térmicas do, 727
raio atômico e estruturas cristalinas, 49
sistemas de escorregamento, 204
temperatura
de Curie, 751
de recristalização, 218
- Nitinol, 360-362

- Nitreto de silício
distribuição de resistência à fratura, 450
dureza, 458
módulo de elasticidade, 454
propriedades como um arame, 598
resistência à flexão, 454
- Níveis ou estados de energia, 21-25, 670, 671
- Nomes comerciais
elastômeros selecionados, 557
plásticos selecionados, 554, 555
- Normalização, 225, 402, 403, 856
- Nucleação, 327-333
heterogênea, 332, 333
homogênea, 327-331
- Núcleos
de transformadores, 79, 757
iônicos, 35
- Número(s)
atômico, 19, 856
de Avogadro, 20
de coordenação, 50, 51, 429-431, 856
do tamanho de grão (ASTM), 117
quântico(s), 21-24, 856
azimutal, 22
magnético, 23
principal, 21, 22
- Nuvem
de elétrons, 21, 23, 34
eletrônica, 21, 23, 37
- O**
- Oersted (unidade magnética), 744
- Ondas na rede cristalina, 725
- Opacidade, 785
em isolantes, 785
- Operações de conformação (metais), 397
- Orbitais híbridos
 sp^2 , 34, 35
em grafita, 440, 441
em nanocarbonos, 477
em polímeros, 499
 sp^3 , 33, 34
em diamante, 440
em polímeros, 499
- Ósmio, 395
- Osso como compósito, 583
- Ouro, 395
condutividade elétrica, 674
propriedades térmicas, 727
sistemas de escorregamento, 204
- Oxidação, 627, 651-654, 856
cinética, 654
metais, 651-654
- Óxido
de alumínio
coeficiente de Poisson, 819
como whiskers e fibras, 597
comportamento tensão-deformação, 455
condutividade elétrica, 697
dureza, 457
índice de refração, 778
microestrutura sintetizada, 491
módulo de elasticidade, 454
propriedades térmicas, 727
resistência à flexão, 454
tenacidade à fratura em deformação plana, 240
translúcido, 4, 785
de bário, cobre e ítrio, 765
de berílio (BeO), 471
de chumbo, estrutura cristalina, 462
de magnésio
módulo de elasticidade, 454
resistência a flexão, 454
temperatura, 31
de manganês como material antiferromagnetismo, 747
- Ozônio da degradação de polímeros, 656
- P**
- Painéis
-sanduíche, 612, 613, 856
aplicações, 613
usar em Boeing 787, 613, 614
solares, 772
- Paládio, 131, 395
- Palheta de turbina, 264
- Parafínicos, 500
- Paramagnetismo, 745, 746, 754, 856
- Parâmetro
de eficiência da fibra, 596
de Larson-Miller, 262, 263
de rede cristalina, 56, 528
- Paredes de domínio, 751
ferromagnético, 110
- Parison, 482, 568, 569
- Pascal-segundo, 456
- Passividade, 641, 856
- Pentano, 500
- Percentual de caráter iônico, 42, 429
- Perda dielétrica, 706
- Perfil
de concentração, 131, 856
de fratura, 232
- Periclásio, 470, 471
- Perlita, 307, 308, 856
colônias, 308
como compósito, 583
ductilidade em função da temperatura de revenido, 356
fina, 189, 225, 326, 340, 856
formação da, 309, 351-353
grossa, 351, 353, 358, 856
- Permalói 45, propriedades do, 758
- Permeabilidade
em polímeros, 522
inicial, 752, 753
magnética, 742, 743, 774, 778, 856
relativa, 743, 745, 856
- Permissividade, 31, 700, 774, 778, 856
- Peso
atômico (massa atômica), 19, 855
molecular
influência sobre o comportamento mecânico, polímeros, 544
médio, 506-508
numérico médio, 506-508
peso médio, 506, 508
ponderal médio, 506, 525
- Piezoelectricidade, 708, 709, 856
- Piezoeletricos, 708
em materiais inteligentes, 12
para impressoras jato de tinta, 709
propriedades e aplicações, 708, 709
- Pilha eletroquímica, 629, 630
- Plano(s)
cristalográficos, 68-74
arranjos atômicos, 71, 72
cristais hexagonais, 72, 73
difração por, 79, 80
estruturas compactas
cerâmica, 434, 435
metais, 75-77
famílias, 71-72
de escorregamento, 200, 202, 203
- Plásticos, 553-556, 856
características e aplicações, 554, 555
em compósitos, 585
técnicas de conformação, 567-569
- Plastificantes, 566, 856
- Platina, 395
condutividade elétrica, 674
raios atômicos e estruturas cristalinas, 49
- Pó
de alumínio sintetizado (SAP), 587
de prensagem uniaxial, 490
- Poise, 456
- Poisson, coeficiente de, 819, 820
- Polarização (corrosão), 635-638, 857
de orientação, 704, 705
direta, 692
taxas de corrosão a partir de, 638-641
- Polarização, 701, 857
eletrônica, 704, 795, 776, 857
inversa, 692, 693
iônica, 704, 857
por ativação, 635-637, 659, 857
por concentração, 637, 638, 857
- Poli(acetato de vinila), estrutura de unidade de repetição, 844
- Poli(ácido láctico), 800, 808
- Poli(álcool vinílico), estrutura de unidade de repetição, 845
- Poli(alquileno glicol) como meio de têmpera, 408
- Poli(amida-imida) (PAI), estrutura de unidade de repetição, 845
- Poli(cloreto de vinila)
códigos de reciclagem e produtos reciclados, 809
densidade, 816
estrutura de unidade de repetição, 503, 504, 845
propriedades mecânicas, 533
temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
- Poli(clorotrifluoretileno), estrutura de unidade de repetição, 845
- Poli(dicloreto de vinilideno), estrutura de unidade de repetição, 845
- Poli(éter-éter-cetona) (PEEK), 602
estrutura de unidade de repetição, 846
resistência à degradação, 656
- Poli(fluoreto de vinila), estrutura de unidade de repetição, 846
- Poli(fluoreto de vinilideno), estrutura de unidade de repetição, 846
- Poli(hexametileno adipamida), 505, 846
- Poli(óxido de fenileno), estrutura de unidade de repetição, 847
- Poli(sulfeto de fenileno), 602
estrutura de unidade de repetição, 847
- Poli(tereftalato de butileno) (PBT), estrutura de unidade de repetição, 847

- Poliacetileno, estrutura de unidade de repetição, 698, 699
- Poliacrilonitrila (PAN)
 estrutura de unidade de repetição 516, 844
 fibras de carbono, 600
- Policarbonato
 densidade, 583
 estrutura de unidade de repetição, 505, 845
 nomes comerciais, características e aplicações, 554
 propriedades
 mecânicas, 533
 sem reforço e reforçados, 596
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
 tenacidade à fratura de deformação plana, 240, 859
- Polidimetilsiloxano, 556
 estrutura de unidade de repetição, 845
 resistência à degradação, 656
- Poliéster
 código de reciclagem e produtos reciclados, 809
 curva de fadiga, 540
 em compósitos de matriz epóxi, 601
 estrutura de unidade de repetição (PET), 847
 nomes comerciais, características e aplicações, 554
 propriedades mecânicas, 533
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
- Poli(éter-imida) (PEI), 602
- Poliestireno
 comportamento viscoelástico, 536, 537
 condutividade elétrica, 698
 curvas de fadiga, 540
 densidade, 816
 estrutura de unidades de repetição, 504
 índice de refração, 779
 nomes comerciais, características e aplicações, 554
 propriedades
 dielétricas, 701
 mecânicas, 533
 térmicas, 727
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
 tenacidade à fratura de deformação plana, 240, 826
- Polietileno, 502-504
 códigos de reciclagem e produtos reciclados, 809
 condutividades elétricas, 698
 constantes e resistências dielétricas, 701
 curvas de fadiga, 540
 densidade, 518, 519, 815
 estrutura cristalina do, 517
 índices de refração, 779
 monocristal, 519
 naftalato, 763
 nomes comerciais, características e aplicações, 554
 propriedades
 mecânicas, 533
 térmicas, 727
- resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
- Poli-imida
 compósitos de matriz epóxi, 601
 estrutura de unidade de repetição, 846
- Poli-isobutileno, estrutura de unidade de repetição, 516, 846
- Poliméricos avançados, 559-563, 572
- Polimerização, 502, 563-565
 de adição, 563, 564, 857
 grau de, 507
 por condensação, 564, 565, 857
- Polímero(s), 9, 10, 502, 857
 aditivos para, 565-567
 aplicações diversas, 558, 559
 características mecânicas diversas, 539, 540
 classificação (características moleculares), 514
 como diodos emissores de luz, 787, 788
 como isolantes, 706, 707
 comportamento
 mecânico, 531-540
 fatores que influenciam, 541, 544-546
 valores do, 533, 818, 820, 824, 826
 tensão-deformação, 531, 532
 condutores, 698, 699
 configurações moleculares, 511-514
 cristais, 519-521
 líquidos, 560, 561
 cristalinidade, 516-519, 851
 cristalização, 548, 549
 custos, 842, 843
 de ABS, 606
 de alto, 508, 857
 defeitos em, 521
 definido, 9, 502
 deformação
 (semicristalina)
 elástica, 541
 plástica, 541
 viscoelástica, 534-537
 degradação do, 655, 656
 densidade, 517
 difusão em, 521-573
 efeitos da radiação, 657
 elastômeros, 546-548, 556, 557
 em escada, 658
 esferulita em, 498, 519, 520, 541
 estereoisomerismo, 512
 estrutura molecular, 510, 511
 fibras, 557, 558
 forma molecular, 508, 509
 fraturas mecânicas, 539, 540
 fusão de, 549, 550
 inchamento e dissolução, 655, 656
 índices de refração, 779
 intemperismo, 658, 659
 limite de escoamento, 533, 824
 lineares, 510
 massa específica, 815, 816
 módulo em tração, 533, 824
 nanocompósitos, 614-617
 naturais, 498
 opacidade e translucidez, 785
 peso molecular, 506-508
- plásticos biodegradáveis, 800, 807, 808
- propriedades
 elétricas, 697-699, 701, 836, 837
 térmicas, 729, 733
- química das moléculas, 502-505
- ramificados, 510, 857
- resistência ao impacto, 539
- semicristalinos, 517, 519, 541-545
- temperaturas
 de fusão, 550, 551
 de transição vítrea, 550, 551
- termoplásticos, 514, 538, 802
 características e aplicações, 554, 555
 resistência à degradação, 656
 técnicas de moldagem, 567-569
- termorrígidos, 514
 características e aplicações, 555
 resistência à degradação, 656
 técnicas de moldagem, 567-569
- tipos de, 499
- transição vítrea, 550
- valores
 de calor específico, 834
 de coeficiente
 de expansão térmica, 727, 828, 829
 de Poisson, 820
 de condutividade térmica, 727, 831, 832
 de ductilidade, 821
 de módulo de elasticidade, 818
 de tenacidade à fratura, 826
- Poli(metacrilato de metila), 815, 818, 820, 824, 826, 828, 832, 834, 837
- Poli(metilmetacrilato), 698
 condutividade elétrica, 698
 curva
 de fadiga, 540
 de influência da temperatura na tensão-deformação, 533
 densidade, 815
 estrutura de unidade de repetição, 505, 847
 índice de refração, 779
 módulo de relaxação, 577
 nome comercial, características e aplicações, 554
 propriedades mecânicas, 533
- Polimorfismo, 55, 857
- Polipropileno, 504
 cinética da cristalização, 548, 549
 código de reciclagem e produtos reciclados, 809
 curvas de fadiga, 540
 densidade, 816
 estrutura de unidade de repetição, 504, 847
 índices de refração, 779
 nomes comerciais, características e aplicações, 554
 propriedades
 mecânicas, 533
 térmicas, 727
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
 tenacidade à fratura de deformação plana, 826
- Politetrafluoroetileno, 503, 504
 condutividade elétrica, 698
 constantes e resistências dielétricas, 701
 curvas de fadiga, 540

- densidade, 816
 estrutura de unidade de repetição, 503, 847
 índices de refração, 779
 propriedades
 mecânicas, 533
 térmicas, 727
 resistência à degradação, 656
 temperaturas de fusão e transição vítrea, 551
- Ponte, suspensão, 154
- Ponto
 de amolecimento (vidro), 481, 857
 de fusão (temperatura)
 cerâmicas, 481, 482
 e energia de ligação para algumas substâncias, 31
 fatores que afetam (polímeros), 551
 polímeros, 550, 551
 vidros, 481, 482
 de recozimento, vidro, 481, 493, 857
 de resistência ao escoamento, 165
 de trabalho (vidro), 481, 857
 direções e planos cristalográficos, 58-60
 invariante, 278
 triplo, 278
- Porcelana, 466, 486
 condutividade elétrica, 698
 constantes e resistências dielétricas, 761
 microestrutura, 466, 489
- Porcentagem
 atômica, 101, 857
 em peso, 101, 102, 857
- Porosidade
 de cerâmicas, 456
 formação durante a sinterização, 489, 490
 influência
 da fração volumétrica, 456, 457
 na condutividade térmica, 732
 sobre o módulo de elasticidade, 456, 457
 opacidade e translucidez, 785
 refratários cerâmicos, 470
- Portadores de carga
 dependência da temperatura, 685, 686
 majoritários vs. minoritários, 683
- Posição
 octaédrica, 434, 748, 857
 na FCC e CCC, 99, 100, 306
 tetraédrica, 99, 100, 427, 434, 748, 857
 na FCC e BCC, 99, 100, 306
- Potenciais de eletrodo, 629, 630
 valores de, 631
- Prata, 395
 condutividade elétrica, 144, 674
 de lei, 98, 395
 energia de ligação e temperatura de fusão, 31
 propriedades térmicas, 727
 raio atômico e estrutura de cristal, 49
 sistemas de escorregamento, 204
- Pressagem
 a quente, 490, 491
 de pós, 489-491
 hidrostática, 490
 isostática, 490
- Prevenção da corrosão, 649-651
- Primeira lei de Fick, 130, 730, 857
 para os polímeros, 521
- Princípio
 da ação combinada, 582, 857
 da exclusão de Pauli, 24, 857
- Processamento de materiais, 3
- Processo(s)
 de flutuação (chapas de vidro), 483
 de produção de prepreg, 609, 857
 de recozimento, 401-403, 857
- Produto(s)
 à base de argila, 467, 470
 fabricação, 485-489
 partículas, 466
 secagem e queima, 470, 487-489
 compósitos com matriz cerâmica, 605-607, 850
 de energia magnética, 758, 759
 estruturais de argila, 467, 470, 485-489, 857
- Proeutetoide, cementita, 311, 850
- Profundidade de junção, difusão, 142
- Projeto, componentes, 802
- Propagação de trincas. *Veja também*
 Mecânica da fratura, 231, 232
 em cerâmica, 448-453
 em fratura
 dúctil, 232, 233
 frágil, 234, 235
 fadiga e, 254-256
- Propano, 500
- Propriedades, 857
 categorias das, 3
 ópticas, 773
 de metais, 777
 de não metais, 778-785
 térmicas, 724
 materiais selecionados, 727, 826-829
- Proteção catódica, 643, 650, 660
- Prótons, 19, 20
- Pultrusão, 608
- Q**
- Quarks, 19
- Quartzo, 427, 486, 489
 célula unitária, 427
 estrutura, 427
 grãos, 489
 índice de refração, 779
 monocristal, 427
- Queima, 470, 488
- Questões sociais na ciência dos materiais, 803-809
- Química molecular, polímero, 502-506, 857
- R**
- Rachaduras, estável vs. instável, 232
- Radiação eletromagnética, 773-775
 interações atômicas/elétrons, 775, 776
- Raios
 atômicos, de metais selecionados, 48
 iônicos, 431
 laser, soldagem por, 773
 X, 773, 774
- Ramificações (polímeros ramificados), 510, 511, 857
 comportamento, fluência viscoelástica, 536
 elastômeros, 546, 547
 polímeros termorrígidos, 514
- Razão de Pilling-Bedworth, 652, 653, 857
 metais selecionados, 653
- Reação(ões)
 eletroquímicas, 626-634
 eutética, 288, 292, 857
 sistema ferro-carbeto de ferro, 307
 eutetoides, 298, 307, 857
 peritética, 301, 857
- Receptora, 684, 853
- Reciclagem
 latas de bebidas, 800
 materiais compósitos, 809
 metais, 805
 polímeros e borrachas, 806-809
 questões na ciência e engenharia de materiais, 805-809
 vidro, 806
- Recipientes/vasilhame/lata de bebida, 1, 10, 198, 373, 800, 806
 de corrosão, 801
 estágios da sua produção, 373
 fluxo de difusão de CO₂, através de um vasilhame de plástico, 522, 523
- Recombinação, elétron-buraco, 693, 781
 em diodos emissores de luz, 787
- Recozimento, 349, 401-403, 419, 857
 ligas ferrosas, 402, 403, 419
 para alívio de tensões, 402, 849
 pleno, 374, 403, 858
 vidro, 483
- Recristalização, 216-220, 402, 858
 cinética de cobre, 368
 efeito sobre as propriedades, 218, 219
 taxa, 336, 337
- Recuperação, 216, 858
 elástica (cepa), 174, 858
- Rede cristalina, 48, 858
 deformações, 100, 110, 119, 137, 148, 149, 163, 432, 853
 ondas, 725
 parâmetros de, 56, 528
- Redução
 eletroquímica, 627, 858
 percentual na área, 169
- Refletividade, 775, 779
- Reflexão, 779, 780, 858
- Refração, 778, 779, 858
 índice de, 778, 854
- Refratários
 básicos, 471
 cerâmicas, 467, 470-472, 858
 corrosão, 655
 silicoaluminosos, 471
- Região
 borrachosa dos polímeros, 535, 536
 de congelamento, 685
 rugosa, 452, 453
- Regra(s)
 da alavanca, 281-283, 286, 858
 das fases de Gibbs, 302
 das misturas, 858
 em compósitos, 584, 596, 603, 619
 em ligas multifásicas, 360
 na resistividade elétrica, 676
 de Hume-Rothery, 99, 464
 de Hund, 769
- Remanência (indução remanescente), 753, 858

- Resfriamento fora do equilíbrio, 314
 Resiliência, 169, 170, 858
 Resina de polímero, 599
 Resistência, 165
 à fadiga, 250, 858
 à flexão, 453, 454, 858
 à fratura, 167
 cerâmicas, 453
 distribuição de, 450
 influência da porosidade, 456
 à tração, 166, 167, 855
 compósitos fibrosos, 594, 595
 correlação com dureza, 178
 de metais selecionados, 169, 821-825
 de polímeros selecionados, 533, 824
 em materiais fibrosos usados como reforço, 598
 influência de recristalização em, 219
 martensita temperada, 344
 nanotubos de carbono, 478
 para materiais variados (gráfico de barras), 8
 perlita fina, 340
 valores para vários materiais, 821-825
 ao choque térmico, 735, 736
 ao dobramento. *Veja também* Resistência à flexão, 454
 ao escoamento, 165
 dependência do tamanho de grão (latão), 221
 ligas de alumínio endurecido de precipitação, 379
 martensita temperada, 354, 355
 metais selecionados, 169
 perlita fina, 340
 polímeros selecionados, 533
 valores para vários materiais, 240, 821-825
 ao rasgamento, 540
 elétrica, 667, 668
 específica, 588, 858
 materiais fibrosos usados como reforço, 598
 para tipos de materiais (gráfico de barras), 7
 Resistividade elétrica, 667, 858. *Veja também* Condutividade elétrica
 metais, influência
 da deformação plástica, 675, 676
 da temperatura, 675, 676
 das impurezas, 675, 718
 valores para vários materiais, 835-837
 Retardantes de chama, 566, 856
 Retificação, 692-694
 Revenido de aços, 147, 355
 Revestimentos (polímeros), 558, 559
 Rigidez dielétrica, 706, 851
 cerâmica e polímeros selecionados, 701
 Ródio, 395
 Rouge, 472
 Rubi
 características ópticas, 784, 789
Lasers de, 789, 790
 Ruptura, 259, 858
 da ligação, em polímeros, 657, 658
 do dielétrico, 693, 706
 Rutênio, 395
- S**
 Safira, transmitância óptica da, 784
 Sal de Rochelle, 708
 Saturação, 685
 Secagem, produtos cerâmicos, 487
 Seção transversal de um esqui, 581
 Segregação, 286
 Segunda Lei de Fick, 132, 141, 858
 soluções para, 132, 146
 Segundo número quântico, 22
 Semicondução
 do tipo *n*, 682, 683
 extrínseca, 681-684, 858
 exaustão, 685
 saturação, 685
 temperatura, 686
 intrínseca, 679-681, 858
 Semicondutor(es)
 absorção de luz, 780-783
 concentração de portadores intrínsecos, 681, 685
 custos, 841, 842
 definido, 11, 669, 858
 dependência da temperatura
 concentração
 de elétrons para silício, do tipo *n*, 685
 de portadores intrínsecos de germânio, 685
 de portadores intrínsecos de silício, 685
 mobilidade
 dos buracos para silício, 687
 dos elétrons para silício, 687
 difusão na, 141-144
 do tipo
n, 682, 683, 858
p, 683, 684, 858
 estrutura de banda, 671
 extrínseca, 679, 681-684, 858
 intrínseca, 679-681, 858
 mecanismos de deformação
 elástico, 541
 plástico, 541
 nanotubos de carbono como, 478
 nos computadores, 695
 Semimetais, 40
 Semipilha-padrão, 629, 858
 Semirreações, 627
 Sensores, 12
 Separação interatômica, 27, 29
 Série
 de força eletromotriz, 630, 631
 de potenciais, 630, 631
 de eletrodo-padrão, 630, 631
 galvânica, 633, 858
 Severidade da têmpera de atenuação, 408
 Sílica, 8, 437
 estruturas cristalinas e não cristalinas, 85
 fibras ópticas em comunicações, 792-794
 fundida, 437
 características, 468, 481
 condutividade elétrica, 698
 índice de refração, 778
 módulo de elasticidade, 454
 propriedades
 dielétricas, 560
 térmicas, 727
 resistência à flexão, 454
 refratários à base de, 471
- Silicatos
 em camadas, 439, 440
 estrutura tetraédrica, 427, 436, 437
 tipos e estruturas, 438-440
 vidro de sódio, 438
 Silício
 características elétricas, 679
 concentração
 de elétrons vs. temperatura, do tipo *n*, 685
 de portadores intrínsecos vs. temperatura, 685
 condução em, 680
 custo, 842
 em MEMS, 476
 energia de ligação e temperatura de fusão, 31
 lacuna (superfície), 97
 mobilidade dos elétrons e dos buracos vs. concentração de dopantes, 687 vs. temperatura, 687
Silly Putty, 535
 Sinal fotônico, 793
 Sinterização, 490, 858
 Sistema(s)
 cristalino, 56-58, 858
 hexagonal, 56, 57
 índices
 de direção, 62-67
 planares, 72, 73
 monoclínico, 56, 57
 ortorrômbico, 56, 57
 romboédrico, 56, 57
 triclínico, 56, 57
 anisotropia em, 77
 de canais, 399
 de cristal cúbico, 56, 57
 de escorregamento, 203, 204, 858
 metais selecionados, 204
 de índice de Miller-Bravais, 62
 definição, 274, 858
 eutéticos
 binários, 287-292
 desenvolvimento da microestrutura, 293-298
 homogêneo vs. heterogêneo, 276
 isomorfos, 278, 854
 microeletromecânicos (MEMS), 12, 476, 477, 858
 Sítios intersticiais, CFC e CCC, 99, 100, 124
 Sobretensão, 636, 637
 Solda eutética, 292
 Soldagem, 400, 401, 858
 por raios *laser*, 401
 Soldas isentas de chumbo, 292
 Solidificação
 direcional, 264
 fora das condições de equilíbrio, 284-286
 Solos, como ambientes de corrosão, 649
 Solução(ões) sólida(s), 858
 em cerâmica, 444
 em metais, 98-100
 intermediárias, 298, 858
 intersticial, 99, 444, 858
 ordenada, 298
 substitucional, 99, 444, 859
 terminal, 298, 859
 Solutos, 98, 859

- Solventes, 98, 859
 Sopros, de vidro, 482
 Sulfeto
 de cádmio
 características elétricas, 679, 680
 cor, 754
 de zinco, características elétricas, 679
 Superaquecimento, 338, 859
 Supercondutividade, 763-766, 859
 aplicações, 765, 766
 Supercondutores, 763
 cerâmicos, 765
 de alta temperatura, 765
 propriedades críticas, 765
 temperatura crítica, 765
 tipos I e II, 765
 Superenvelhecimento, 415, 859
 Superfície de fratura, cerâmica, 452
 SuperInvar, 727
 como ligas de baixa expansão, 729, 730
 Superligas, 394
 composições de, 394
 fibras reforçadas, 604, 605
 resistência à fluência, 264
 Supermaló, propriedades magnéticas, 758
 Superparamagnetismo, 615
 Super-resfriamento, 331, 338, 859
 para nucleação homogênea, 364
 Surfactantes e ligações secundárias, 38
 Suscetibilidade magnética, 743
 materiais diamagnéticos e
 paramagnéticos, 746
 várias unidades para, 744
 Sustentabilidade, 804
- T**
- Tabela periódica, 25-27, 859
 propriedades dos elementos, 28
 Talco, 440
 Tamanho do grão, 859
 e propriedades mecânicas, 210, 221
 Tântalo, 394, 654
 Tape casting, 491, 492
 Taxa
 de corrosão logarítmica, 654
 de fluência estacionária, 259
 de nucleação, 330, 334
 de oxidação parabólica, 654
 de penetração da corrosão, 634, 859
 de resfriamento
 barras cilíndricas, 409
 crítica
 de vitrocerâmico, 468, 469
 ligas ferrosas, 350
 de transformação, 326, 859
 dependência da temperatura, 314
 Técnicas
 de difração de raios X, 82, 83
 de microscopia, 115
 Telureto
 de cádmio, características elétricas, 679
 de zinco, características elétricas, 679
 Temperatura
 do vidro, 484
 química, 497
 térmica (vidro), 484, 485, 859
 Temperabilidade, 404-408, 859
 Temperada, martensita, 355-358, 855
 dureza vs. teor de carbono, 357
 Temperatura
 crítica
 inferior (ligas ferrosas), 402
 supercondutividade, 763, 765
 superior, 402, 859
 de Curie, 751, 859
 ferroelétrico, 707
 ferromagnético, 726
 de Debye, 726
 de Néel, 751
 de recristalização, 218, 219, 859
 dependência da porcentagem de
 trabalho a frio, 218, 219
 dependência do teor de liga, 218
 metais e ligas selecionados, 219
 de transição vítrea, 481, 550, 859
 fictícia, 481
 liquidus, soldas, 292
 solidus, soldas, 292
 Tempo até a ruptura, 259, 260
 extrapolação do, 262-264
 Tenacidade, 155, 170, 171, 859
 à fratura, 170, 238, 859
 compósitos com matriz cerâmica, 605
 em deformação plana, 239, 859
 compósitos com matriz cerâmica,
 605-607
 materiais selecionados, 240, 825, 826
 ensaios, 243
 ao entalhe, 171, 244
 por transformação, 606
 Tensão(ões)
 admissível, 183, 859
 cíclicas, 248, 249
 a partir de tração pura, 159
 crítica (por fratura), 238
 de cisalhamento, 158, 159, 205, 859
 a partir de tensão de tração, 159
 resolvida, 205, 859
 crítica, 205, 859
 relacionada com a densidade
 de discordâncias, 228
 de engenharia, 156, 859
 de projeto, 199, 859
 de trabalho, 183
 e deformação verdadeira, 171-173, 851, 859
 efeito sobre a fluência, 260, 261
 intervalo de, 249
 média, 249, 251, 256
 normal (a partir de tração pura), 159
 térmicas, 266, 733-735, 859
 vidro, 484
 verdadeiro, 171, 859
 Termostato (operação), 723
 Tesla (unidade magnética), 742, 812
 Teste(s)
 de dureza, 175-179
 microindentação, 176
 resumo dos testes, 177
 de flexão transversal, 453, 454
 de fratura impacto, 244, 245
 Tetraedro
 colagem, 40
 de ligação, 40
 tipos de materiais, 40
 Textura
 laminada, 757
 magnética, 79, 757
 Tiras bimetálicas, 723, 730
 Titanato de bário
 como dielétrico, 706
 como ferroelétrico, 707, 708
 como piezoelétrico, 708
 estrutura cristalina, 433, 434, 706, 707
 Titânio
 coeficiente de Poisson, 160
 densidade, 814
 módulos elásticos e de cisalhamento,
 160
 propriedades térmicas, 827, 830, 833
 raio atômico e estrutura de cristal, 49
 rendimento e resistência à tração e
 ductilidade, 823
 resistividade elétrica, 835
 sistemas de escorregamento, 204
 temperatura crítica para supercondutores,
 765
 Torção, 159
 Torque, 157
 Trabalho
 a frio, porcentagem, 213
 a quente, 220, 397, 859
 Trans (estrutura), 513, 859
 Transdutores, 708
 Transferência de calor, mecanismos, 731
 Transformação(ões)
 alotrópica (estanho), 55
 atômica, 345, 859
 de fases, 859
 atômicas, 345
 congruentes, 301, 859
 feito da memória da forma, 360-362
 martensítica, 344
 multifásico. *Veja* Transformações de fase
 polimórfica nos aços, 305, 306
 termicamente ativada, 334, 859
 Transição(ões)
 dúctil-frágil, 244-247, 852
 falhas dos navios classe Liberty, 5
 fragilização por revenido, 357
 polímeros, 538
 eletrônicas, 776, 777
 metais, 777
 não metais, 778-782
 vítrea, polímeros, 550
 Transistor(es), 694-696
 de junção, 694, 695, 711
 p-n-p, 694
 MOSFET, 694, 695, 856
 Translucidez em isolantes, 785
 Translúcido, 775, 859
 Transmissão(ões)
 da luz, 783
 de automóveis, 127
 Transmissividade, 775
 Transparente, 775, 859
 Tratamento(s) térmico(s), 128
 aços, 404-413
 de solubilização, 414, 415, 860
 e corrosão intergranular, 645
 fragilização por hidrogênio, 648
 morfologia do polímero, 550
 para endurecimento por precipitação,
 414, 415
 propriedades do polímero, 545

recuperação, recristalização e crescimento de grão durante, 216-222
 redução da densidade de discordâncias, 200, 201
 vidros, 484, 485
 Tridimita, 437
 Trifuncional (polímeros), 505, 860
 Trinca em velocidade crítica, 451
 Trincamento induzido pelo hidrogênio, 648
 Tungstênio, 394
 coeficiente de Poisson, 160
 densidade, 814
 energia de ligação e temperatura de fusão, 36
 módulos de elasticidade e de cisalhamento, 160
 padrão de difração, 93
 propriedades
 como fibras, 597
 térmicas, 727
 raio atômico e estruturas cristalinas, 49
 rendimento e resistência à tração e ductilidade, 823
 resistividade elétrica, 836
 sistemas de escorregamento, 204
 temperatura, 765
 de recristalização, 219

U

UHMWPE (polietileno de ultra-alto peso molecular), 559, 560, 857
 propriedades como uma fibra, 598
 Unidade(s)
 de massa atômica (uma), 19, 860
 de repetição bifuncional, 505, 524, 849
 elétricas e materiais dielétricos, 706
 magnéticas, fatores de conversão, 744
 parâmetros magnéticos, 741
 repetida, 502
 bifuncional e trifuncional, 505
 tabela de, 504, 505, 847
 SI, 811, 812

V

Valor médio, 180, 181
 Variação gradual de domínio, 752
 monocristal, 752
 Vazar antes de romper, 242
 Velocidade
 crítica (trinca), 451
 de arraste, elétron, 673
 Vermiculita, 616
 Vetor(es)
 de Burgers, 105-107, 204
 cálculo da magnitude, 226
 para FCC, BCC e HCP, 204
 do campo magnético, 742-744

Vibrações atômicas, 112, 725, 860
 Vida em fadiga, 251, 860
 Vidro(s)
 à base de sílica, 437
 viscosidade, 482
 classificação, 467
 comerciais, composições e características, 468
 comportamento tensão-deformação, 455
 condutividade elétrica, 698
 cor, 784
 custo, 842
 de borossilicato
 composição, 467
 condutividade elétrica, 697
 viscosidade, 482
 de sódio-silicato, 437, 438
 dureza, 457
 -E, 598
 estruturas, 438
 índice de refração, 785
 metálicos, 424
 módulo de elasticidade, 454
 ponto
 de amolecimento, 481
 de deformação, 481
 de fusão, 481
 de trabalho, 481, 857
 propriedades
 dielétricas, 560
 térmicas, 727
 recozimento, 403, 483, 857
 resistência
 à corrosão, 650
 à flexão, 454
 sílex óptico, 468
 composição e propriedades, 468
 sodocálcico
 choque térmico, 734, 735
 composição, 467
 condutividade elétrica, 698
 dureza, 458
 propriedades
 dielétricas, 701
 térmicas, 727
 viscosidade, 482
 sopro, 480, 482
 superfície de fratura (micrografia), 452
 técnicas de conformação, 481
 tempera, 484, 497
 tenacidade à fratura em deformação plana, 240
 tratamento térmico, 484
 Vinis, 554
 Viscoelasticidade, 177, 584-588
 Viscosidade, 534, 576, 860
 temperatura de transição vítrea, 481

Vitrificação, 488, 860
 Vitrocerâmica, 495, 468, 851
 composição (Pyroceram), 468
 densidade, 815
 diagrama de transformação por resfriamento contínuo, 468
 módulo de elasticidade, 454
 propriedades e aplicações, 469
 resistência à flexão, 454
 resistividade elétrica, 836
 tenacidade à fratura em deformação plana, 826
 Voltagem de Hall, 690
 Volume de coeficiente de expansão, 727
 Vulcanização, 511, 547, 548, 860
 Vycor, 468

W

Weber (unidade magnética), 742, 744, 812
 Whiskers, 597, 605, 606, 860
 Wustita, 442, 720, 721

Z

Zinco
 densidade, 815
 propriedades
 mecânicas, 817, 820, 823
 térmicas, 828, 831, 833
 raio atômico e estrutura cristalina, 49
 resistividade elétrica, 836
 sistema de escorregamento, 206
 temperatura de recristalização, 219
 Zirconato
 de chumbo, 708
 -titanato de chumbo, 708
 Zircônia
 coeficiente de Poisson, 820
 como refratário, 471
 densidade, 815
 dureza, 458
 estabilizado, 447
 ligas, 386
 módulo de elasticidade, 454
 propriedades
 mecânicas, 817, 820, 823
 térmicas, 828, 831, 833
 resistência à flexão, 454
 resistividade elétrica, 836
 sistemas de escorregamento, 204
 tenacidade
 à fratura em deformação plana, 826
 transformação, 606
 Zona termicamente afetada, 400
 Zonadas, 286

Respostas de Problemas Seleccionados

Capítulo 2

- 2.3 $\bar{A}_{Zn} = 65,40$ uma
2.5 (a) $1,66 \times 10^{-24}$ g/uma;
(b) $2,73 \times 10^{26}$ átomos/lb-mol
2.9 $P^{5+}: 1s^2 2s^2 2p^6$;
 $I^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
2.16 (a) $F_A = 1,10 \times 10^{-8}$ N
2.18 (b) $r_0 = \left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}$
(c) $E_0 = -\frac{A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{n/(1-n)}}$
2.19 (c) $r_0 = 0,236$ nm, $E_0 = -5,32$ eV
2.25 73,4% CI para MgO; 14,8% CI para CdS
2.1FE (D) 63,7%
2.3FE (B) ligação metálica

Capítulo 3

- 3.2 $V_C = 1,213 \times 10^{-28}$ m³
3.7 $\rho_{Mo} = 10,22$ g/cm³
3.9 $R = 0,138$ nm
3.12 (a) $V_C = 1,06 \times 10^{-28}$ m³;
(b) $a = 0,296$ nm, $c = 0,468$ nm
3.16 Metal B: cúbico simples
3.18 (a) $n = 4$ átomos/célula unitária; (b) $\rho = 7,31$ g/cm³
3.21 $V_C = 6,64 \times 10^{-2}$ nm³
3.25 000, 100, 110, 010, 001, 101, 111, 011,
 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}1, 1\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$
3.33 Direção 1: $[2\bar{1}2]$
3.35 Direção A: $[\bar{1}10]$; Direção C $[0\bar{1}\bar{2}]$;
3.36 Direção B: $[40\bar{3}]$; Direção D $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$;
3.37 (a) $[110]$
3.39 (b) $[\bar{1}00]$, $[010]$ e $[0\bar{1}0]$
3.41 (a) $[\bar{1}\bar{1}23]$
3.47 Plano A: $[11\bar{1}]$ ou $[\bar{1}\bar{1}1]$
3.48 Plano B: (122)
3.49 Plano B: $[02\bar{1}]$
3.50 (c) $[\bar{1}\bar{1}0]$ ou $[1\bar{1}0]$
3.52 (a) (100) e $(0\bar{1}0)$
3.56 (a) $[0\bar{1}10]$
3.58 (a) $DL_{100} = \frac{1}{2R\sqrt{2}}$
3.59 (b) $DL_{111}(Fe) = 4,03 \times 10^9$ m⁻¹
3.60 (a) $DP_{111} = \frac{1}{2R^2\sqrt{3}}$
3.61 (b) $DP_{110}(Mo) = 1,434 \times 10^{19}$ m⁻²
3.66 $d_{111} = 0,1655$ nm
3.67 $2\theta = 45,88^\circ$

- 3.70 (a) $d_{211} = 0,1348$ nm; (b) $R = 0,1429$ nm
3.73 $d_{110} = 0,2244$ nm, $d_{200} = 0,1580$ nm,
 $R = 0,1370$ nm
3.75 (a) CFC
3.1FE (A) 0,122 nm
3.3FE (D) plano (102)

Capítulo 4

- 4.3 (a) $N_l/N = 4,56 \times 10^{-4}$
4.5 $Q_l = 1,40$ eV
4.8 (a) $r = 0,41R$
4.10 (a) $r = 0,051$ nm
4.13 $C'_{Ag} = 87,9$ %a; $C'_{Cu} = 12,1$ %a,
4.15 $C_{Cu} = 1,68$ %p; $C_{Pt} = 98,32$ %p
4.17 $C'_{Cu} = 41,9$ %a; $C'_{Zn} = 58,1$ %a
4.20 $N_{Pb} = 3,30 \times 10^{28}$ átomos/m³
4.22 $C''_{Si} = 19,6$ kg/m³
4.25 $a = 0,405$ nm
4.28 $N_{Mo} = 1,73 \times 10^{22}$ átomos/cm³
4.30 $N_C/N_s = 1,55 \times 10^{-3}$
4.32 $N_{Al} = 1,29 \times 10^{22}$ átomos/m³
4.35 $C_{Ge} = 11,7$ %p
4.37 $a = 0,289$ nm
4.45 (a) $d \cong 0,07$ mm
4.47 (b) $N_M = 320.000$ grãos/in²
4.49 $G = 4,8$
4.51 (a) $\bar{\ell}$; 0,074 mm; (b) $G = 4,22$
4.P1 $C_{Li} = 2,38$ %p
4.2FE (A) 2,6 %a Pb e 97,4 %a Sn

Capítulo 5

- 5.4 Família de direções $\langle 110 \rangle$
5.8 $M = 4,1 \times 10^{-3}$ kg/h
5.10 $D = 2,3 \times 10^{-11}$ m²/s
5.13 $t = 31,3$ h
5.17 $x = 0,697$ μm
5.19 $t = 135$ h
5.21 $9,64 \times 10^{-15}$ m²/s
5.23 $T = 901$ K (628°C)
5.27 (a) $Q_d = 315.700$ J/mol, $D_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ m²/s;
(b) $D = 1,1 \times 10^{-14}$ m²/s
5.29 $Q_d = 212.200$ J/mol, $D_0 = 2,65 \times 10^{-4}$ m²/s
5.32 $T = 900$ K (627°C)
5.35 (b) 1,08 h
5.37 $x = 15,1$ mm
5.40 $t = 4,4$ min
5.43 (a) $Q_0 = 3,63 \times 10^{17}$ átomos/m²
(c) $x = 0,343$ μm
5.P1 Não é possível
5.P5 $t_d = 0,94$ h
5.2FE (C) $4,7 \times 10^{-13}$ m²/s

Capítulo 6

- 6.4 $l_0 = 475 \text{ mm}$ (18,7 in)
 6.7 (a) $F = 44.850 \text{ N}$ (10.000 lb_f);
 (b) $l = 76,25 \text{ mm}$ (3,01 in)
 6.9 (a) E (liga de titânio) = 106,4 GPa
 6.10 $\Delta l = 0,43 \text{ mm}$ (0,017 in)
 6.13
$$\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} = -\frac{2A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{3/(1-n)}} + \frac{(n)(n+1)B}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{(n+2)/(1-n)}}$$

 6.15 (a) $\Delta l = 0,325 \text{ mm}$ (0,013 in);
 (b) $\Delta d = -5,9 \times 10^{-3} \text{ mm}$ ($-2,3 \times 10^{-4} \text{ in}$), diminui
 6.16 $F = 7.800 \text{ N}$ (1.785 lb_f)
 6.17 $\nu = 0,367$
 6.19 $E = 100 \text{ GPa}$ ($14,7 \times 10^6 \text{ psi}$)
 6.23 (a) $\Delta l = 0,15 \text{ mm}$ ($6,0 \times 10^{-3} \text{ in}$);
 (b) $\Delta d = -5,25 \times 10^{-3} \text{ mm}$ ($-2,05 \times 10^{-4} \text{ in}$)
 6.25 Aço e latão
 6.28 (a) Elástico e plástico;
 (b) $\Delta l = 8,5 \text{ mm}$ (0,34 in)
 6.30 (b) $E = 200 \text{ GPa}$ ($29 \times 10^6 \text{ psi}$);
 (c) $\sigma_f = 750 \text{ MPa}$ (112.000 psi);
 (d) $LRT = 1250 \text{ MPa}$ (180.000 psi);
 (e) %AL = 11,2%;
 (f) $U_f = 1,40 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ (210 in · lb_f/in³)
 6.32 (b) Níquel e aço
 6.34 (a) $LRT = 1430 \text{ MPa}$
 (c) Ductilidade = 14,0%AL
 6.36 (a) $\sigma_f = 225 \text{ MPa}$ (b) $LRT = 274 \text{ MPa}$
 6.38 Figura 6.12: $U_f = 3,32 \times 10^5 \text{ J/m}^3$
 (48,2 in · lb_f/in³)
 6.39 U_f (alumínio) = $5,48 \times 10^5 \text{ J/m}^3$
 (80,0 in · lb_f/in³)
 6.40 $\sigma_f = 925 \text{ MPa}$ (134.000 psi)
 6.45 $\epsilon_v = 0,311$
 6.47 $\sigma_v = 460 \text{ MPa}$ (66.400 psi)
 6.49 Tenacidade = $7,33 \times 10^8 \text{ J/m}^3$
 ($1,07 \times 10^5 \text{ in} \cdot \text{lb}_f/\text{in}^3$)
 6.51 $n = 0,246$
 6.53 (a) ϵ (elástico) = 0,0087, ϵ (plástico) = 0,0113;
 (b) $l_i = 616,7 \text{ mm}$ (24,26 in)
 6.55 (a) HK = 710
 (b) $P = 0,880 \text{ kg}$
 6.57 (a) 125 HB (85 HRB)
 6.60 $\overline{\text{HRG}} = 48,4 \text{ HRG}$, $s = 1,95 \text{ HRG}$
 6.63 Figura 6.12: $\sigma_f = 125 \text{ MPa}$ (18.000 psi)
 6.P2 t (aço comum) = 6,02 mm
 Custo (aço comum) = US\$ 33,10
 6.P3 (a) $\Delta x = 3,66 \text{ mm}$; (b) $\sigma = 22,0 \text{ MPa}$
 6.2FE (A) 0,00116
 6.4FE (D) Diminuição de largura de $2,18 \times 10^{-6} \text{ m}$

Capítulo 7

- 7.9 Cu: $|\mathbf{b}| = 0,2556 \text{ nm}$
 7.11 $\cos \lambda \cos \phi = 0,490$
 7.13 (b) $\tau_{\text{terc}} = 0,90 \text{ MPa}$ (130 psi)
 7.14 $\tau_{\text{terc}} = 5,68 \text{ MPa}$ (825 psi)
 7.15 Para (111)-[1 $\bar{1}$ 0]: $\sigma_f = 1,22 \text{ MPa}$
 7.17 $\sigma_f = 8,82 \text{ MPa}$
 7.25 $d = 4,34 \times 10^{-3} \text{ mm}$
 7.26 $d = 6,9 \times 10^{-3} \text{ mm}$

- 7.29 $r_d = 8,80 \text{ mm}$
 7.31 $r_0 = 7,2 \text{ mm}$ (0,280 in)
 7.33 $\tau_{\text{terc}} = 6,28 \text{ MPa}$ (910 psi)
 7.38 (a) $t \cong 3000 \text{ min}$
 7.40 $t = 1110 \text{ s}$
 7.41 (b) $d = 0,109 \text{ mm}$
 7.44 $\sigma_f = 72,6 \text{ MPa}$
 7.P1 É possível
 7.P4 Latão
 7.P6 Trabalho a frio até entre 26 e 27,5 %TF [até $d'_0 \cong 9,4 \text{ mm}$ (0,37 in)], recozimento, e então trabalho a frio para produzir um diâmetro final de 7,6 mm (0,30 in).
 7.1FE (A) Um maior limite de resistência à tração e uma menor ductilidade

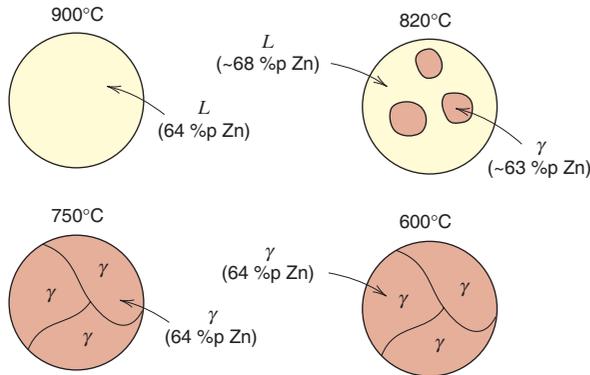
Capítulo 8

- 8.1 $\sigma_m = 2800 \text{ MPa}$ (400.000 psi)
 8.3 $\sigma_c = 33,6 \text{ MPa}$
 8.6 A fratura vai ocorrer
 8.8 $a_c = 1,08 \text{ mm}$
 8.10 $2a_c = 4,1 \text{ mm}$ (0,16 in)
 8.11 Está sujeito a detecção, uma vez que $a_c \geq 3,0 \text{ mm}$
 8.13 (b) -100°C ; (c) -110°C
 8.16 (a) $\sigma_{\text{máx.}} = 280 \text{ MPa}$ (40.000 psi),
 $\sigma_{\text{mín.}} = -140 \text{ MPa}$ (-20.000 psi);
 (b) $R = -0,50$; (c) $\sigma_f = 420 \text{ MPa}$ (60.000 psi)
 8.17 $F_{\text{máx.}} = 276 \text{ N}$
 8.20 $N_f \cong 3 \times 10^6$ ciclos
 8.22 (b) $S = 100 \text{ MPa}$; (c) $N_f \cong 6 \times 10^5$ ciclos
 8.23 (a) $\tau = 74 \text{ MPa}$; (c) $\tau = 103 \text{ MPa}$
 8.25 (a) $t = 30 \text{ min}$; (c) $t = 27,8 \text{ h}$
 8.31 $\Delta\epsilon/\Delta t = 3,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
 8.32 $\Delta l = 41,5 \text{ mm}$ (1,64 in)
 8.34 $d_0 = 17,2 \text{ mm}$
 8.36 $t_r = 2.000 \text{ h}$
 8.39 650°C : $n = 11,2$
 8.40 (a) $Q_f = 480.000 \text{ J/mol}$
 8.41 $\sigma = 59,4 \text{ MPa}$
 8.43 $\dot{\epsilon}_r = 4,31 \times 10^{-2} \text{ (h)}^{-1}$
 8.P3 Mais barato: aço 1045
 8.P5 $T = 1197 \text{ K}$ (924°C)
 8.P7 Para 1 ano: $\sigma = 110 \text{ MPa}$ (16.000 psi)
 8.2FE (B) Frágil
 8.4FE (D) $d_0 = 13,7 \text{ mm}$

Capítulo 9

- 9.1 (a) $m_S = 2846 \text{ g}$;
 (b) $C_L = 64 \text{ \%p açúcar}$;
 (c) $m_S = 1068 \text{ g}$
 9.5 (b) A pressão deve ser reduzida para aproximadamente 0,003 atm
 9.8 $C = 1,32 \text{ kg}$
 9.10 (a) $\alpha + \beta$; $C_\alpha = 5 \text{ \%p Sn-95 \%p Pb}$,
 $C_\beta \cong 98 \text{ \%p Sn-2 \%p Pb}$;
 (c) $\beta + L$; $C_\beta = 92 \text{ \%p Ag-8 \%p Cu}$,
 $C_L = 77 \text{ \%p Ag-23 \%p Cu}$;
 (e) α ; $C_\alpha = 8,2 \text{ \%p Sn-91,8 \%p Pb}$
 (g) $L + \text{Mg}_2\text{Pb}$; $C_L = 94 \text{ \%p Pb-6 \%p Mg}$,
 $C_{\text{Mg}_2\text{Pb}} = 81 \text{ \%p Pb-19 \%p Mg}$
 9.11 É possível
 9.14 (a) $T = 1320^\circ\text{C}$ (2410°F);

- (b) $C_\alpha = 62\% \text{p Ni}-38\% \text{p Cu}$;
 (c) $T = 1270^\circ\text{C}$ (2320°F);
 (d) $C_L = 37\% \text{p Ni}-63\% \text{p Cu}$
- 9.17** (a) $W_\alpha = 0,89$, $W_\beta = 0,11$;
 (c) $W_\beta = 0,53$, $W_L = 0,47$;
 (e) $W_\alpha = 1,0$;
 (g) $W_L = 0,92$, $W_{\text{Mg}_2\text{Pb}} = 0,08$
- 9.18** (a) $T = 280^\circ\text{C}$ (535°F)
- 9.20** $m_{\text{Cu}} = 3,75 \text{ kg}$
- 9.22** (a) $T \cong 540^\circ\text{C}$ (1000°F);
 (b) $C_\alpha = 26\% \text{p Pb}$; $C_L = 54\% \text{p Pb}$
- 9.24** $C_\alpha = 88,3\% \text{p A}-11,7 \text{ wt\% B}$;
 $C_\beta = 5,0\% \text{p A}-95,0\% \text{p B}$
- 9.26** Possível a $T \cong 800^\circ\text{C}$
- 9.29** (a) $V_\alpha = 0,84$, $V_\beta = 0,16$
- 9.36** Não é possível, pois um C_0 diferente é exigido para cada situação
- 9.39** $C_0 = 25,2\% \text{p Ag}-74,8\% \text{p Cu}$
- 9.40** $C_0 = 42\% \text{p Pb}$
- 9.42** Os esboços esquemáticos das microestruturas pedidas estão mostrados abaixo.



- 9.49** Ti_3Au
- 9.52** Eutéticos: (1) $10\% \text{p Au}$, 217°C , $L \rightarrow \alpha + \beta$;
 (2) $80\% \text{p Au}$, 280°C , $L \rightarrow \delta + \zeta$;
 Ponto de fusão congruente: $62,5\% \text{p Au}$, 418°C , $L \rightarrow \delta$
 Peritéticos: (1) $30\% \text{p Au}$, 252°C , $L + \gamma \rightarrow \beta$;
 (2) $45\% \text{p Au}$, 309°C , $L + \delta \rightarrow \gamma$;
 (3) $92\% \text{p Au}$, 490°C , $L + \eta \rightarrow \zeta$.
 Não existem eutetóides presentes.
- 9.55** Para o ponto A, $F = 2$
- 9.59** $C'_0 = 0,69\% \text{p C}$
- 9.62** (a) ferrita α ; (b) 5,64 kg de ferrita, 0,36 kg de Fe_3C ; (c) 2,52 kg de ferrita proeutetoide, 3,48 kg de perlita
- 9.67** $C'_0 = 0,63\% \text{p C}$
- 9.69** $C'_1 = 1,41\% \text{p C}$
- 9.72** Não é possível
- 9.75** $W_{\text{Fe}_3\text{C}''} = 0,108$
- 9.76** Duas respostas são possíveis: $C_0 = 0,84\% \text{p C}$ e $0,75\% \text{p C}$
- 9.79** HB (liga) = 141
- 9.81** (a) T (eutetoide) = 700°C (1290°F); (b) ferrita;
 (c) $W_\alpha = 0,20$, $W_p = 0,80$
- 9.1FE** (D) Todos os itens acima
- 9.4FE** (A) $\alpha = 17\% \text{p Sn}-83\% \text{p Pb}$; $L = 55,7\% \text{p Sn}-44,3\% \text{p Pb}$

Capítulo 10

- 10.3** $r^* = 1,10 \text{ nm}$
- 10.6** $t = 500 \text{ s}$
- 10.8** taxa = $8,76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
- 10.11** $y = 0,65$
- 10.12** (c) $t \cong 250$ dias
- 10.16** (b) 205 HB (93 HRB)
- 10.19** (a) 100% bainita; (d) 100% cementita globulizada;
 (e) 100% martensita revenida;
 (g) 100% perlita fina;
- 10.21** (a) martensita; (c) bainita; (e) cementita, perlita média, bainita e martensita;
 (g) cementita proeutetoide, perlita, e martensita
- 10.24** (a) perlita grossa
- 10.28** (a) ferrita proeutetoide e perlita;
 (c) martensita e bainita
- 10.37** (d) 178 HB, 67% RA; (g) 270 HB, 20% RA
- 10.39** (b) $LRT = 930 \text{ MPa}$ (135.000 psi);
 ductilidade = 20% RA
- 10.P1** Sim; perlita grossa
- 10.P3** (c) $380^\circ\text{C} \leq T \leq 390^\circ\text{C}$
- 10.P5** Sim; uma liga com um teor de carbono de pelo menos 0,80 %p que foi tratada termicamente para ter uma microestrutura de cementita globulizada.
- 10.P8** Revenido a uma temperatura entre 320°C e 400°C (610°F e 750°F) durante uma hora
- 10.P10** Não é possível
- 10.2FE** (B); $C > D > B > A$

Capítulo 11

- 11.4** $V_{\text{Gr}} = 8,1 \text{ vol\%}$
- 11.21** (a) Pelo menos 915°C (1680°F)
- 11.22** (b) 800°C (1470°F)
- 11.P4** titânio, alumínio, aço, latão
- 11.P7** (b) liga 8660
- 11.P10** Diâmetro máximo = 50 mm (2 in)
- 11.P11** Diâmetro máximo = 95 mm (3,75 in)
- 11.P13** Não é possível
- 11.P15** Aquecer durante aproximadamente 0,4 hora a 204°C , ou entre aproximadamente 10 e 20 horas a 149°C
- 11.2FE** (D) Tanto a perlita quanto a ferrita
- 11.4FE** (B) Temperatura de recristalização
- 11.6FE** (A) Composição do aço

Capítulo 12

- 12.5** (a) Cloreto de sódio; (d) cloreto de cério
- 12.8** (a) CFC; (b) tetraédrico; (c) metade
- 12.10** (a) tetraédrico; (b) metade
- 12.13** FEA = 0,79
- 12.14** FEA = 0,84
- 12.15** FEA = 0,68
- 12.17** (a) $a = 0,437 \text{ nm}$; (b) $a = 0,434 \text{ nm}$
- 12.19** (a) $\rho = 4,20 \text{ g/cm}^3$
- 12.21** Cloreto de sódio e blenda de zinco
- 12.26** (a) ρ (calculada) = $4,11 \text{ g/cm}^3$;
 (b) ρ (medida) = $4,10 \text{ g/cm}^3$
- 12.35** FeO e CoO
- 12.36** (a) Lacuna de Li^+ ; uma lacuna de Li^+ para cada Ca^{2+} adicionado
- 12.39** (a) 8,1% de lacunas de Mg^{2+}
- 12.40** (a) $C = 45,9\% \text{p Al}_2\text{O}_3-54,1\% \text{p SiO}_2$

- 12.42 $\rho_t = 4,1 \text{ nm}$
 12.45 $R = 9,1 \text{ mm}$ (0,36 in)
 12.46 $F_f = 17200 \text{ N}$ (3870 lb_f)
 12.49 (a) $E_0 = 265 \text{ GPa}$ ($38,6 \times 10^6 \text{ psi}$);
 (b) $E = 195 \text{ GPa}$ ($28,4 \times 10^6 \text{ psi}$)
 12.51 (b) $P = 0,144$
 12.2FE (C) $1,75 \text{ g/cm}^3$

Capítulo 13

- 13.4 (a) $T = 2220^\circ\text{C}$ (4030°F)
 13.6 (a) $W_L = 0,73$
 13.7 $T \approx 2800^\circ\text{C}$; MgO puro
 13.13 (b) $Q_{\text{vis}} = 208.000 \text{ J/mol}$
 13.2FE (D) Alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2)

Capítulo 14

- 14.3 $GP = 4800$
 14.5 (a) $\bar{M}_n = 49.800 \text{ g/mol}$ (c) $GP = 498$
 14.8 (a) $C_{\text{Cl}} = 29,0 \text{ \%p}$
 14.9 $L = 2682 \text{ nm}$; $r = 22,5 \text{ nm}$
 14.16 9333 unidades repetidas tanto de acrilonitrila quanto de butadieno
 14.18 Cloreto de vinila
 14.21 $f(\text{estireno}) = 0,32$, $f(\text{butadieno}) = 0,68$
 14.25 (a) $\rho_a = 1,300 \text{ g/cm}^3$, $\rho_c = 1,450 \text{ g/cm}^3$;
 (b) % cristalinidade = 57,4%
 14.2FE (C) Massa específica do polímero cristalino > massa específica do polímero amorfo

Capítulo 15

- 15.6 $E_r(10) = 3,66 \text{ MPa}$ (522 psi)
 15.17 $LRT = 112,5 \text{ MPa}$
 15.25 Fração de sítios vulcanizados = 0,174
 15.27 Fração de sítios de unidades de repetição com ligações cruzadas = 0,356
 15.40 (a) $m(\text{etilenoglicol}) = 6,393 \text{ kg}$;
 (b) $m[\text{poli(tereftalato de etileno)}] = 19,79 \text{ kg}$
 15.1FE (A) Temperaturas de transição vítrea

Capítulo 16

- 16.2 $k_{\text{máx}} = 31,0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$; $k_{\text{min}} = 28,7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
 16.6 $\tau_c = 43,1 \text{ MPa}$
 16.9 Não é possível
 16.10 $E_f = 104 \text{ GPa}$ ($15 \times 10^6 \text{ psi}$);
 $E_m = 2,6 \text{ GPa}$ ($3,77 \times 10^5 \text{ psi}$)
 16.13 (a) $F_f/F_m = 44,7$;
 (b) $F_f = 52.232 \text{ N}$ (11.737 lb_f),
 $F_m = 1168 \text{ N}$ (263 lb_f);
 (c) $\sigma_f = 242 \text{ MPa}$ (34.520 psi);
 $\sigma_m = 4,4 \text{ MPa}$ (641 psi); (d) $\epsilon = 1,84 \times 10^{-3}$
 16.15 $\sigma_{cl}^* = 905 \text{ MPa}$ (130.700 psi)
 16.17 $\sigma_{cd}^* = 822 \text{ MPa}$ (117.800 psi)
 16.26 (b) $E_{cl} = 59,7 \text{ GPa}$ ($8,67 \times 10^6 \text{ psi}$)
 16.P2 Carbono (PAN de módulo-padrão)
 16.P3 É possível
 16.1FE (D) 171 GPa
 16.3FE (C) Tenacidade à fratura

Capítulo 17

- 17.4 (a) $\Delta V = 0,011 \text{ V}$;
 (b) $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$
 17.6 $[\text{Cu}^{2+}] = 0,784 \text{ M}$
 17.11 $t = 5,27 \text{ anos}$
 17.14 TPC = 36,5 mpa
 17.17 (a) $r = 4,56 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$;
 (b) $V_C = -0,0167 \text{ V}$
 17.28 Mg: razão P-B = 0,81; não protetora
 17.30 (A) Cinética parabólica; (b) $W = 3,70 \text{ mg/cm}^2$
 17.2FE (C) + 0,12 V
 17.4FE (A) Aumento do grau de reticulação, aumento da massa molecular e aumento do grau de cristalinidade.

Capítulo 18

- 18.2 $d = 1,3 \text{ mm}$
 18.5 (a) $R = 6,7 \times 10^{-3} \Omega$;
 (b) $I = 6,0 \text{ A}$;
 (c) $J = 3,06 \times 10^5 \text{ A/m}^2$;
 (d) $\mathcal{E} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ V/m}$
 18.11 (a) $n = 1,98 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$;
 (b) 3,28 elétrons livres/átomo
 18.14 (a) $\rho_0 = 1,58 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, $a = 6,5 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{m})/^\circ\text{C}$;
 (b) $A = 1,18 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$;
 (c) $\rho = 5,24 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
 18.16 $\sigma = 5,56 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.18 (a) para o Si, 2×10^{-12} elétron/átomo; para o Ge, 9×10^{-10} elétron/átomo
 18.25 $\sigma = 0,028 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.29 (a) $n = 1,46 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$; (b) extrínseco do tipo p
 18.31 $\mu_e = 0,50 \text{ m}^2/\text{s}$; $\mu_b = 0,144 \text{ m}^2/\text{s}$
 18.33 $\sigma = 94,4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.37 $\sigma = 1040 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.39 $\sigma = 128 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.42 $B_z = 0,74 \text{ tesla}$
 18.49 $l = 3,36 \text{ mm}$
 18.53 $p_i = 3,84 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
 18.55 (a) $V = 39,7 \text{ V}$; (b) $V = 139 \text{ V}$;
 (e) $P = 2,20 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$
 18.58 Fração de ϵ_r , devido a $P_i = 0,67$
 18.P2 $\sigma = 2,60 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
 18.P3 Não é possível
 18.1FE (C) $9,14 \times 10^{-3} \Omega$
 18.4FE (D) No espaçamento entre bandas imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução
 18.5FE (B) $7,42 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$

Capítulo 19

- 19.2 $T_f = 65^\circ\text{C}$ (149°F)
 19.4 (a) $c_v = 47,8 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$; (b) $c_v = 392 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$
 19.7 $\Delta l = -12,5 \text{ mm}$ (-0,49 in)
 19.13 $T_f = 222,4^\circ\text{C}$
 19.14 (b) $dQ/dt = 2,88 \times 10^9 \text{ J/h}$ ($2,73 \times 10^6 \text{ Btu/h}$)
 19.21 $k(\text{superior}) = 29,3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
 19.25 (a) $\sigma = -136 \text{ MPa}$ (-20.000 psi); compressão
 19.26 $T_f = 41,3^\circ\text{C}$ (106°F)
 19.27 $\Delta d = 0,0375 \text{ mm}$

- 19.P1** $T_f = 41,8^\circ\text{C}$ (107,3°F)
19.P4 Vidro sodocálcico: $\Delta T_f = 111^\circ\text{C}$
19.2FE (B) $792 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$
19.3FE (C)
 Alta resistência à fratura
 Alta condutividade térmica
 Baixo módulo de elasticidade
 Baixo coeficiente de expansão térmica

Capítulo 20

- 20.1** (a) $H = 24.000 \text{ A} \cdot \text{voltas/m}$;
 (b) $B_0 = 3,017 \times 10^{-2} \text{ tesla}$;
 (c) $B_0 \cong 3,018 \times 10^{-2} \text{ tesla}$;
 (d) $M = 7,51 \text{ A/m}$
20.5 (a) $\mu = 1,26 \times 10^{-6} \text{ H/m}$;
 (b) $\chi_m = 2,39 \times 10^{-3}$
20.7 (a) $M_S = 1,73 \times 10^6 \text{ A/m}$

- 20.13** 1,07 magnéton de Bohr/íon Cu^{2+}
20.19 (b) $\mu_i \cong 2,5 \times 10^{-4} \text{ H/m}$, $\mu_{ri} = 200$;
 (c) $\mu(\text{máx.}) \cong 3,0 \times 10^{-2} \text{ H/m}$
20.21 (b) (i) $\mu = 3,36 \times 10^{-2} \text{ H/m}$,
 (iii) $\chi_m = 26.729$
20.25 $M_S = 1,58 \times 10^6 \text{ A/m}$
20.28 (a) 2,5 K; $5,62 \times 10^4 \text{ A/m}$; (b) 6,29 K
20.1FE (B) $8,85 \times 10^3$

Capítulo 21

- 21.7** $v = 1,28 \times 10^8 \text{ m/s}$
21.8 Sílica fundida: 0,53; poliestireno: 0,98
21.9 Sílica fundida: $\epsilon_r = 2,13$; polietileno: $\epsilon_r = 2,28$
21.16 $I_f/I_0 = 0,884$
21.18 $l = 29,2 \text{ mm}$
21.27 $\Delta E = 1,78 \text{ eV}$
21.1FE (B) 3,18 eV