

1 Evolução dos materiais

Idade da Pedra

Materiais mais comuns: Polímeros (madeiras, peles e fibras); Cerâmicos (Pedra)

Idade da Argila

Materiais mais comuns:

Idade do Cobre

Materiais mais comuns:

Idade do Bronze

Materiais mais comuns:

Idade do Ferro

Materiais mais comuns:

2 Sociedade e Materiais

Aumento significativo de tipos de materiais com o desenvolvimento industrial ► Melhorias nos métodos de extração e produção & Alterações nos materiais para formação de novos materiais (materiais avançados, compósitos)

3 Classificação dos Materiais

Metais

Combinação de elementos metálicos, sendo possível a presença de não-metálicos (ex: aço-carbono). Algumas propriedades relacionadas à presença de elétrons livres (ex: bons condutores de calor e eletricidade). Resistentes e deformáveis: extenso uso em aplicações estruturais. Suscetível a corrosão.

Possui boa condutividade térmica e elétrica.

Cerâmicos

Ligações de metais e não-metais. Isolantes térmicos e elétricos. Podem ser resistentes a altas temperaturas e a ambientes agressivos. Ex: óxidos, nitretos, carbetos. Resistentes a corrosão. Possui boa condutividade térmica e variada condutividade elétrica.

Polímeros

Polímeros: compostos orgânicos. Baixa densidade; altamente deformáveis. (C, H e não-metálicos) Degrada com solventes, altas temperaturas.

Possui baixa condutividade térmica e elétrica.

Compósitos

Compósitos: dois ou mais tipos de materiais unidos de forma a produzir um material com características específicas. Projetados para apresentar uma combinação das melhores características de cada um dos componentes.

Materiais avançados

Uso em aplicações de ponta (altatecnologia). Não necessariamente são novos materiais. Podem ser tradicionais, com otimizações das propriedades.

- Alto desempenho
- Baixo peso e alta resistência
- Resistência a diversas condições de serviço
- Ambientalmente corretos
- Facilmente recicláveis

Ex: polímero reforçado com fibra de vidro usado como armadura para estruturas em concreto armado

4 Classificação dos Materiais Quanto à Estrutura

- Ligações atômicas

- Metálica
- covalente
- iônica

- Tipo de Estrutura

- Amorfa
- Cristalina
- Molecular

Propriedades Mecânicas

- ductilidade
- elasticidades
- dureza
- tenacidade

Propriedades Químicas e Físicas

- ponto de fusão
- calor específico
- condutividade (térmica e elétrica)
- Propriedades magnéticas
- Propriedades ópticas
- Iteração com o ambiente: oxidação

Modificação das Propriedades

- Tratamentos térmicos
- tratamento de superfície
- Tratamentos mecânicos

5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA x PROPRIEDADES FÍSICAS

Exemplo 1: alteração de cor de um mesmo mineral
CORINDON: mineral à base de óxido de alumínio (Al₂O₃) Chama-se safira qualquer variedade de cor, de qualidade gemológica, que não seja vermelha (rubí)

Exemplo 2: Alteração da compatibilidade química com o meio ambiente. Aço patinável (CORTEN): aço com adição de cobre que forma uma pátina, reduzindo o processo corrosivo. Muito usado na construção civil.

6 ESTRUTURA CRISTALINA x PROPRIEDADES FÍSICAS

CaCO₃
Mármore (calcita - romboédrico)
Conchas (aragonita - ortorrômbico)

7 TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA x PROPRIEDADES FÍSICAS

O tipo de ligação iônica está intimamente ligada com as características físico-química dos materiais.

Temos que:

Ligações Metálicas

Favorecem a condutividade térmica e elétrica

Ligações Covalentes

Aparecem em materiais com características isolantes.

8 Materiais de Construção

Escolha do Material

Etapas básicas

- relacionar experiências prévias para o serviço em questão
- relacionar e colocar em ordem de prioridade todos os parâmetros que podem influenciar na escolha
- estabelecer as características que se deseja para o material ideal ao serviço

- realizar testes, comparando os materiais que possam ser usados otimizando o custo total.

Definição da categoria do material: metal, cerâmico, polímero ou compósito

Como selecionar um material?

Condições operacionais

- Custo/benefício (indústria de massa ou de grande exigência tecnológica?)
- Propriedades requeridas
- Degradação no meio
- Solicitação mecânica
- Resistência/peso

Quais fatores influenciam na escolha dos materiais para determinado serviço ou aplicação industrial?

- Propriedades físicas e químicas
- Características operacionais
- Fabricação, disponibilidade e custo

9 Propriedades físicas e químicas

Propriedades mecânicas

Limites de escoamento e de resistência, ductilidade, resistência à fadiga e fluência, temperatura de transição dútil-frágil, módulo de elasticidade.

9.1 Outras propriedades físicas

densidade, calor específico, expansão térmica, condutividade, propriedades magnéticas e elétricas.

Propriedades químicas

oxidação, inflamabilidade, toxicidade.

10 Características operacionais

temperatura

natureza dos fluidos em contato com material (composição química, concentração, pH, caráter oxidante ou redutor, presença de contaminantes, pressão, velocidade do fluido, inflamabilidade, toxidez). Necessário avaliar alterações em cada um destes fatores ao longo do tempo de serviço.

presença de resíduos oriundos de processos corrosivos

ex: alguns materiais como o chumbo são resistentes à corrosão porém geram resíduos tóxicos, limitando seu uso.

11 Fabricação, disponibilidade e custo

Fatores críticos na seleção:

facilidade de fabricação e forma de apresentação. Ex: espessura de chapas e formato (tubos ou tarugos) Custo/benefício: custo direto do material, tempo de vida útil e custos indiretos (paradas para reparos ou reposição dos equipamentos). Tempo de vida útil compatível com tempo previsto de operação. Relação direta com segurança (acidentes e falhas) Furos em tubulações. Aço inox 304 no lugar de aço-C. Aço-carbono disponível em inúmeras formas de fabricação.

12 Estrutura Cristalina

Material Amorfo X Cristalino

O material CRISTALINO possui arranjo mais uniforme e as moléculas estão direcionadas de forma a apresentarem um densidade molecular maior.

O material AMORFO possui suas moléculas dispostas de forma mais aleatória e a densidade molecular dessa região é menor.

CRISTALOGRAFIA

Arranjo interno ordenado das partículas segundo um modelo tridimensional, característico do estado sólido. Em muitos corpos a cristalinidade é evidenciada por faces e simetria externa, indicando um arranjo ordenado dos átomos. Exames em raios X (1912) estudo de substâncias inorgânicas.

CRISTALOGRAFIA

Estudo dos corpos sólidos que possuem estrutura cristalina e das leis que governam seu crescimento, forma externa e interna. É instrumento fundamental na química, física, metalurgia e nos estudos das cerâmicas, refratários, semicondutores, gemas sintéticas, etc.

CÉLULAS UNITÁRIAS

para a maioria dos cristais, as células unitárias podem ser representadas por geometrias específicas. Mais do que uma célula unitária pode ser escolhida para representar o cristal. Geralmente, escolhe-se a que apresenta o maior grau de simetria geométrica.

SISTEMAS CRISTALINOS

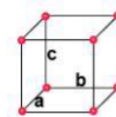
Qualquer empacotamento atômico deverá se encaixar em um dos sete principais tipos de cristais, que estão intimamente associados com o modo pelo qual o espaço pode ser dividido em volumes iguais, pela interseção de superfícies planas. Existem diferentes estruturas cristalinas possíveis. É conveniente dividi-las em grupos de acordo com as configurações das células unitárias e/ou os arranjos atômicos. Para criar todos os tipos de redes são necessários sete tipos distintos de células cristalinas.

13 Células unitárias e Sistemas cristalinos

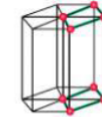
Parâmetros de rede cristalina:

- a, b, c - comprimentos dos lados do paralelepípedo
- α, β, γ - ângulos entre os eixos

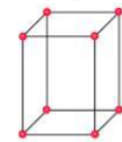
Com base nestes parâmetros de rede, tem-se que existem 7 diferentes combinações possíveis entre a, b, c e α, β, γ cada um representando um sistema cristalino.



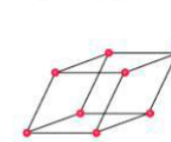
cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

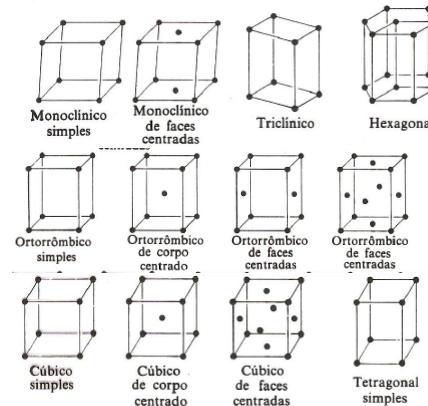


triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

O maior grau de simetria aparece no sistema cúbico e o menor grau é visto no sistema triclínico.

Variações na célula unitária básica

As possíveis redes podem ser descritas por 14 células unitárias (A.J. Bravais). Em algumas células unitárias existem alguns tipos básicos: simples, de corpo centrado e de faces centradas.



Características

Numero de Coordenação: número de partículas que envolvem uma partícula central.

Fator de empacotamento: volume de átomos numa célula unitária / volume da célula unitária.

Valores para alguns sistemas cristalinos

- NC: Número de Coordenação
- FE: Fator de empacotamento

Cubo simples - CS

- NC: 6
- FE: $\frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{a^3} = 0,52$
- Rel: $a = 2R$

Cúbico de Corpo Centrado - CCC

- NC: 8
- FE: $2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{a^3} = 0,68$
- Rel: $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

Cúbico de Faces Centradas - CFC

- NC: 12
- FE: $4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{a^3} = 0,74$
- Rel: $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$

Hexagonal

- NC: 12
- FE: 0,73 (=CFC)
- Rel: $a = 2R$

Coordination number	Radius ratio, r/R	Coordination geometry
2	$0 < \frac{r}{R} < 0.155$	
3	$0.155 \leq \frac{r}{R} < 0.225$	
4	$0.225 \leq \frac{r}{R} < 0.414$	
6	$0.414 \leq \frac{r}{R} < 0.732$	
8	$0.732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	

*The geometry on the left is for the hexagonal close-packed (hcp) structure and that on the right for the face-centered cubic (fcc) structure. These crystal structures are discussed in Chapter 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		

14 Estrutura dos materiais cerâmicos

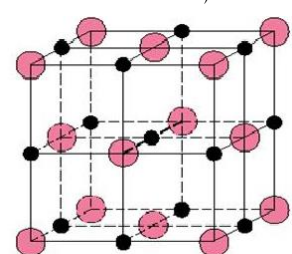
O posicionamento das partículas nos materiais cerâmicos depende da relação entre os raios (cátion/ânion) e das cargas envolvidas.

Nos vazios (sítios ou interstícios) da rede cristalina se posicionam partículas diferentes das que existem na rede cristalina principal.

Em redes compactas há espaços intersticiais, onde as partículas ficam equidistantes do centro do espaço vazio.

Posições octaédricas na rede cfc:

- NC: 6
- Local: arestas (3 sítios) + centro da célula unitária
- Total: 4 partículas (1 por partículas da célula unitária)

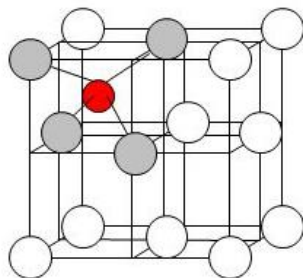


Posições tetraédricas na rede cfc:

- NC: 4

- Local: posições do tipo $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

- Total: 8 partículas (2 por partículas da célula unitária)



15 Estrutura dos Materiais Cerâmicos

FEI=fator de empacotamento iônico As estruturas são bastante complexas, podendo-se representar alguns tipos mais comuns:

- Cerâmico tipo $MaM'bXc$

- MX

- MX_2

- M_2X_3

- $MM'X_3$

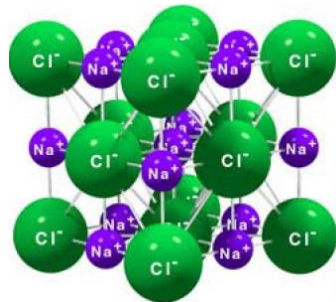
- $M'M'_2X_4$

M –elemento metálico

X –elemento não-metálico

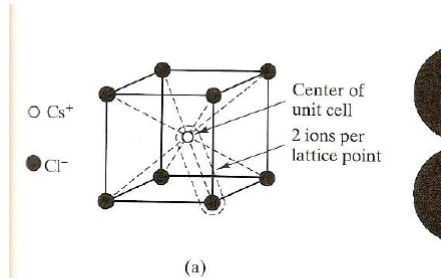
Estrutura tipo MX -NaCl

Ex 1: NaCl (cfc) NC = 6 A estrutura pode ser vista como duas estruturas CFC, uma de íons sódio e uma de íons cloro. 2 íons associados (1 Na+ e 1 Cl-) 4 íons de cada (CFC –4 átomos por célula unitária) São 8 íons por célula unitária. Outros compostos com esta estrutura: CaO, NiO, FeO, MgO.



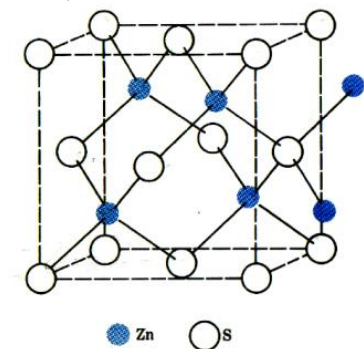
Estrutura tipo MX -CsCl Ex2: CsCl(ccc)

Estrutura cúbica (NC = 8)



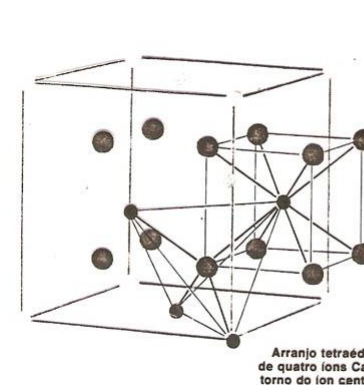
Structure: CsCl-type
Bravais lattice: simple cubic
Ions/unit cell: 1Cs⁺ + 1Cl⁻

Estrutura tipo MX -ZnS Ex3: ZnS(cfc) cfc: 8 íons por célula unitária (4 Zn²⁺ e 4 S²⁻) 4 S²⁻ em posição cfc Zn²⁺ em 4 sítios tetraédricos (1/2 dos sítios tetraédricos ocupados)

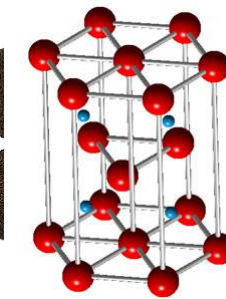


Estrutura tipo MX2 –CaF2 Ex: CaF2(cfc) –FLUORITA

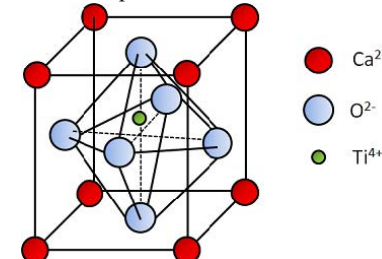
3 íons associados (1Ca²⁺ e 2F⁻) 4 íons Ca+2 (estrutura cfc) e 8 íons F- (12 íons por célula unitária) Volume não preenchido próximo ao centro da célula unitária.



Estrutura tipo M2X3 Ex: Al2O3 –alumina ou corundum 30 íons por célula unitária (12 Al³⁺ e 18 O²⁻) 2/3 dos interstícios ocupados por íons alumínio. Outros compostos com esta estrutura: Fe2O3, Cr2O3.

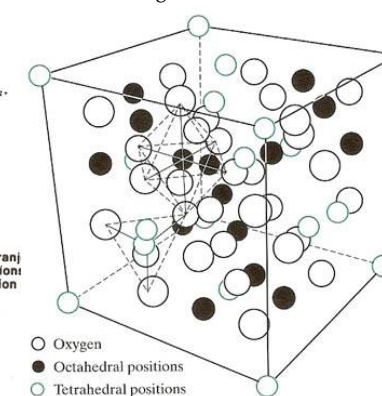


Estrutura tipo MM'X3
MeM' –elementos metálicos X –elemento não-metálico Ex: CaTiO3 (combinação de estruturas cc, cfc) –importante família de materiais cerâmicos usados na indústria eletrônica (propriedades piezoelétricas). Ca+2 nos vértices, Ti+4 como corpo centrado e O2- nas faces. Este tipo de rede é um exemplo da estrutura CS formada pelos íons cálcio. Existem 5 íons por célula unitária (1Ca+2, 1Ti+4 e 3O2-) Outro composto com esta estrutura: BaTiO3.



Estrutura tipo MM'X4

M (valência +2) e M' (valência +3) –elementos metálicos X –elemento não-metálico Ex: MgAl2O4 (cfc) –importante família de materiais cerâmicos magnéticos (espinelos). 56 íons por célula unitária (8Mg+2, 16Al+3 e 32O2-). Outros compostos com esta estrutura: NiAl2O4, MgAl2O4, ZnFe2O4.



16 Estruturas dos Silicatos

Formam a classe máxima entre os minerais.

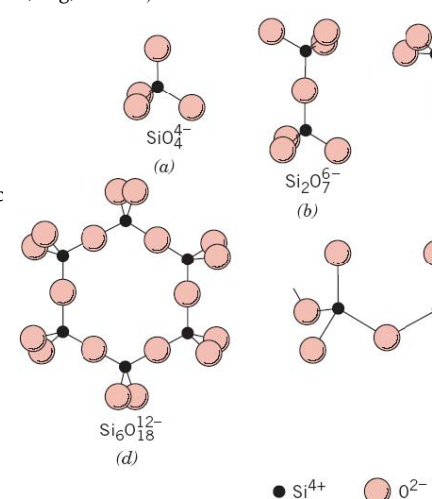
- A estrutura é complexa, não podendo ser definida como um tipo simples de estrutura, variando em função da temperatura e pressão.

- A característica geral dos silicatos é a mesma (tetraedros unidos) diferenciando em relação ao compartilhamento dos oxigênios.

Várias estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras segundo as quais unidades de (SiO4)-4 se unem formando arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Para Desenhar e anotar

Para os vários minerais à base de silicatos, 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros são compartilhados por outros tetraedros para formar estruturas complexas.

Podem conter vários elementos em combinação com o silício e o oxigênio (ex: Na, K, Ca, Mg, Al e Fe).



Pirosilicato
Piroxênio
Anfibólio
Rede (camada)
Estrutura
Sem ordem

- tetraedros simples - ex: Mg2SiO4

- tetraedros duplos - ex:
 $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- anéis (unidade estrutural $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$)
- camadas - ex: talco:
 $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})$
- redes (feldspatos, zeólitas, quartzo:
 SiO_2)

Ex 1: SiO_2 (cfc) -CRISTOBALITA 6 íons associados (2 Si^{+4} e 4 O^{2-}): Si_2O_4 24 íons por célula unitária (8 Si^{+4} e 16 O^{2-}) Apesar da grande célula unitária necessária para descrever a estrutura, é uma das formas mais simples do SiO_2 .

Ex2: Grupo dos feldspatos $\text{X Al}(1-2)\text{Si}(2-3)\text{O}_8$ onde: Quando X tem carga +1, há 1Al e 3Si X = Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} Quando X tem carga +2, há 2Al e 2Si Quanto maior a quantidade de Ca, maior a quantidade de Al no feldspato. Os Si e os Al ocupam os centros de tetraedros interconectados. Os cátions X se situam nos vazios da estrutura.

Ex3: Alumino-silicatos Alumínio pode entrar em Coordenação tetraédrica (em substituição ao Si) ou em Coordenação octaédrica, unindo tetraedros. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e o Ti^{4+} tendem a ocorrer nas estruturas dos silicatos em coordenação octaédrica (em relação ao O^{2-}). Ca^{2+} (0,99 Å) e Na^+ (0,97 Å) (cátions maiores e de carga mais fraca) entram em coordenação cúbica (NC = 8). Se um cátion trivalente substitui um tetravalente, ex: Fe^{3+} na posição do Ti^{4+} , outra substituição tem de ser feita no cristal de forma a perder uma carga positiva ou ganhar uma negativa eletroneutralidade.

Ex4: Silica vítrea SiO_2 sem arranjo cristalino regular