

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 - PERSPECTIVA HISTÓRICA

### 1.2 - CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

A disciplina de *ciência dos materiais* envolve investigação das correlações que existem entre as estruturas e propriedades de materiais. Em contraste, *engenharia de materiais* é, com base nestas correlações estrutura-propriedade, o projeto ou a engenharia da estrutura de um material para produzir um predeterminado conjunto de propriedades. Através de todo este texto nós damos atenção às correlações entre propriedades dos materiais e elementos estruturais.

"Estrutura" é neste ponto um termo nebuloso que merece alguma explicação. Brevemente, a estrutura de um material usualmente relaciona-se ao arranjo de seus componentes internos. Estrutura subatômica envolve elétrons dentro dos átomos individuais e interações com o seu núcleo. Num nível atômico, estrutura abrange a organização dos átomos ou moléculas entre si. O próximo reino estrutural maior, que contém grandes grupos de átomos que estão normalmente aglomerados entre si, é denominado "microscópico", significando aquilo que é submetido à observação direta usando algum tipo de microscópio. Finalmente, os elementos estruturais que podem ser visto com olho nu são denominados "macroscópicos".

A noção de "propriedade" merece elaboração. Enquanto usado em serviço, todos os materiais são expostos a estímulos externos que evocam algum tipo de resposta. Por exemplo, uma amostra submetida a forças irá experimentar deformação, ou uma superfície de metal polido refletirá luz. Propriedade é um traço (característica) de um material em termos do tipo e magnitude de resposta a um específico estímulo imposto. Geralmente, definições de propriedades são feitas independente da forma e tamanho do material.

Virtualmente todas as importantes propriedades de materiais sólidos podem ser grupadas em 6 diferentes categorias:

- (a) mecânica;
- (b) elétrica;
- (c) térmica;
- (d) magnética;
- (e) ótica, e
- (f) deteriorativa.

Para cada uma existe um tipo característico de estímulo capaz de provocar diferentes respostas. Propriedades mecânicas relacionam deformação a uma carga ou força aplicada; exemplos incluem módulo elástico e resistência mecânica.

Para propriedades elétricas, tais como condutividade elétrica e constante dielétrica, o estímulo é um campo elétrico.

O comportamento térmico de sólidos pode ser representado em termos de capacidade calorífica e condutividade térmica.

Propriedades magnéticas demonstram a resposta de um material à aplicação de um campo magnético.

Para propriedades óticas, o estímulo é eletromagnético ou radiação de luz, índice de refração e refletividade são representativas propriedades óticas.

Finalmente, características deteriorativas indicam a reatividade química de materiais.

Os capítulos que se seguem discutem propriedades que caem dentro de cada uma destas 6 classificações.

Por que nós estudamos materiais? Muitos dos cientistas aplicados ou engenheiros, sejam eles mecânicos, civis, químicos, ou elétricos, estarão uma vez ou outra expostos a um problema de projeto envolvendo materiais. Exemplos poderiam incluir uma engrenagem de transmissão, a superestrutura para um prédio, um componente para refinaria de óleo, ou um "chip" de microprocessador. Naturalmente, cientistas de materiais e engenheiros são especialistas que estão totalmente envolvidos na investigação e projeto de materiais.

Muitas vezes, um problema de materiais é um de seleção do material certo dentre muitos milhares que são disponíveis. Existem vários critérios nos quais a decisão final é normalmente baseada. Antes de mais nada, as condições em serviço devem ser caracterizadas, de vez que estas ditarão as propriedades requeridas do material. Somente em ocasiões raras um material possuirá uma combinação máxima ou ideal de propriedades. Assim pode ser necessário perder uma característica para ter uma outra. O exemplo clássico envolve resistência mecânica e ductilidade; normalmente, um material tendo uma alta resistência mecânica terá apenas uma limitada ductilidade. Em tais casos, um compromisso razoável entre duas ou mais propriedades pode ser necessária.

Uma segunda consideração de seleção é qualquer deterioração de propriedades de materiais que pode ocorrer durante operação em serviço. Por exemplo, significativas reduções em resistência mecânica podem resultar da exposição a temperaturas elevadas ou ambientes corrosivos.

Finalmente, provavelmente a consideração sobrepujante é aquela da economia: O que o produto acabado custará? Pode-se encontrar um material que tenha um conjunto ideal de propriedades mas seja proibitivamente caro. Aqui de novo, algum compromisso é inevitável. O custo de uma peça acabada inclui também qualquer despesa incorrida durante a fabricação para produzir a desejada forma.

Quanto maior for a familiaridade de um engenheiro ou cientista com as várias características e correlações estrutura-propriedade, bem como técnicas de processamento de materiais, tanto mais proficiente e confiável ele ou ela será para fazer escolhas judiciosas de materiais baseadas nestes critérios.

### 1.3 - CLASSIFICAÇÃO DE MATERIAIS

Materiais sólidos têm sido convenientemente agrupados em 3 classificações básicas:

- (a) metais;
- (b) cerâmicas, e
- (c) polímeros

Este esquema é baseado principalmente na constituição química e estrutura atômica, e muitos materiais caem num distinto grupamento ou num outro, embora existam alguns intermediários. Em adição, existem 2 outros grupos de importantes materiais de engenharia:

- (d) compósitos, e
- (e) semicondutores.

Compósitos consistem de combinações de 2 ou mais diferentes materiais, enquanto que semicondutores são utilizados por causa de suas desusuais características elétricas. Uma breve

explicação dos tipos de materiais e características representativas é oferecida no texto. Capítulos subsequentes exploram em algum detalhe os vários elementos estruturais e propriedades para cada um.

#### (a) METAIS

Materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos. Eles têm grande número de elétrons não localizados, isto é, estes elétrons não estão amarrados a particulares átomos. Muitas propriedades de metais são diretamente atribuíveis a estes elétrons. Metais são extremamente bons condutores de eletricidade e de calor e não são transparentes à luz visível: a superfície de um metal polido tem aparência lustrosa. Além disso, metais são bastante fortes, ainda deformáveis, que respondem pelo seu extensivo uso em aplicações estruturais.

#### (b) CERÂMICAS

Cerâmicas são compostos entre elementos metálicos e não-metálicos: eles são muito frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais que caem dentro desta classificação inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras mas muito frágeis.

#### (c) POLÍMEROS

Polímeros incluem os materiais familiares plástico e borracha. Muitos deles são compostos orgânicos que são quimicamente baseados em carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos; além disso, eles têm muito grandes estruturas moleculares. Estes materiais têm tipicamente baixas densidades e podem ser extremamente flexíveis.

#### (d) COMPÓSITOS

Têm sido engenheirados um número de materiais compósitos que consistem mais do que um tipo de material. Fiberglass é um exemplo familiar, no qual fibras de vidro são embutidas dentro de um material polimérico. Um compósito é projetado para exibir uma combinação das melhores características de cada um dos materiais componentes. "Fiberglass" adquire resistência mecânica das fibras de vidro e flexibilidade do polímero. Muitos dos recentes desenvolvimentos de material têm envolvido materiais compósitos.

#### (e) SEMICONDUTORES

Semicondutores têm propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. Além disso, as características elétricas destes materiais são extremamente sensíveis à presença de diminutas concentrações de átomos impurezas, cujas concentrações podem ser controladas ao longo de muito pequenas regiões espaciais. Os semicondutores tornou possível o advento do circuito integrado que revolucionou totalmente a eletrônica e as indústrias de

computadores (sem mencionar as nossas vidas) ao longo das 2 décadas passadas.

#### 1.4 - NECESSIDADES DE MATERIAIS MODERNOS

A despeito do tremendo progresso que tem sido feito no entendimento e desenvolvimento de materiais dentro dos poucos anos passados, remanescem desafios tecnológicos requerindo materiais mesmo mais sofisticados e especializados. Algum comentário é apropriado nesta consideração para completar a perspectiva de materiais.

Energia é um interesse corrente. Existe uma reconhecida necessidade para encontrar novas e econômicas fontes de energia e, em adição, usar as fontes atuais mais eficientemente. Materiais desempenharão sem dúvida um papel significativo nestes desenvolvimentos. Por exemplo, a conversão direta de energia solar em energia elétrica tem sido demonstrada. Células solares empregam materiais bastante complexos e caros. Para assegurar uma tecnologia viável, materiais que são altamente eficientes neste processo de conversão ainda menos custosos devem ser desenvolvidos.

Energia nuclear mantém alguma promessa, mas as soluções para muitos problemas que remanecem irá necessariamente envolver materiais, desde combustíveis até estruturas de recipientes para instalações para guarda de resíduos radioativos.

Além disto, qualidade ambiental depende da nossa capacidade para controlar a poluição do ar e da água. Técnicas de controle da poluição empregam vários materiais. Em adição, os métodos de processamento e refino de materiais têm que ser melhorados de maneira que eles produzam menor degradação ambiental, isto é, menor poluição e menos despojo da paisagem a partir da mineração de matérias primas.

Significativas quantidades de energia são envolvidas no transporte. Redução de peso dos veículos transportadores (automóveis, aeronaves, trens, etc.), bem como o aumento das temperaturas de operação dos motores, melhorarão eficiência de combustível. Novos materiais estruturais de alta resistência e baixa densidade remanescem para serem desenvolvidos, bem como materiais que têm maiores capacidades de temperatura, para uso em componentes de motores.

Muitos materiais que nós usamos são derivados de recursos que não são renováveis, isto é, não capazes de serem regenerados. Estes incluem polímeros, para os quais a matéria prima principal é o óleo, e alguns metais. Estes recursos não renováveis estão se tornando gradualmente esgotados, o que implica na necessidade descobrir reservas adicionais ou o desenvolvimento de novos materiais tendo propriedades comparáveis e impacto ambiental menos adverso. Esta última alternativa é um grande desafio para os cientistas de materiais e engenheiros de materiais.

## 2. ESTRUTURA ATÔMICA E LIGAÇÃO INTERATÔMICA

### 2.1 - INTRODUÇÃO

Algumas das importantes propriedades de materiais sólidos dependem dos arranjos geométricos dos átomos, e também das interações que existem entre os átomos ou moléculas constituintes. Este Capítulo, por meio de preparação para subseqüentes discussões, considera vários conceitos fundamentais e importantes, isto é:

- (a) estrutura,
- (b) configurações eletrônicas em átomos e na tabela periódica, e
- (c) os vários tipos de ligações interatômicas primárias e secundárias que mantêm juntos os átomos que compõem um sólido.

Estes tópicos são revistos brevemente, sob a suposição de que um pouco do material é familiar ao leitor.

## ESTRUTURA ATÔMICA

### 2.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Cada átomo consiste de um núcleo muito pequeno composto de prótons e nêutrons, que são circundados por elétrons em movimento. Tanto elétrons quanto prótons são eletricamente carregados, a magnitude da carga sendo  $1,60 \times 10^{-19} \text{C}$ , que é negativa em sinal para elétrons e positiva para prótons; nêutrons são eletricamente neutros. As massas destas partículas subatômicas são infinitesimalmente pequenas; prótons e nêutrons têm aproximadamente a mesma massa,  $1,67 \times 10^{-27} \text{kg}$ , que é significativamente maior do que aquela de um elétron,  $9,11 \times 10^{-31} \text{kg}$ .

Cada elemento químico é caracterizado pelo número de prótons no núcleo, ou o **número atômico** ( $Z$ ). Para um átomo eletricamente neutro ou completo, o número atômico também é igual ao número de elétrons. Este número atômico varia em unidades inteiras desde 1 para o hidrogênio até 94 para o plutônio, o de número atômico mais alto dentre os elementos que ocorrem na natureza (naturalmente).

A *massa atômica* ( $A$ ) de um átomo específico pode ser expressa como a soma das massas dos prótons e dos nêutrons. Embora o número de prótons é o mesmo para todos os átomos de um dado elemento, o número de nêutrons ( $N$ ) pode ser variável. Assim, átomos de alguns elementos têm 2 ou mais diferentes massas atômicas, sendo eles denominados **isótopos**. O **peso atômico** corresponde à média pesada das massas atômicas de isótopos que ocorrem naturalmente.

A **unidade de massa atômica** (**u.m.a.**, ou **amu** em inglês) pode ser usada para cálculos de peso atômico. Foi estabelecida uma escala na qual 1 u.m.a. é definida como 1/12 da massa atômica do isótopo mais comum do carbono, carbono 12 (isto é,  $^{12}\text{C}$ ) ( $A = 12,00000$ ). Dentro deste esquema, as massas de prótons e nêutrons são ligeiramente maiores do que a unidade, e

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

O peso atômico de um elemento ou peso molecular de um composto pode ser especificado com base

em u.m.a. por átomo (ou molécula) ou em massa por mol de material. Num **mol** de uma substância existem  $6,023 \times 10^{23}$  (número de Avogadro) átomos ou moléculas. Estes dois esquemas de peso atômico estão relacionados entre si através da seguinte equação:

$$1 \text{ u.m.a./átomo (ou molécula)} = 1 \text{ g/mol}$$

Por exemplo, o peso atômico do ferro é 55,85 u.m.a./átomo, ou 55,85g/mol. Algumas vezes o uso de u.m.a. por átomo ou molécula é conveniente; em outras ocasiões g (ou kg)/mol é preferido; este último é usado neste livro.

## 2.3 - ELÉTRONS EM ÁTOMOS

### Modelo Atômico de Bohr

Durante a última parte do século dezenove verificou-se que muitos fenômenos envolvendo elétrons em sólidos poderiam ser explicados em termos de mecânica clássica. O que aconteceu foi o estabelecimento de um conjunto de princípios e leis que governam sistemas de entidades atômicas e subatômicas, que ficaram conhecidos como **mecânica quântica**. Um entendimento do comportamento de elétrons em átomos e sólidos cristalinos necessariamente envolve a discussão de conceitos de mecânica quântica. Entretanto, uma exploração detalhada destes princípios está além do escopo deste livro, e apenas um tratamento muito superficial e simplificado é dado.

Um dos primeiros frutos da mecânica quântica foi o simplificado **modelo atômico de Bohr**, no qual elétrons são supostos revolver ao redor do núcleo do átomo em orbitais discretos, e a posição de qualquer particular elétron é mais ou menos bem definida em termos de seu orbital. Este modelo do átomo está representado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Representação esquemática do átomo de Bohr.

Um outro importante princípio de mecânica quântica estipula que as energias de elétrons são quantizadas; isto é, elétrons são permitidos ter apenas valores específicos de energia. Um elétron pode mudar de energia, mas ao fazer isto efetua um salto quântico quer a um outro permitido nível de energia mais alto (com absorção de energia) ou a um nível de energia mais baixo (com emissão de energia). Às vezes é conveniente pensar que estes níveis permitidos de energias de elétrons como estando associado com *níveis de energia* ou *estados de energia*. Estes estados não variam continuamente com energia, isto é, estados adjacentes são separados por energias finitas. Por exemplo, permitidos estados para o átomo de hidrogênio de Bohr estão representados na Figura 2.2a. Estas energias são tomadas como sendo negativas, enquanto que a referência zero é o elétron não ligado ou o elétron livre. Naturalmente, o elétron livre associado com o átomo de hidrogênio preencherá apenas um destes estados.

Figura 2.2 - (a) Os 3 primeiros estados de energia de elétron para o átomo de hidrogênio de Bohr. (b) Estados de energia de elétron para as 3 primeiras cascas do átomo de hidrogênio mecânico-ondulatório. (Adaptado a partir de W.G. Moffatt, G.W.Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.I, *Structure*, p. 10, Copyright , 1964 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Assim o modelo de Bohr representa uma primeira tentativa para descrever elétrons em átomos, em termos tanto da posição (orbitais dos elétrons) quanto da energia (níveis de energia quantizados).

### Modelo Atômico Mecânico-Ondulatório

Verificou-se eventualmente que o modelo atômico de Bohr tinha algumas limitações significativas por causa de sua incapacidade de explicar vários fenômenos envolvendo elétrons. A resolução destas deficiências foi encontrada com o desenvolvimento do que se tornou conhecido como a mecânica ondulatória (uma subdivisão da mecânica quântica), e um mais adequado modelo do átomo. No **modelo mecânico-ondulatório**, considera-se que um elétron exibe características tanto de onda quanto de partícula, e o movimento de um elétron é descrito por matemática que governa o movimento de onda.

Uma importante consequência da mecânica de onda é que elétrons não são mais tratados como partículas se movendo em orbitais discretos; em vez disso, considera-se posição como decorrente da probabilidade de um elétron estar em várias localidades ao redor do núcleo. Em outras palavras, posição é descrita por uma distribuição de probabilidade ou nuvem de elétron. A Figura 2.3 compara entre si os modelos de Bohr e de mecânica-ondulatória para o átomo de hidrogênio. Ambos estes modelos são usados ao longo de todo o curso neste livro; a escolha depende de qual dos 2 modelos torna a explicação mais simples.

Figura 2.3 - Comparação dos modelos atômicos de (a) Bohr e (b) mecânico-ondulatório em termos de distribuição de elétron. (Adaptado de Z.D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3a. Edição, p.4, Copyright 1987 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

### Números Quânticos

Usando a mecânica ondulatória, todo elétron num átomo é caracterizado por 4 parâmetro, denominados **números quânticos**. O tamanho, forma e orientação espacial da densidade de probabilidade de um elétron são especificados por 3 números quânticos. Além disso, os níveis de energia de Bohr se separa em subcamadas de elétrons, e números quânticos ditam o número de estados dentro de cada subcamada. Camadas são especificadas por um *número quântico principal*  $n$ , que pode tomar valores inteiros começando com a unidade; algumas vezes estas 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. Dever-se-ia também notar que este número quântico, e somente ele, está também associado com o modelo de Bohr.

Tabela 2.1 - O número de Estados de Elétrons Disponíveis em Algumas das Camadas e Subcamadas de Elétrons.

O segundo número quântico,  $l$ , significa subcamada, que é denotada por uma letra minúscula - um  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ou  $f$ . Em adição, o número de camadas para os vários valores de  $n$  estão representados na Tabela 2.1. O número de estados de energia para cada subcamada é determinado pelo número quântico,  $m_l$ . Para uma subcamada  $s$  existe um único estado de energia, enquanto que para subcamadas  $p$ ,  $d$ , e  $f$ , existem 3, 5 e 7 estados, respectivamente (Tabela 2.1). Na ausência de um campo magnético externo, os estados dentro de cada subcamada são idênticos. Entretanto, quando um campo magnético é aplicado estes estados de subcamadas se dividem, cada estado assumindo uma energia ligeiramente diferente.

Associado a cada elétron se encontra um *momento de spin*, que deve estar orientado ou para cima ou para baixo. Relacionado a este momento de spin encontra-se o quarto número quântico,  $m_s$ , para o qual são possíveis 2 valores ( $+1/2$  e  $-1/2$ ), um para cada uma das orientações de spin.

Assim o modelo de Bohr foi refinado mais uma vez pela mecânica ondulatória, na qual a introdução de 3 novos números quânticos dá origem a subcamadas eletrônicas dentro de cada camada. Uma comparação entre estes dois modelos com base nisto é ilustrada nas Figuras 2.2a e 2.2b, para o átomo de hidrogênio.

Um diagrama completo de nível de energia para as várias camadas e subcamadas usando o modelo de mecânica ondulatória é mostrado na Figura 2.4. Vale a pena notar várias características do diagrama. Primeiro, quanto menor for o número quântico principal, tanto menor o nível de energia; por exemplo, a energia de um estado  $1s$  é menor do que aquela de um estado  $2s$ , que por sua vez é menor do que aquela de um estado  $3s$ . Segundo, dentro de cada camada a energia de uma subcamada cresce com o valor do número quântico  $l$ . Por exemplo, a energia de um estado  $3d$  é maior do que aquela de um estado  $3p$ , que é maior do que aquela de um estado  $3s$ . Finalmente, pode haver superposição em energia de um estado numa camada com estados numa camada adjacente, que é especialmente verdadeiro de estados  $d$  e  $f$ ; por exemplo, a energia de um estado  $3d$  é maior do que aquela para um estado  $4s$ .

Figura 2.4 - Representação esquemática das energias relativas dos elétrons para as várias camadas e subcamadas (fonte: K.M.Ralls, T.H.Courtney, e J. Wulff, Introduction to Materials Science and Engineering, p. 22 Copyright 1976 by John Wiley & Sons, New York, Reprinted by permission of John Wiley & Sons).

### Configurações Eletrônicas

A discussão precedentes tratou principalmente dos **estados eletrônicos** - valores de energia que são permitidos aos elétrons. Para determinar a maneira na qual estes estados são preenchidos com elétrons, nós usamos o **princípio de exclusão de Pauli**, um outro conceito mecânico-quântico. Este princípio estipula que cada estado eletrônico pode manter não mais do que 2 elétrons, que devem ter spins opostos. Assim, as subcamadas  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  podem acomodar cada uma, respectivamente, um total de 2, 6, 10 e 14 elétrons; Tabela 2.1 sumaria um número máximo de elétrons que podem ocupar cada uma das primeiras 4 camadas.

Tabela 2.1 - O número de estados eletrônicos disponíveis em algumas das Camadas e Subcamadas Eletrônicas.



Naturalmente, nem todos os estados possíveis num átomo são preenchidos com elétrons. Para muitos átomos, os elétrons preenchem os mais baixos possíveis estados de energia nas camadas e subcamadas eletrônicas, 2 elétrons (tendo spins opostos) por estado. A estrutura de energia para um átomo de sódio é representada esquematicamente na Figura 2.5. Quando todos os elétrons ocupam as energias mais baixas possíveis de acordo com as precedentes restrições, diz-se que um átomo está no **estado do chão**. Entretanto, transições de elétrons para estados de energia superiores são possíveis, como discutido nos Capítulos 19 e 22. A **configuração eletrônica** ou estrutura de um átomo representa a maneira na qual estes estados são ocupados. Na notação convencional o número de elétrons em cada subcamada é indicado por um superscrito após a designação camada-subcamada. Por exemplo, as configurações eletrônicas para hidrogênio, hélio e sódio são, respectivamente,  $1s^1$ ,  $1s^2$ , e  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Configurações eletrônicas para alguns dos elementos mais comuns estão listadas na Tabela 2.2; uma tabulação para todos os elementos está contido no Apêndice B.

Figura 2.5 - Representação esquemática dos estados de energia preenchidos para um átomo de sódio.

Tabela 2.2 - Uma Listagem das Configurações Eletrônicas para Alguns dos Elementos Comuns.

Neste ponto, comentários referentes a estas configurações eletrônicas são necessárias. Primeira, os **elétrons de valência** são aqueles que ocupam a camada preenchida mais externa. Estes elétrons são extremamente importantes; como será visto, eles participam na ligação entre os átomos para formar agregados atômicos e moleculares. Além disto, muitas das propriedades físicas e químicas de sólidos estão baseadas nestes elétrons de valência.

Em adição, alguns átomos têm o que é denominado "configurações eletrônicas estáveis"; isto é, os estados dentro da camada eletrônica mais externa ou de valência estão completamente preenchidos.

Normalmente isto corresponde à ocupação justamente dos estados  $s$  e  $p$  para a camada mais externa por um total de 8 elétrons, como num neônio, argônio e criptônio; uma exceção é o hélio, que contém apenas 2 elétrons  $1s$ . Estes elementos (Ne, Ar, Kr, e He) são gases inertes ou nobres, que são virtualmente não reativos quimicamente. Alguns átomos dos elementos que têm camadas de valência não preenchidas assumem configurações eletrônicas estáveis por ganho ou perda de elétrons para formar íons carregados, ou pelo compartilhamento de elétrons com outros átomos. Esta é a base para algumas reações químicas, e também para ligação atômica em sólidos, como explicado na Seção 2.6.

## 2.4 - A TABELA PERIÓDICA

Todos os elementos foram classificados de acordo com a configuração eletrônica na **tabela periódica** (Figura 2.6). Aqui, os elementos estão situados, com crescente número atômico, em 7 filas horizontais denominadas **períodos**. O arranjo é tal que todos os elementos que são dispostos

numa dada coluna ou **grupo** têm similares estruturas de elétrons de valência, do mesmo modo que similares propriedades químicas e físicas. Estas propriedades mudam gradualmente e sistematicamente, movendo-se horizontalmente através cada período.

Figura 2.6 - A tabela periódica dos elementos. Os números entre parêntesis são pesos atômicos dos isótopos mais estáveis ou comuns.

Os elementos posicionados no Grupo 0, o grupo da extrema direita, são gases inertes, que têm camadas eletrônicas preenchidas e configurações eletrônicas estáveis. Os elementos dos Grupos VIIA e VIA têm 1 e 2 elétrons a menos, respectivamente, para terem estruturas estáveis. Os elementos do Grupo VIIA (F, Cl, Br, I e At) são às vezes denominados halogêneos. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, etc.) são denominados como do Grupo IA e IIA, tendo, respectivamente, 1 e 2 elétrons a mais do que o necessário para estruturas estáveis. Os elementos dos 3 períodos longos, Grupos IIIB até IIB, são denominados metais de transição, que possuem estados eletrônicos parcialmente preenchidos e em alguns casos 1 ou 2 elétrons na próxima camada de energia mais alta. Grupos IIIA, IVA e VA (B, Si, Ge, As, etc.) exibem características que são intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais em virtude de suas estruturas de elétron de valência.

Como pode ser notado a partir da tabela periódica, muitos elementos realmente se incluem na classificação de metal. Estes são algumas vezes denominados elementos **eletropositivos**, indicando que eles são capazes de ceder seus poucos elétrons de valência para se tornarem íons positivamente carregados. Além disso, os elementos situados à direita da tabela são **eletronegativos**; isto é, eles prontamente aceitam elétrons para formar íons negativamente carregados, ou às vezes eles compartilham elétrons com outros átomos. A Figura 2.7 exhibe os valores de eletronegatividade que foram atribuídos aos vários elementos arranjados na tabela periódica. Como uma regra geral, a eletronegatividade aumenta ao se mover da esquerda para a direita e de base para o topo da tabela periódica.

Figura 2.7 - Os valores de eletronegatividade para os elementos. (Re-impresso a partir de Linus Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3a. edição. Copyright 1939 e 1940, Copyright da 3a. Edição, 1960, por Cornell University. Usado por permissão do publicante, Cornell University Press).

## LIGAÇÃO ATÔMICA EM SÓLIDOS

### 2.5 - FORÇAS DE LIGAÇÃO E ENERGIAS DE LIGAÇÃO

Um entendimento de muitas propriedades físicas de materiais é previsto através do conhecimento das forças interatômicas que ligam os átomos entre si. Talvez os princípios de ligação atômica sejam melhor ilustrados pela consideração da interação entre dois átomos isolados à medida que eles são colocados em estreita proximidade um do outro a partir de uma distância infinita de separação entre

os mesmos. Em grandes distâncias as interações são desprezíveis, mas à medida que os átomos se aproximam mutuamente, cada átomo exerce força sobre o outro. Estas forças são de 2 tipos, atrativa e repulsiva, e a magnitude de cada é uma função da distância interatômica de separação. A origem de uma força atrativa  $F_A$  depende do particular tipo de ligação que existe entre os 2 átomos. Sua magnitude varia com a distância, como representada esquematicamente na Figura 2.8(a). Ultimamente, as camadas eletrônicas externas dos 2 átomos começam a se superpor e uma força repulsiva forte  $F_R$  entra em ação. A força líquida  $F_N$  entre os 2 átomos é justo a soma das componentes tanto atrativa quanto repulsiva; isto é,

$$F_N = F_A + F_R \quad (2.2)$$

que é também uma função da separação interatômica como também graficada na Figura 2.8(a).

Figura 2.8 (a) A dependência das forças repulsiva, atrativa e líquida como uma função de separação interatômica para 2 átomos isolados. (b) A dependência das energias potenciais repulsiva, atrativa e líquida como uma função de separação interatômica para 2 átomos isolados.

Quando  $F_A$  e  $F_R$  se compensam, ou se tornam iguais, não existe nenhuma força líquida; isto é,

$$F_A + F_R = 0 \quad (2.3)$$

Então existe um estado de equilíbrio. Os centros dos 2 átomos permanecerão separados por um espaçamento de equilíbrio  $r_o$ , como indicado na Figura 2.8(a). Para muitos átomos  $r_o$  é aproximadamente 0,3 nm (3Å). Uma vez nesta posição, os 2 átomos reagirão com ação oposta a qualquer tentativa de separá-los (reação com uma força atrativa) ou de aproximá-los (reação com uma força repulsiva).

Às vezes é mais conveniente trabalhar com as energias potenciais entre 2 átomos em vez de forças. Matematicamente, a energia ( $E$ ) e a força ( $F$ ) estão relacionadas como

$$E = \int F dr \quad (2.4)$$

Ou, para sistemas atômicos,

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr \quad (2.5)$$

$$= \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \quad (2.6)$$

$$= E_A + E_R \quad (2.7)$$

onde  $E_N$ ,  $E_A$  e  $E_R$  são ,respectivamente, as energias líquida, atrativa e repulsiva para 2 átomos isolados e adjacentes.

Figura 2.8(b) grafica as energias potenciais atrativa, repulsiva e líquida como uma função da separação interatômica para 2 átomos. A curva líquida, que é de novo a soma das duas outras, tem uma calha (ou poço) de energia potencial ao redor do seu mínimo. Aqui, o mesmo espaçamento de equilíbrio,  $r_o$ , corresponde à distância de separação no ponto de mínimo da curva de energia

potencial. A **energia de ligação** para estes 2 átomos,  $E_o$ , corresponde à energia neste ponto de mínimo (também mostrado na Figura 2.8(b)); ela representa a energia que seria requerida para separar estes 2 átomos até uma distância infinita de separação.

Embora o tratamento precedente tenha tratado com uma situação ideal envolvendo apenas 2 átomos, existe uma condição similar ainda mais complexa para materiais sólidos porque interações de força e de energia entre muitos átomos devem ser consideradas. Não obstante, uma energia de ligação, análoga a  $E_o$  acima, pode ser associada a cada átomo. A magnitude desta energia de ligação e a forma da curva de energia versus separação interatômica varia de material a material, ambas as variáveis dependendo do tipo de ligação atômica. Substâncias sólidas são formadas para grandes energias de ligação, enquanto que para pequenas energias o estado gasoso é favorecido; líquidos prevalecem quando as energias são de magnitude intermediária. Em geral, para materiais sólidos, temperatura de fusão bem como propriedades coesivas refletem a magnitude da energia de ligação.

Três diferentes tipos de ligação primária ou química são encontrados em sólidos - iônica, covalente e metálica. Para cada tipo, a ligação necessariamente envolve os elétrons de valência; além disso, a natureza da ligação depende das estruturas de separação dos átomos constituintes. Em geral, cada um destes tipos de ligação surge a partir da tendência dos átomos de assumir estruturas eletrônicas estáveis, tais como aquelas dos gases inertes, pelo preenchimento completo da camada eletrônica mais externa.

Energias e forças físicas ou secundárias são também encontradas em muitos materiais sólidos; elas são mais fracas do que as primárias, mas não obstante influenciam as propriedades físicas de alguns materiais. As seções que seguem explicam os vários tipos de ligações interatômicas primárias e secundárias.

## 2.6 - LIGAÇÕES INTERATÔMICAS PRIMÁRIAS

### Ligação Iônica

Talvez **ligação iônica** seja a mais fácil para descrever e visualizar. Ela é sempre encontrada em compostos que são constituídos de elementos tanto metálicos quanto não-metálicos, elementos que estão situados nas extremidades horizontais da tabela periódica. Átomos de um elemento metálico facilmente cedem seus elétrons de valência aos átomos não metálicos. No processo todos os átomos adquirem configurações estáveis ou de gás inerte e, em adição, uma carga elétrica; isto é, eles se tornam íons. Cloreto de sódio (NaCl) é um material iônico clássico. Um átomo de sódio pode assumir o elétron de neon (e uma carga positiva simples) por uma transferência de um seu elétron de valência 3s a um átomo de cloro. Após uma tal transferência, o íon cloreto tem uma carga negativa líquida e uma configuração eletrônica idêntica daquela do argônio. No cloreto de sódio, todo sódio e cloro existem como íons. Este tipo de ligação é ilustrado esquematicamente na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Representação esquemática da ligação iônica em cloreto de sódio (NaCl).

As forças de ligação atrativa são coulômbicas; isto é, íons positivos e negativos, em virtude de suas cargas elétricas, se atraem mutuamente. Para 2 íons isolados, a energia atrativa  $E_A$  é uma

função da distância interatômica de acordo a relação \*

$$E_A = - A/r \quad (2.8)$$

\* A constante  $A$  na Equação 2.8 é igual a  $(1/4\pi\epsilon_0)(Z_1 e)(Z_2 e)$  onde  $\epsilon_0$  é a permissividade de um vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ),  $Z_1$  e  $Z_2$  são as valências dos 2 tipos de íons, e  $e$  é a carga eletrônica ( $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ ).

Uma equação análoga para a energia repulsiva é

$$E_R = B/r^n \quad (2.9)$$

Nestas expressões,  $A$ ,  $B$  e  $n$  são constantes cujos valores dependem do particular sistema iônico. O valor de  $n$  é aproximadamente 8.

Ligação iônica é denominada não-direcional, isto é, a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor de um íon. Segue-se que para materiais iônicos serem estáveis, todos os íons positivos devem ter como seus vizinhos mais próximos íons negativamente carregados num esquema tridimensional, e vice-versa. A ligação predominante em materiais cerâmicos é iônica. Alguns dos arranjos iônicos para estes materiais são discutidos no Capítulo 13.

Energias de ligação, que geralmente variam na faixa de 600 a 1500 kJ/mol (3 a 8 eV/átomo), são relativamente grandes, como refletidas em altas temperaturas de fusão \*\*. Tabela 2.3 contém energias de ligação e pontos de fusão para vários materiais iônicos. Materiais iônicos são caracteristicamente duros e frágeis e, além disso, isolantes eletricamente e termicamente. Como discutido em capítulos subsequentes, estas propriedades são uma consequência direta das configurações eletrônicas e/ou da natureza da ligação iônica.

\*\* Algumas vezes energias de ligação são expressas por átomo ou por íon. Sob estas circunstâncias o elétron-volt (eV) é uma unidade de energia convenientemente pequena. Ela é, por definição, a energia conferida a um elétron à medida que ele cai através de um potencial elétrico de 1 volt. O equivalente em joule do elétron-volt é o seguinte:  $1,602 \times 10^{-19} \text{J} = 1 \text{ eV}$ .

Tabela 2.3 - Energias de Ligação e Temperaturas de Fusão de Várias Substâncias.

## Ligação Covalente

Na ligação covalente configurações eletrônicas estáveis são assumidas pelo compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Dois átomos que são covalentemente ligados contribuirão com pelo menos 1 elétron para a ligação e elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos. Ligação covalente é esquematicamente ilustrada na Figura 2.10 para uma molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ). O átomo de carbono tem 4 elétrons de valência, enquanto que cada um dos 4 átomos de hidrogênio possui um único elétron de valência. Cada átomo de

hidrogênio pode adquirir uma configuração eletrônica do hélio (2 elétrons de valência  $1s$ ) quando os átomos de carbono compartilham com ele 1 elétron. O carbono agora tem 4 elétrons compartilhados adicionais, 1 de cada átomo de hidrogênio, para um total de 8 elétrons de valência e estrutura eletrônica do neon. A ligação covalente é direcional; isto é, é entre átomos específicos e pode existir apenas na direção entre um átomo e um outro que participa no compartilhamento eletrônico.

Figura 2.10 - Representação esquemática da ligação covalente numa molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).

Muitas moléculas elementares não-metálicas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ , etc..) bem como moléculas contendo átomos dissimilares, tais como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ , são covalentemente ligadas. Além disso, este tipo de ligação é encontrado em sólidos elementares tais como diamante (carbono), silício e germânio e outros compostos sólidos constituídos de elementos que estão localizados no lado direito da tabela periódica, tais como arsenieto de gálio ( $\text{GaAs}$ ), antimonieto de índio ( $\text{InSb}$ ), e carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ).

O número de ligações covalentes que são possíveis para um particular átomo é determinado pelo número de elétrons de valência. Para  $N'$  elétrons de valência, um átomo pode se ligar covalentemente com no máximo  $8 - N'$  outros átomos. Por exemplo,  $N' = 7$  para o cloro, e  $8 - N' = 1$ , o que significa que 1 átomo de Cl pode ser ligar apenas com 1 outro átomo, como em  $\text{Cl}_2$ . Similarmente, para o carbono,  $N' = 4$ , e cada átomo de carbono tem  $8 - 4$ , ou 4, elétrons para compartilhar. Diamante é simplesmente a estrutura de interconexão tridimensional onde cada átomo de carbono se liga covalentemente com outros 4 átomos de carbono. Este arranjo está representado na figura 13.5.

Ligações covalentes pode ser muito fortes, como no diamante, que é muito duro e tem uma muito alta temperatura de fusão,  $> 3550^\circ\text{C}$  ( $6400^\circ\text{F}$ ), ou elas podem ser muito fracas, como no bismuto, que se funde a  $270^\circ\text{C}$  ( $518^\circ\text{F}$ ). Energias de ligação e temperaturas de fusão para uns poucos materiais covalentemente ligados estão apresentados na Tabela 2.3. Materiais poliméricos tipificam esta ligação, a estrutura molecular básica sendo um longa cadeia de átomos de carbono que estão covalentemente ligados entre si com 2 de suas 4 ligações disponíveis por átomo. As 2 remanescentes ligações normalmente são compartilhadas com outros átomos, que estão também covalentemente ligados. Estruturas moleculares poliméricas são discutidas em detalhe no Capítulo 15.

Figura 13.5 - Uma célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante.

É possível ter ligações interatômicas que são parcialmente iônicas e parcialmente covalente, e, de fato, muito poucos compostos exibem ligação iônica pura ou ligação covalente pura. Para um composto, o grau de cada tipo de ligação depende das posições relativas dos átomos constituintes na tabela periódica (Figura 2.6). Quanto maior a separação (tanto horizontalmente - relativo ao Grupo IVA - quanto verticalmente) a partir do canto esquerdo inferior para o canto direito superior, tanto mais iônica é a ligação; ou, quanto mais próximos estiverem os átomos entre si, tanto maior será o grau de covalência.

## Ligação Metálica

**Ligação metálica**, o tipo final de ligação primária, é encontrada em metais e suas ligas. Existe proposto um modelo relativamente simples que muito de perto se aproxima do esquema de ligação. Materiais metálicos têm 1, 2 ou, no máximo, 3 elétrons de valência. Com este modelo, estes elétrons de valência não se encontram ligados a qualquer particular átomo no sólido e são mais ou menos livres para se moverem ao longo de todo o metal. Eles podem ser pensados como pertencendo ao metal como um todo, ou formando um "mar de elétrons" ou uma "núvem de elétrons". Os remanescentes elétrons não valentes e os núcleos atômicos foram o que é chamado de *núcleos iônicos*, que possuem uma carga positiva líquida, igual em magnitude à carga total de elétrons de valência por átomo. A Figura 2.11 é uma ilustração esquemática da ligação metálica. Os elétrons livres protegem os núcleos de íons positivamente carregados contra forças eletrostáticas mutuamente repulsivas, que doutra forma poderiam exercer uns aos outros; conseqüentemente a ligação metálica é não-direcional em caráter. Em adição, estes elétrons livres agem com uma "cola" para manter os núcleos iônicos juntos. Energias de ligação e temperaturas de fusão para vários metais estão listadas na Tabela 2.3. A ligação pode ser fraca ou forte; energias de ligação variam desde 68 kJ/mol (0,7 eV/átomo) para o mercúrio até 850 kJ/mol (8,8 eV/átomo) para o tungstênio. As suas respectivas temperaturas de fusão são -39°C e 3410°C (-38°F e 6170°F).

Figura 2.11 - Representação esquemática da ligação metálica.

Este tipo de ligação é encontrado para os elementos dos Grupos IA e IIA na tabela periódica e, de fato, para todos os metais elementares. Estes materiais são bons condutores tanto de eletricidade quanto de calor, como uma consequência dos elétrons de valência livres.

## 2.7 - LIGAÇÃO SECUNDÁRIA OU LIGAÇÃO DE VAN DER WAALS

Ligações secundárias, de van der Waals ou físicas são fracas em comparação com as ligações primárias ou químicas; energias de ligação estão tipicamente na ordem de apenas 10 kJ/mol (0,1 eV/átomo). Ligação secundária existe entre virtualmente todos os átomos ou moléculas, mas sua presença pode ser obscurecida se qualquer dos 3 tipos de ligação primária estiver presente. Ligação secundária é evidenciada para os gases inertes, que possuem estruturas eletrônicas estáveis, e, em adição, entre moléculas em estruturas moleculares que são covalentemente ligadas.

Forças de ligação secundárias surgem dos **dipolos** atômicos ou moleculares. Em essência, um dipolo elétrico existe sempre que exista alguma separação das porções positiva e negativa de um átomo ou molécula. A ligação resulta da atração coulômbica entre o terminal positivo de um dipolo e a região negativa de um outro dipolo adjacente, como indicado na Figura 2.12. Interações de dipolo ocorrem entre dipolos induzidos, entre dipolos induzidos e moléculas polares (que possuem dipolos permanentes), e entre moléculas polares. Verifica-se que **ligação de hidrogênio**, uma classe especial de ligação secundária, existe entre algumas moléculas que tem hidrogênio como um dos constituintes. Estes mecanismos de ligação agora discutidos brevemente.

Figura 2.12 - Ilustração esquemática de ligação de van der Waals entre dois dipolos.

### Ligações de Dipolo Induzido Flutuante

Um dipolo pode ser criado ou induzido num átomo ou molécula que é normalmente simétrica eletricamente; isto é, a distribuição espacial global dos elétrons é simétrica em relação ao núcleo positivamente carregado, como mostrado na Figura 2.13a. Todos os átomos estão experimentando movimento vibracional constante, que pode causar distorções instantâneas ou de curta duração desta simetria elétrica para alguns dos átomos ou moléculas, e a criação de pequenos dipolos elétricos, como representado na Figura 2.13b. Um destes dipolos pode por sua vez produzir um deslocamento da distribuição de elétron de uma molécula ou átomo adjacente, induzindo este último a também se tornar um dipolo que é então fracamente atraído ou ligado primeiro; este é um tipo de ligação de van der Waals. Estas forças atrativas podem existir entre grande número de átomos ou moléculas, cujas forças são temporárias e flutua com o tempo.

Figura 2.13 - Representações esquemáticas de (a) um átomo eletricamente simétrico e (b) um dipolo atômico induzido.

A liquefação e, em alguns casos, a solidificação dos gases inertes e outras moléculas eletricamente neutras e simétricas tais como  $H_2$  e  $Cl_2$  acontecem por causa deste tipo de ligação. Temperaturas de fusão e de ebulição são extremamente baixas em materiais para os quais predominam dipolos de ligação induzidos; de todas as possíveis ligações intermoleculares, estas são as mais fracas. Energias de ligação e temperaturas de fusão para argônio e cloro estão também tabeladas na Tabela 2.3.

### Ligações de Dipolo Induzido por Molécula Polar

Momentos de dipolo permanentes existem em algumas moléculas em virtude de um arranjo assimétrico de regiões carregadas positivamente ou negativamente; tais moléculas são denominadas **moléculares polares**. A Figura 2.14 é uma representação esquemática de uma molécula de cloreto de hidrogênio; um momento de dipolo permanente surge a partir de cargas positivas e negativas líquidas que estão respectivamente associadas com as extremidades do hidrogênio e do cloro da molécula de HCl.

Figura 2.14 - Representação esquemática de uma molécula polar de cloreto de hidrogênio (HCl).

Moléculas polares podem também induzir dipolos em moléculas não-polares adjacentes, e uma ligação se formará como um resultado forças atrativas entre as duas moléculas. Além disso, a magnitude desta ligação será maior do que aquela para dipolos induzidos flutuantes.



## Ligações de Dipolo Permanentes

Forças de van der Waals existirão entre moléculas polares adjacentes. As energias de ligação associadas são significativamente maiores do que para ligações envolvendo dipolos induzidos.

O tipo de ligação secundária mais forte, a ligação de hidrogênio, é um caso especial de ligação por molécula polar. Ele ocorre entre moléculas nas quais hidrogênio é covalentemente ligado ao fluor (como em HF), oxigênio (como em  $\text{H}_2\text{O}$ ), e nitrogênio (como em  $\text{NH}_3$ ). Para cada ligação H-F, H-O, ou H-N, o elétron único do hidrogênio é compartilhado com o outro átomo. Assim a extremidade de hidrogênio da ligação é essencialmente um próton nu positivamente carregado, que não se encontra envolto por quaisquer elétrons. Esta extremidade altamente carregada positivamente de uma molécula é capaz de uma força atrativa forte com a extremidade negativa de uma molécula adjacente, como demonstrado na Figura 2.15 para HF. Em essência, este próton solitário forma uma ponte entre 2 átomos negativamente carregados. A magnitude da ligação de hidrogênio é geralmente maior do que aquela para outros tipos de ligações secundárias e pode ser tão alta quanto 51 kJ/mol (0,52 eV/molécula) como mostrado na Tabela 2.3. Temperaturas de fusão e de ebulição para fluoreto de hidrogênio e água são anormalmente altos à luz de seus pesos moleculares baixos, como uma consequência da ligação de hidrogênio.

Figura 2.15 - Representação esquemática de ligação de hidrogênio em fluoreto de hidrogênio (HF)

## 2.8 - MOLÉCULAS

Na conclusão deste capítulo, tomemos um momento para discutir o conceito de uma molécula em termos de materiais sólidos. Uma molécula pode ser definida como um grupo de átomos que estão ligados entre si por fortes ligações primárias. Dentro deste contexto, todo o conjunto das amostras sólidas ligadas ionicamente ou metalicamente pode ser considerado como uma molécula simples. Entretanto, isto não é o caso pra muitas substâncias nas quais ligações covalentes predominam; estas incluem moléculas elementares ( $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.), bem como uma hoste de compostos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ , etc.). Nos estados condensados líquido e sólido, ligações entre moléculas são ligações secundárias fracas. Consequentemente, materiais moleculares têm relativamente baixas temperaturas de fusão e de ebulição. Muitos daqueles que têm moléculas pequenas constituídas de uns poucos átomos são gases em temperaturas e pressões ordinárias ou ambientes. Por outro lado, muitos dos modernos polímeros, sendo materiais moleculares compostos por moléculas extremamente grandes, existem como sólidos; algumas de suas propriedades são fortemente dependentes da presença das ligações secundárias de van der Waals ou de hidrogênio.

## SUMÁRIO

Este capítulo começou com uma visão global dos fundamentos de estrutura atômica, apresentando os modelos de Bohr e da mecânica ondulatória de elétrons em átomos. Enquanto o modelo de Bohr supõe que os elétrons são partículas orbitando ao redor do núcleo em trajetórias discretas, na mecânica ondulatória nós os consideramos como de natureza ondulatória e tratamos a posição de

elétrons em termos de uma distribuição de probabilidade.

Estados de energia de elétrons são especificados em termos de números quânticos que dão origem a camadas e subcamadas eletrônicas. A configuração de elétron de um átomo corresponde à maneira na qual estas camadas e subcamadas são preenchidas com elétrons de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. A tabela periódica dos elementos é gerada pelo arranjo dos vários elementos de acordo com a configuração do elétron de valência.

Ligação atômica em sólidos podem ser consideradas em termos de forças e energias atrativa e repulsiva. Os 3 tipos de ligações principais (primárias) em sólidos são iônico, covalente e metálico. Para ligações iônicas, íons eletricamente carregados são formados pela transferência de elétrons de valência a partir de um tipo de átomo para um outro; forças são coulômbicas. Existe um compartilhamento de elétrons de valência entre átomos adjacentes quando a ligação é covalente. Com ligação metálica, os elétrons de valência formam um "mar de elétrons" que é uniformemente disperso ao redor dos núcleos de íons de metal e age como que formando uma cola para eles.

Tanto as ligações de van der Waals quanto as ligações de hidrogênio são denominadas secundárias, sendo fracas em comparação com as ligações primárias. Elas resultam das forças atrativas entre dipolos elétricos, dos quais existem 2 tipos - induzido e permanente. Para a ligação de hidrogênio, moléculas altamente polares se formam quando hidrogênio se liga covalentemente a um elemento não metálico como flúor.

### 3. A ESTRUTURA DE SÓLIDOS CRISTALINOS

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

O Capítulo 2 dedicou-se principalmente aos vários tipos de ligação atômica, que são determinadas pela estrutura eletrônica dos átomos individuais. A presente discussão é devotada ao seguinte nível da estrutura dos materiais, especificamente, a alguns dos arranjos que podem ser adotados pelos átomos no estado sólido. Dentro deste horizonte, conceitos de cristalinidade e não-cristalinidade são introduzidos. Para sólidos cristalinos a noção de estrutura cristalina é apresentada, especificamente em termos de uma célula unitária. As 3 estruturas cristalinas comuns encontradas em metais são discutidas em detalhe, juntamente com o esquema pelo qual direções e planos cristalográficos são expressos. Monocristais, materiais policristalinos e não-cristalinos são considerados.

#### ESTRUTURAS CRISTALINAS

#### 3.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com que átomos ou íons se arranjam entre si. Um material **cristalino** é um no qual átomos estão situados numa disposição repetitiva ou periódica ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordenação de grande alcance tal que na solidificação, os átomos se posicionarão entre si num modo tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. Todos os metais, muitos materiais cerâmicos, e certos polímeros foram estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Para aqueles que não se cristalizam, não existe esta ordenação atômica de longo alcance; estes materiais **não-cristalinos** ou **amorfos** são discutidos brevemente ao final desta capítulo.

Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos depende da **estrutura cristalina** do material, a maneira na qual átomos, íons ou moléculas são espacialmente arranjados. Existe um extremamente grande número de estruturas cristalinas diferentes todas elas tendo uma ordenação atômica de longo alcance; estas variam desde estruturas relativamente simples para metais, até estruturas excessivamente complexas, como exibidas por alguns materiais cerâmicos ou poliméricos. A presente discussão trata das várias estruturas cristalinas metálicas comuns. Capítulos 13 e 15 são devotados a estruturas cristalinas para cerâmicas e polímeros, respectivamente.

Quando se descreve estruturas cristalinas, pensa-se em átomos (ou íons) como sendo esferas sólidas tendo diâmetros bem definidos. Isto é denominado **modelo atômico de esfera rígida** no qual as esferas representando os átomos vizinhos mais próximos se tocam entre si. Um exemplo do modelo de esfera rígida para o arranjo atômico encontrado em alguns dos metais elementares comuns é exposto na Figura 3.1c. Neste caso particular todos os átomos são idênticos.

Algumas vezes o termo **rede** é usado no contexto de estruturas cristalinas; neste sentido "rede" significa um arranjo tridimensional de pontos coincidindo com as posições dos átomos (ou centros de esferas).

### 3.3 - CÉLULAS UNITÁRIAS

A ordenação atômica em sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos foram um modelo repetitivo. Assim, ao descrever estruturas cristalinas, é muitas vezes conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades de repetição denominadas **células unitárias**. Células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas tendo 3 conjuntos de faces paralelas; dentro do agregado de esferas (Figura 3.1c) está traçada uma célula unitária, que neste caso consiste de um cubo. Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, dentro do qual todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações das distâncias integrais da célula unitária ao longo de suas arestas. Assim a célula unitária é a unidade estrutural básica ou o tijolo de construção da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina em razão da sua geometria e das posições dos átomos dentro dela. A conveniência usualmente dita que os cantos em paralelepípedo coincidam com centros dos átomos de esfera rígida. Além disso, mais do que uma célula unitária individual pode ser escolhida para uma particular estrutura cristalina; entretanto, nós geralmente usamos a célula unitária tendo o mais alto nível de simetria geométrica.

Figura 3.1 - Para a estrutura cúbica de face centrada: (a) representação de uma célula unitária de esfera rígida; (b) uma célula unitária de esfera reduzida; e (c) um agregado de muitos átomos (Figura (c) adaptada a partir de W.G.Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.I, Structure, p.51, Copyright 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

### 3.4 - ESTRUTURAS CRISTALINAS METÁLICAS

A ligação atômica neste grupo de material é metálica e assim não-direcional em natureza. Consequentemente, não existem restrições quanto ao número e posição dos átomos vizinhos mais próximos; isto conduz a números relativamente grandes de vizinhos mais próximos e empilhamento atômico denso para a maioria das estruturas cristalinas. Também para metais, usando o modelo da esfera rígida para a estrutura cristalina, cada esfera representa um núcleo do íon. A Tabela 3.1 apresenta os raios atômicos para um número de metais. Três estruturas cristalinas relativamente simples são encontradas para muitos dos metais comuns: cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.

TABELA 3.1 Raios Atômicos e Estruturas Cristalinas para 16 Metais.

#### A Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada

A estrutura cristalina encontrada para muitos metais têm uma célula unitária de geometria cúbica, com os átomos localizados em cada um dos cantos e nos centros de todas as faces do cubo. Ela é apropriadamente chamada estrutura **cúbica de face centrada** (CFC). Alguns dos metais familiares tendo esta estrutura cristalina são cobre, alumínio, prata e ouro (vide também a Tabela 3.1). A Figura 3.1a mostra um modelo de esfera rígida para a célula unitária CFC, enquanto que na Figura

3.1b os centros dos átomos estão representados por pequenos círculos a fim de fornecer uma melhor visualização das posições dos átomos. O agregado de átomos na Figura 3.1c representa uma seção do cristal que consiste de muitas células unitárias CFC. Estas esferas ou núcleos de íon se tocam entre si ao longo de uma diagonal de face; o comprimento da aresta de cubo  $a$  e o raio atômico  $R$  estão relacionados através

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

Este resultado é obtido como um problema exemplo.

Para a estrutura cristalina CFC, cada átomo do canto é compartilhado por 8 células unitárias, enquanto que um átomo de face centrada pertence a apenas duas células unitárias. Portanto, um oitavo de cada um dos oito átomos de canto e metade de cada um dos 6 átomos faciais, ou um total de 4 átomos inteiros, podem ser atribuídos a uma dada célula unitária. Isto é esboçado na Figura 3.1a, onde estão representadas apenas as porções esféricas confinadas no interior do cubo. A célula compreende o volume do cubo, que é gerado a partir dos centros dos átomos dos cantos como mostrado na figura.

As posições de vértice e de face são realmente equivalentes: isto é, translação do canto do cubo a partir de um átomo do vértice original para um átomo de centro de face não irá alterar a estrutura da célula.

Duas outras importantes características de uma estrutura cristalina são o **número de coordenação** e o **fator de empacotamento atômico (APF, em inglês)**. Para metais, cada átomo tem o mesmo número de átomos vizinhos mais próximos ou que se tocam, que é o número de coordenação. Para estruturas cristalinas cúbicas de face centrada, o número de coordenação é 12. Isto pode ser confirmado pelo exame da Figura 3.1a; o átomo da face frontal tem 4 átomos de vértice vizinhos mais próximo circundando-o, 4 átomos faciais que se encontram em contato com ele pela parte traseira, e 4 outros átomos faciais equivalentes que residem na próxima célula unitária à frente, que não está mostrada.

O APF é a fração do volume de esfera sólida numa célula unitária, supondo o modelo de esfera rígida, ou

$$\text{APF} = (\text{volume de átomos numa célula unitária} / \text{volume da célula unitária}) \quad (3.2)$$

Para a estrutura CFC, o fator de empacotamento atômico é 0,74, que é o máximo empacotamento possível para esferas tendo todas o mesmo diâmetro. O cálculo deste APF está também incluído como um problema exemplo. Metais tipicamente têm relativamente grandes fatores de empacotamento afim de maximizar o escudo fornecido pela nuvem de elétrons livres.

### A Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado

Uma outra estrutura cristalina metálica comum também tem uma célula unitária cúbica com átomos localizados em todos os 8 vértices e um único átomo no centro do cubo. Esta é a estrutura cristalina **Cúbica de Corpo Centrado (CCC)**. Uma coleção de esferas representando esta estrutura cristalina é mostrada na Figura 3.2c, enquanto que as Figuras 3.2a e 3.2b são diagramas de células unitárias CCC com os átomos representado por modelos de esfera rígida e de esfera reduzida, respectivamente. Átomos do centro e dos cantos se tocam entre si ao longo das diagonais do cubo

e comprimento da célula unitária  $a$  o raio atômico  $R$  estão relacionados através de

$$a = 4R / \sqrt{3} \quad (3.3)$$

Cromo, ferro, tungstênio, bem como vários outros metais listados na Tabela 3.1 exibem uma estrutura CCC.

Figura 3.2 - Para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, (a) representação de célula unitária de esfera rígida; (b) uma célula unitária de esfera reduzida, e (c) um agregado de muitos átomos. (Figura (c) a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Dois átomos estão associados com cada célula unitária CCC: a equivalência de um átomo a partir dos 8 cantos, cada um dos quais é compartilhado entre 8 células unitárias, e o único átomo do centro, que está integralmente contido dentro da sua célula. Em adição, as posições dos átomos no canto e no centro são equivalentes. O número de coordenação para a estrutura cristalina CCC é 8; cada átomo do centro tem como vizinhos mais próximos seus 8 átomos dos cantos. De vez que o número de coordenação é menor do que para CFC, também o fator de empacotamento, de 0,68, será menor do que aquele para CFC, que é de 0,74.

### A Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta

Nem todos os metais têm células unitárias com simetria cúbica; a estrutura cristalina metálica comum final a ser discutida tem uma célula unitária que é hexagonal. A Figura 3.3a mostra uma célula unitária de esfera reduzida para esta estrutura, que é denominada **hexagonal compacta (HC)**; uma montagem de várias células unitárias HC é apresentada na Figura 3.3b. As faces do topo e da base da célula unitária consiste de 6 átomos que formam hexágonos regulares e circundam um único átomo no centro. Um outro plano que fornece 3 átomos adicionais à célula unitária está situado entre os planos do topo e da base. Os átomos neste plano intermediário têm como átomos vizinhos mais próximos em ambos os 2 planos adjacentes. A equivalência de 6 átomos está contida em cada célula unitária; 1/6 de cada um dos 12 átomos dos cantos das faces do topo e da base, 1/2 de cada um dos 2 átomos da face central, e todos os 3 átomos do plano intermediário interior. Se  $a$  e  $c$  representarem, respectivamente, as dimensões curta e longa da célula unitária da Figura 3.3a, a razão  $c/a$  deveria ser 1,633; entretanto, para alguns metais HC, esta razão se desvia do valor ideal.

Figura 3.3 - Para a estrutura cristalina hexagonal compacta, (a) uma célula unitária de esfera reduzida ( $a$  e  $c$  representam os comprimentos das arestas curta e longa, respectivamente, e (b) um agregado de átomos. (Figura (b) 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

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

### 3.5 - CÁLCULOS DE DENSIDADES

Um conhecimento da estrutura do cristal de um sólido metálico permite cálculo de sua densidade verdadeira  $\rho$  através da correlação

$$\rho = (nA)/(V_C N_A) \quad (3.5)$$

onde

$n$  = número de átomos associados com cada célula unitária

$A$  = peso atômico

$V_C$  = volume da célula unitária

$N_A$  = número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  átomos/mol)

### 3.5 - POLIMORFISMO E ALOTROPIA

Alguns metais, bem como não-metais, pode ter mais do que uma estrutura cristalina, um fenômeno conhecido como **polimorfismo**. Quando encontrado em sólidos elementares, a condição é as vezes denominada **alotropia**. A estrutura cristalina predominante depende tanto da temperatura quanto da pressão externa. Um exemplo familiar é encontrado em carbono: grafita é a polimorfa estável nas condições ambientes, enquanto que diamante é formado em pressões extremamente altas. Também, ferro puro tem uma estrutura cristalina CCC à temperatura ambiente, com mudanças para ferro CFC a  $912^\circ\text{C}$  ( $1674^\circ\text{F}$ ). Muitas vezes uma modificação da densidade e outras propriedades físicas acompanha a transformação polimórfica.

### 3.7 - SISTEMAS CRISTALINOS

De vez que existem muitas estruturas cristalinas possíveis, é às vezes conveniente dividi-las em grupos de acordo com as configurações da célula unitária e/ou arranjos atômicos. Um tal esquema baseia-se na geometria da célula unitária, isto é, a forma da apropriada célula unitária paralelepipedada sem levar em conta as posições atômicas na célula. Dentro deste arcabouço, um sistema coordenado  $x$ ,  $y$  e  $z$  é estabelecido com a sua origem num dos cantos da célula unitária; cada um dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  coincide com uma das 3 paralelepipedadas arestas que se estendem a partir deste canto, como ilustrado na Figura 3.4. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de 6 parâmetros: os 3 comprimentos de arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e os 3 ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Estes estão indicados na Figura 3.4 e são às vezes denominados **parâmetros de rede** de uma estrutura cristalina.

Figura 3.4 - Uma célula unitária com os eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$ , mostrando os comprimentos axiais ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os ângulos interaxiais ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).

Nesta base, têm sido encontrados cristais tendo 7 diferentes possíveis combinações de  $a$ ,  $b$  e  $c$  e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , cada um dos quais representa um distinto sistema cristalino. Estes 7 sistemas

cristalinos são cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico. As correlações de parâmetro de rede e o esboço da célula unitária para cada sistema cristalino está representado na Tabela 3.2. O sistema cúbico, para o qual  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , tem o mais alto grau de simetria. A simetria mínima é exibida pelo sistema triclínico, de vez que  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

A partir da discussão das estruturas cristalinas metálicas, deveria ficar claro que tanto a estrutura cristalina CFC quanto a estrutura cristalina CCC pertencem ao sistema cristalino cúbico, enquanto que HC cai dentro do hexagonal. A célula unitária hexagonal realmente consiste de 3 paralelepípedos situados como mostrado na Tabela 3.2.

## DIREÇÕES E PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

Quando estiver lidando com materiais cristalinos, às vezes se torna necessário especificar algum particular plano cristalográfico de átomos ou uma direção cristalográfica. Foram estabelecidas convenções de nomenclatura onde 3 números inteiros ou índices são usados para designar direções e planos. A base para determinar valores dos índices é a célula unitária, com um sistema de coordenadas consistindo de 3 eixos ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) situados num dos cantos e coincidindo com as arestas da célula unitária, como mostrado na Figura 3.4. Para alguns sistemas cristalinos - isto é, hexagonal, romboédrico, monoclinico e triclínico - os 3 eixos não são mutuamente perpendiculares, como no familiar esquema de coordenada Cartesiana.

### 3.8 - DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

Uma direção cristalográfica é definida como uma linha entre 2 pontos, ou um vetor. As seguintes etapas são utilizadas na determinação dos 3 índices direcionais:

- (1a.) Um vetor de comprimento conveniente é posicionado tal que ele passe através da origem do sistema coordenado. Qualquer vetor pode ser transladado através da rede cristalina sem alteração, se paralelismo for mantido.
- (2a.) O comprimento da projeção do vetor sobre cada um dos 3 eixos é determinado; *estes comprimentos são medidos em termos das dimensões da célula unitária  $a$ ,  $b$  e  $c$ .*
- (3a.) Estes 3 números são multiplicados ou divididos por um fator comum a fim de reduzi-los aos menores valores inteiros.
- (4a.) Os 3 índices, não separados por vírgula, são contidos entre colchetes, da seguinte maneira:  $[uvw]$ . Os números inteiros  $u$ ,  $v$  e  $w$  correspondem às projeções reduzidas ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente.

Para cada um dos 3 eixos, existirão coordenadas tanto positivas quanto negativas. Assim, são também possíveis índices negativos que são representados por uma barra sobre o apropriado índice. Por exemplo, a direção  $[1\bar{1}]$  poderia ter uma componente na direção  $y$ . Também, mudança nos sinais de todos os índices produz uma direção antiparalela; isto é  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  é diretamente oposta a  $[111]$ . Se mais de uma direção ou plano tiver que ser especificado para uma particular estrutura, é imperativo, para a manutenção consistência, que uma convenção positivo-negativo, uma vez



estabelecida, não seja mudada.

As direções [100],[110] e [111] são direções comuns; elas estão traçadas na célula unitária da Figura 3.5

Figura 3.5 - As direções [100], [110] e [111] dentro de uma célula unitária.

## Cristais Hexagonais

Para cristais tendo simetria hexagonal surge um problema que consiste no fato de que algumas direções cristalograficamente equivalentes não terão os mesmos índices. Isto é contornado pela utilização de um sistema coordenado de 4 eixos, ou de *Miller-Bravais*, como mostrado na Figura 3.6. Os 3 eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  estão todos contidos dentro de um único plano (chamado plano basal) e em ângulos de  $120^\circ$  entre si. O eixo  $z$  é perpendicular a este plano basal. Índices direcionais, que são obtidos como descritos acima, serão denotados por 4 índices, na forma  $[uv tw]$ ; por convenção, os 3 primeiros índices pertencem às projeções ao longo dos respectivos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  no plano basal.

Figura 3.6 - Sistema de eixos coordenados para uma célula unitária hexagonal (esquema de Miller-Bravais).

A conversão a partir do sistema de 3 índices para o sistema de 4 índices,

$$[u'v'w'] \rightarrow [uv tw]$$

é acompanhada pelas seguintes fórmulas:

$$u = [n(2u' - v')]/3 \quad (3.6a)$$

$$v = [n(2v' - u')]/3 \quad (3.6b)$$

$$t = - (u + v) \quad (3.6c)$$

$$w = nw' \quad (3.6d)$$

onde os índices com primo ( ' ) estão associados ao esquema de 3 índices, enquanto que os índices não-primados estão associados ao novo sistema de Miller-Bravais de 4 índices;  $n$  é um fator que pode ser requerido para reduzir  $u$ ,  $v$ ,  $t$  e  $w$  aos mínimos inteiros. Por exemplo, usando esta conversão a direção [010] se torna  $[\bar{2}00]$ . Várias direções diferentes estão indicadas na célula unitária hexagonal (Figura 3.7a).

Figura 3.7 - Para o sistema cristalino hexagonal, (a) direções [0001],  $[1\bar{1}00]$  e  $[11\bar{2}0]$  e  
(b) planos (0001),  $(10\bar{1})$  e  $(\bar{1}010)$ .

### 3.9 - PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

As orientações dos planos para uma estrutura cristalina são representadas numa maneira similar. De novo, a base é a célula unitária, com o sistema coordenado de 3 eixos como representado na Figura 3.4. Em todos os sistemas cristalinos, exceto o hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por 3 índices de Miller como  $(hkl)$ . Quaisquer 2 planos paralelos entre si são equivalentes e têm índices idênticos. O procedimento empregado na determinação dos números dos índices  $h$ ,  $k$  e  $l$  é o seguinte:

- (1o.) Se o plano passar através da selecionada origem, quer um outro plano paralelo deve ser construído dentro da célula unitária por uma apropriada translação, quer uma nova origem deve ser estabelecida no canto de uma outra célula unitária.
- (2o.) Neste ponto o plano cristalográfico ou intersectará ou ficará paralelo a cada um dos 3 eixos; o comprimento da interseção planar para cada eixo é determinado em termos dos parâmetros da rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ .
- (3o.) Os recíprocos destes números são tomados. Um plano que seja paralelo a um eixo pode ser considerado como um intercepto infinito, e, portanto, um índice zero.
- (4o.) Se necessário, estes 3 números são mudados para resultar o conjunto dos mínimos inteiros por multiplicação ou divisão usando um fator comum.
- (5o.) Finalmente, os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados dentro de parêntesis, assim:  $(hkl)$ .

Um intercepto no lado negativo da origem é indicado por uma barra ou sinal de menos posicionado sobre o apropriado índice. Além disso, a reversão dos sentidos de todos índices especifica um outro plano paralelo ao primeiro, do outro lado da origem e equidistante da mesma. Vários planos de baixos índices estão representados na Figura 3.8.

Uma característica interessante e única dos cristais cúbicos é que planos e direções tendo os mesmos índices são perpendiculares entre si; entretanto, para outros sistemas cristalinos não existe nenhuma correlação geométrica simples entre planos e direções tendo os mesmos índices.

Figura 3.8 - Representações de uma série de planos cristalográficos (a) (001), (b) (110) e (c) (111).

#### Arranjos Atômicos

O arranjo atômico para um plano cristalográfico, que é às vezes interessante, depende da estrutura cristalina. Os planos atômicos (110) para estruturas cristalinas CFC e CCC estão representados nas Figuras 3.9 e 3.10; células unitárias de esfera reduzida estão também incluídas. Note-se que o empacotamento atômico é diferente para cada caso. Os círculos representam átomos que ficam nos

planos cristalográficos como poderiam ser obtidos a partir de uma fatia fina tomada através dos centros das esferas rígidas de tamanho pleno.

Figura 3.9 (a) Célula unitária CFC de esfera reduzida com o plano (110).

(b) Empacotamento atômico num plano (110) CFC. Correspondentes posições de átomos a partir de (a) são indicadas.

Figura 3.10(a) Célula unitária CCC de esfera reduzida com o plano (110).

(b) Empacotamento atômico de um plano (110) CCC. Correspondentes posições a partir de (a) são indicadas.

Empacotamento atômico pode ser o mesmo para vários planos cristalográficos tendo diferentes índices, que dependerão da simetria da particular estrutura cristalina; tais planos pertencem a uma família de planos equivalentes. Uma família de planos é designada pela colocação entre chaves. Por exemplo, em cristais cúbicos os planos (111), ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}1\bar{1}$ ), ( $1\bar{1}\bar{1}$ ), ( $11\bar{1}$ ), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) e ( $1\bar{1}1$ ) todos eles pertencem à família {111}. Também, apenas no sistema cúbico, planos tendo os mesmos índices, independente da ordem e do sinal, são equivalentes. Por exemplo, tanto o plano ( $1\bar{2}\bar{3}$ ) quanto o plano (3 $\bar{2}$ ) pertencem à família {123}.

## Cristais Hexagonais

Para cristais tendo a simetria hexagonal, é desejável que planos equivalentes tenham os mesmos índices; tal como com direções, isto é realizado pelo sistema Miller-Bravais mostrado na Figura 3.6. Esta convenção conduz ao esquema de 4 índices ( $hkil$ ), que é favorecido em muitas instâncias, de vez que ele identifica mais claramente a orientação de um plano num cristal hexagonal. Existe alguma redundância no sentido de que  $i$  é determinado soma de  $h$  e  $k$ , através da relação

$$i = -(h + k) \quad (3.7)$$

Caso contrário os 3 índices  $h$ ,  $k$  e  $l$  são idênticos para ambos os sistemas de indexação. A Figura 3.7b apresenta vários planos comuns que são encontrados para cristais tendo simetria hexagonal.

## 3.10 - DENSIDADES ATÔMICAS LINEAR E PLANAR

As duas seções prévias discutiram a equivalência de direções e planos não-paralelos, onde a equivalência está relacionada ao grau de espaçamento atômico ou empacotamento atômico. Percebe-se que agora é o momento apropriado para introduzir os conceitos de densidades atômicas linear e plana. *Densidade linear* corresponde à fração do comprimento de linha numa particular direção cristalográfica que passa através dos centros dos átomos. Similarmente, *densidade planar* é simplesmente a fração da área total do plano cristalográfico que é ocupada por átomos (representada como círculos); o plano deve passar através do centro de um átomo para que o

particular átomo seja incluído. Estes conceitos, os análogos unidimensional e bidimensional do fator de empacotamento, estão ilustrados nos seguintes problemas exemplos.

### 3.11 - ESTRUTURAS CRISTALINAS ESTREITAMENTE-COMPACTADAS

Pode-se lembrar da discussão sobre estruturas cristalinas metálicas que tanto a estrutura cúbica de face centrada (CFC) quanto a estrutura hexagonal compacta têm fatores de empacotamento iguais a 0,74, que é o mais eficiente empacotamento de esferas ou átomos de igual tamanho. Em adição para representações de células unitárias, estas 2 estruturas cristalinas podem ser descritas em termos de planos de átomos densamente empilhados (isto é, planos tendo a máxima densidade de compactação de átomos ou esferas; uma porção de um tal plano está ilustrado na Figura 3.12a. Ambas as estruturas cristalinas podem ser geradas pelo empilhamento destes planos estreitamente empacotados no topo de um outro; a diferença entre as 2 estruturas reside na seqüência de empilhamento.

Figura 3.12 (a) Uma porção do plano de átomos estreitamente compactado; estão indicadas as posições A, B e C. (b) A seqüência de empilhamento AB para planos atômicos estreitamente compactados. (Adaptado a partir de W.G.Moffatt, G.W. Pearsall, e J.Wulff, *The Structure and Properties of Materials*. Vol.1, *Structure*, p. 50, Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Denomine-se por A os centros de todos os átomos num plano estreitamente empacotado. Associados a este plano estão 2 conjuntos de depressões triangulares equivalentes formadas por 3 átomos adjacentes, dentro das quais o próximo plano de átomos estreitamente empacotados pode se repousar. Aquelas tendo o vértice do triângulo apontando para cima estão arbitrariamente designadas como posições B, ao passo que as depressões remanescentes são aquelas com os vértices voltados para baixo, sendo elas denominadas C na Figura 3.12a.

Um segundo plano estreitamente empacotado pode ser posicionado com os centros de seus átomos sobre os sítios de B ou de C; neste ponto, ambos são equivalentes. Suponha-se que as posições B sejam arbitrariamente escolhidas; a seqüência de empilhamento é denominada AB, que está ilustrada na Figura 3.12b. A distinção real entre CFC e HC reside na posição em que o terceiro plano estreitamente empacotado é colocado. Para HC, os centros desta camada estão alinhados diretamente acima das posições A originais. A seqüência de empilhamento, ABABAB... é repetida e repetida. Naturalmente, o arranjo ACACAC... seria equivalente. Estes planos densamente compactados para HC são planos do tipo (0001), e a correspondência entre este e a representação da célula unitária é mostrada na Figura 3.13.

Figura 3.13 Seqüência de empilhamento de plano estreitamente compactado para estrutura hexagonal compacta. (Adaptado a partir de W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.1, *Structure*, p.51, Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Para a estrutura cúbica de face centrada, os centros do terceiro plano estão situados sobre os sítios C do primeiro plano (Figura 3.14a). Isto fornece uma seqüência de empilhamento ABCABCABC...; isto é, o alinhamento atômico se repete em cada terceiro plano.

É mais difícil correlacionar o empilhamento de planos estreitamente compactados para a célula unitária CFC. Entretanto, esta correlação é demonstrada na Figura 3.14b; estes planos são do tipo (111). A significância destes planos estreitamente compactados CFC e HC se tornará visível (notória) no Capítulo 7.

Figura 3.14 - (a) Sequência de empilhamento estreitamente compactado para cúbica de face centrada. (b) Um canto foi removido para mostrar a relação entre o empilhamento de plano de átomos estreitamente compactado e a estrutura cristalina CFC; o triângulo pesado delineia um plano (111). (Figura (b) a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

## MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO-CRISTALINOS

### 3.12 - MONOCRISTAIS

Para um material cristalino, quando o arranjo periódico e repetido de átomos for perfeito ou se estende através de toda a amostra sem interrupção, o resultado é um **monocristal**. Todas as células unitárias encadeiam-se da mesma maneira e têm a mesma orientação. Monocristais existe na natureza, mas eles podem ser também produzidos artificialmente. Eles são ordinariamente de difícil crescimento, porque o ambiente deve ser cuidadosamente controlado.

Se as extremidades de um monocristal forem permitidas crescer sem nenhum constrangimento externo, o cristal assumirá a forma geométrica tendo faces planas, tal como em algumas das pedras gemas; a forma é indicativa da estrutura cristalina. Uma fotografia de vários monocristais está mostrada na Figura 3.15. Dentro de poucos anos passados, monocristais cerâmicos têm se tornado extremamente importantes em muitas das nossas modernas tecnologias, em particular microcircuitos eletrônicos.

Figura 3.15 - Fotografia mostrando vários monocristais de fluorita,  $\text{CaF}_2$ . (Smithsonian Institution photograph number 38181P).

### 3.13 - MATERIAIS POLICRISTALINOS

Virtualmente todos os familiares sólidos cristalinos são compostos de muitos pequenos cristais ou **grãos**; tais materiais são denominados **policristalinos**. Vários estágios na solidificação de uma amostra policristalina estão representados esquematicamente na Figura 3.16. Inicialmente, pequenos cristais ou núcleos formam em várias posições. Estes têm orientações cristalográficas randômicas, como indicadas pelas malhas quadradas. Os pequenos grãos crescem por sucessiva adição a partir do líquido circunvizinho de átomos para a estrutura de cada grão. As extremidades dos grãos adjacentes impingem uns aos outros à medida em que o processo de solidificação se aproxima do

término. Como indicado na Figura 3.16, a orientação cristalográfica varia de grão para grão. Também, existe algum desarranjo (desajuste) atômico dentro da região onde 2 grãos se encontram; esta área, denominada um **contorno de grão**, é discutida em detalhe na Seção 4.5.

Figura 3.16 - Diagramas esquemáticos dos vários estágios na solidificação de um material policristalino; as malhas quadradas esboçam células unitárias. (a) Núcleos cristalinos pequenos. (b) Crescimento dos cristalitos; a obstrução de alguns grãos que estão adjacentes entre si também está mostrada. (c) Ao término da solidificação, grãos tendo formas irregulares haviam se formado. (d) A estrutura do grão, como ela apareceria sob microscópio; linhas escuras estão nos contornos de grão. (Adaptado a partir de W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy*, 2a. Edição, Constable & Company Ltd., London, 1915).

### 3.14 - ANISOTROPIA

As propriedades físicas de monocristais de algumas substâncias dependem da direção cristalográfica na qual as medições sejam feitas. Por exemplo, o módulo elástico, a condutividade elétrica, e o índice de refração podem ter valores diferentes nas direções [100] e [111]. Esta direcionalidade das propriedades é denominada **anisotropia** e está associada com a variância do espaçamento atômico ou iônico com a direção cristalográfica. Substâncias nas quais as propriedades medidas são independentes da direção de medição são **isotrópicas**. A extensão e magnitude dos efeitos anisotrópicos em materiais cristalinos são funções da simetria da estrutura cristalina; o grau de anisotropia aumenta com o decréscimo da simetria estrutural - estruturas triclinicas normalmente são altamente anisotrópicas. Os valores do módulo de elasticidade nas orientações [100], [110] e [111] para vários materiais estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores de Módulo de Elasticidade para Vários Metais em Várias Orientações Cristalográficas.

Para muitos materiais policristalinos, as orientações cristalográficas dos grãos individuais são totalmente randômicas. Nestas circunstâncias, mesmo embora cada grão possa ser anisotrópico, uma amostra composta de agregados de grãos se comportam isotropicamente. Também, a magnitude de uma propriedade medida representa alguma média dos valores direcionais. São disponíveis técnicas para a produção de materiais policristalinos para os quais os grãos têm uma orientação preferencial. Estes são utilizados quando características anisotrópicas são desejáveis.

### 3.15 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X; DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

O leitor pode perguntar como estruturas cristalinas são estudadas, de vez que os átomos são de tamanhos que virtualmente impede a sua observação direta. Muito do nosso entendimento referente aos arranjos atômico e molecular em sólidos resultou das investigações feitas através da difração de raios-X. Uma breve visão superficial do fenômeno da difração de raios-X e como, usando raios-X, distâncias atômicas interplanares e estruturas cristalinas são deduzidas será agora dada.

## O Fenômeno da Difração

Difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, que (1) são capazes de espalhar a onda, e (2) têm espaçamentos que são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, difração é uma consequência de correlações físicas específicas que são estabelecidas entre 2 ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos.

Considere ondas 1 e 2 na Figura 3.17a, que têm o mesmo comprimento de onda ( $\lambda$ ) e estão em fase no ponto O-O'. Suponhamos agora que ambas as ondas são espalhadas numa tal maneira que elas trafeguem diferentes caminhos. A correlação de fase entre as ondas espalhadas, que dependerão da diferença no comprimento do passo, é importante. Uma possibilidade resulta quando esta diferença de comprimento de passo é um número inteiro de comprimentos de onda. Como notado na Figura 3.17a, estas ondas espalhadas (agora denominadas "1" e "2") ainda estão em fase. Diz-se que elas reforçam-se mutuamente (ou construtivamente interferem-se mutuamente); e quando amplitudes são somadas resulta a onda mostrada no lado direito da figura. Esta é uma manifestação de **difração** e nós referimos a um feixe difratado como um composto de um grande número de ondas espalhadas que mutuamente se reforçam.

Figura 3.17 (a) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 1 e 2) que têm o mesmo comprimento de onda  $\lambda$  e que remanescem em fase após o espalhamento (ondas 1' e 2') se interferem de modo mutuamente construtivo. As amplitudes das ondas espalhadas se somam na onda resultante. (b) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 3 e 4) que tem o mesmo comprimento de onda e que se tornam fora de fase após o evento de espalhamento (ondas 3' e 4') interferem-se mutuamente de modo destrutivo. As amplitudes das 2 ondas espalhadas se cancelam mutuamente.

São possíveis outras correlações de fase entre ondas espalhadas que não conduzirão a este reforço mútuo. O outro extremo é aquele demonstrado na Figura 3.17b, onde a diferença de comprimento de passo após o espalhamento é algum número inteiro de *meio* comprimentos de onda. As ondas espalhadas estão fora de fase - isto é, amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam entre si, ou se interferem destrutivamente (isto é, a onda resultante tem amplitude zero), como indicado no lado extremamente direito da figura. Naturalmente, existem correlações de fase intermediárias entre estas 2 correlações extremas, resultando em reforço parcial apenas.

Figura 3.18 - Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').

## Difração de Raio-X e Lei de Bragg

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda - comprimentos de onda da ordem de grandeza do espaçamento atômicos para sólidos. Quando um feixe de raios-X impingem num material sólido, uma porção deste feixe será espalhado em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe. Examinemos agora as condições necessárias para a difração de raios-X por um arranjo periódico de átomos.

Considere-se os 2 planos paralelos de átomos A-A' e B-B' na Figura 3.18, que possuem

os mesmo índices de Miller e estão separados pelo espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ . Suponha-se agora que um feixe de raios-X de comprimento de onda  $\lambda$  paralelo, monocromático e coerente (em fase) incida sobre estes 2 planos segundo um ângulo  $\theta$ . Dois raios neste feixe, denominados 1 e 2, são espalhados por átomos  $P$  e  $Q$ . Interferência construtiva dos raios espalhados 1' e 2' ocorre também num ângulo  $\theta$  aos 2 planos, se a diferença do comprimento do passo entre 1- $P$ -1' e 2- $Q$ -2' (isto é,  $\overline{SQ} + \overline{QT}$ ) é igual a um número inteiro  $n$ , de comprimento de onda. Isto é, a condição para difração é

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (3.8)$$

ou

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (3.9)$$

A Equação (3.9) é conhecida como **lei de Bragg**; também,  $n$  é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer inteiro (1,2,3,...) consistente com  $\sin\theta$  não excedendo a unidade. Assim temos uma expressão simples relacionando o comprimento de onda de raios-X e o espaçamento interatômico para o ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será não construtiva em natureza fornecendo um feixe difratado de muito baixa intensidade.

A magnitude da distância entre os dois planos adjacentes e paralelos de átomos (isto é, o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ ) é uma função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) bem como os parâmetros da rede. Por exemplo, as estruturas cristalinas tendo simetria cúbica,

$$d_{hkl} = [a] / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.10)$$

na qual  $a$  é o parâmetro da rede (comprimento da aresta da célula unitária). Correlações similares à Equação (3.10), mas que são mais complexas, existem para os outros 6 sistemas cristalinos notados na Tabela 3.2.

A lei de Bragg, Equação 3.9, é uma condição necessária mas não suficiente para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias tendo átomos posicionados somente no cantos das células. Entretanto, átomos situados em outros sítios (por exemplo, posições da face e do interior da célula unitária tal como em estruturas CFC e CCC) age como centros de espalhamento extras, que pode produzir espalhamento fora de fase em certos ângulos de Bragg. O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a Equação (3.9), deveriam estar presentes. Por exemplo, para a estrutura cristalina CCC,  $h + k + l$  deve ser par para que a difração ocorra, ao passo que para CFC,  $h, k$ , e  $l$  deve ser ímpar ou par.

## Técnicas de Difração

Uma técnica comum de difração emprega uma amostra em pó ou policristalina consistindo de muitas partículas finas e randomicamente orientadas que são expostas à radiação-X monocromática. Cada partícula do pó é um cristal, e a existência de um grande número deles com orientações randômicas assegura que algumas partículas estão apropriadamente orientadas de tal maneira que todo conjunto de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração.

O *difratômetro* é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais a difração



ocorre para amostras em pó; suas características estão representadas esquematicamente na Figura 3.19. A amostra S na forma de uma placa plana é suportada de maneira que rotações ao redor do eixo denominado O seja possível. Este eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe de raios-X monocromático é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador denominado C na Figura. A amostra, a fonte de raios-X, e o contador são todos coplanares.

Figura 3.19 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X, T = fonte de raio-X, S = amostra, C = detetor, e O = o eixo ao redor do qual a amostra e o detetor fazem a rotação.

O contador é montado num carro móvel que pode também ser girado ao redor do eixo O. Sua posição angular em termos de  $2\theta$  é marcada numa escala graduada. O carro e a amostra estão mecanicamente casados de tal maneira que uma rotação da amostra através  $\theta$  é acompanhada por uma rotação  $2\theta$  do contador; isto assegura que os ângulos de incidência e de reflexão sejam mantidos iguais entre si (Figura 3.19). Colimadores estão incorporados dentro do caminho do feixe a fim de produzir um feixe bem definido e focado. Utilização de um filtro fornece um feixe praticamente monocromático.

À medida em que o contador se move numa velocidade angular constante, um registrador automaticamente desenha a intensidade do feixe difratado (monitorado pelo contador) como uma função de  $2\theta$ , onde  $2\theta$  é denominado *ângulo de difração* que é medido experimentalmente. A Figura 3.20 mostra um perfil de difração para uma amostra em pó de chumbo. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto dos planos cristalográficos. Estes picos estão indexados na Figura com os índices dos planos.

Têm sido desenvolvidas outras técnicas de pó onde a intensidade e a posição do feixe difratado são registrados num filme fotográfico em vez de serem medidos pelo contador.

Um dos principais usos da difratometria de raios-X é para a determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que arranjo de átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas destes picos.

Raios-X, bem como feixes de elétrons e neutrons, são também usados em outros tipos de investigações de materiais. Por exemplo, orientações cristalográficas de monocristais são possíveis usando fotografias de Difração de raios-X (ou Laue). Na página 30 uma tal fotografia é mostrada para um cristal de magnésio. Cada mancha brilhante (com a exceção da mancha brilhante do centro) resultados do feixe de raios-X que foi difratado por um específico conjunto de planos cristalográficos. Outros usos de raios-X incluem identificações químicas qualitativas e quantitativas, e a determinação da tensão residuais e tamanho cristalino.

## 4. IMPERFEIÇÕES EM SÓLIDOS

### 4.1 - INTRODUÇÃO

Até aqui foi tacitamente suposto que existe uma ordem perfeita através de todos os materiais cristalinos numa escala atômica. Entretanto, um tal idealizado sólido não existe: todos eles contêm um grande número de vários defeitos ou imperfeições. Em verdade, muitas das propriedades de materiais são profundamente sensíveis a desvios a partir da perfeição cristalina; a influência não é sempre adversa e às vezes características específicas são deliberadamente conferidas pela introdução de controladas quantidades ou números de defeitos particulares, como detalhado nos capítulos que se seguem.

Por "defeito cristalino" é entendida uma irregularidade de rede tendo uma ou mais de suas dimensões da ordem de um diâmetro atômico. Classificação de imperfeições cristalinas é frequentemente feita de acordo com a geometria ou dimensionalidade do defeito. Várias diferentes imperfeições como discutidas neste capítulo, incluindo defeitos de ponto (aqueles associados com uma ou 2 posições atômicas), defeitos lineares (ou uni-dimensionais), bem como defeitos interfaciais, ou de contornos, que são bi-dimensionais. Impurezas em sólidos são também discutidas, de vez que átomos de impureza podem existir como defeitos de ponto. Finalmente, técnicas para o exame microscópico dos defeitos e da estrutura de materiais são brevemente descritas.

### DEFEITOS DE PONTO

#### 4.2 - VACÂNCIAS E AUTO-INTERSTICIAIS

O mais simples dos defeitos de pontos é uma vacância ou sítio vazio da rede, isto é, está faltando um átomo (Figura 4.1) no sítio normalmente ocupado. Vacâncias são formadas durante a solidificação e também como um resultado de vibrações atômicas, que causam o deslocamento de átomos a partir de seus sítios normais na rede.

Figura 4.1 - Representações bidimensionais de uma vacância e de um átomo auto-intersticial (Adaptado a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

O número de equilíbrio de vazios  $N_v$  para uma dada quantidade de material depende da temperatura e cresce com ela de acordo com a equação

$$N_v = N \exp(- Q_v / kT) \quad (4.1)$$

Nesta expressão,  $N$  é o número total de sítios de átomos,  $Q_v$  é a energia de ativação (energia de vibração requerida para a formação de uma vacância),  $T$  é a temperatura absoluta<sup>1</sup>, em kelvin, e  $k$  é a constante universal do gás ideal por molécula ou **constante de Boltzmann**. O valor de  $k$  é  $1,38 \times 10^{-23}$  J/atom-K, ou  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/atom-K, dependendo das unidades de  $Q_v$ .

---

<sup>1</sup>Temperatura absoluta em kelvin (K) é igual a °C + 273.

<sup>2</sup>Constante de Boltzman por mol de átomos se torna a constante  $R$ ; num tal caso  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

ou  $1,987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

---

Assim, o número de vacâncias cresce exponencialmente com a temperatura; isto é, à medida em que  $T$  na equação 4.1 aumenta, também aumenta a expressão  $\exp - (Q_v / kT)$ . Para muitos metais, a fração de vacâncias  $N_v / N$  justo abaixo da temperatura de fusão é da ordem de  $10^{-4}$ ; isto é, um sítio da rede em cada 10000 estará vazio. Como indicam as discussões que se seguem, um número de outros parâmetros de materiais têm dependência exponencial em relação à temperatura similar àquela da Equação 4.1.

Um **auto-intersticial** é um átomo do cristal que é comprimido (empurrado) para dentro de um sítio intersticial, um pequeno espaço vazio que sob condições ordinárias não é ocupado. Este tipo de defeito está também representado na Figura 4.1. Em metais, um auto-intersticial introduz distorções relativamente grandes na rede circundante porque o átomo é substancialmente maior do que a posição intersticial em que está situado. Consequentemente, a formação deste defeito não é altamente provável, e ele existe em concentrações muito pequenas, que são significativamente menores do que aquelas para vacâncias.

PROBLEMA EXEMPLO 4.1 (Vide no texto original).

#### 4.3 - IMPUREZAS EM SÓLIDOS

Um metal puro consistindo de apenas um único tipo de átomo não é justamente possível; átomos impurezas ou estranhos estarão sempre presentes e alguns existirão como defeitos de ponto cristalinos. De fato, mesmo com técnicas relativamente sofisticadas, é difícil refinar metais até uma pureza que exceda 99,9999%. Neste nível, da ordem de  $10^{22}$  a  $10^{23}$  átomos impurezas estarão presentes num metro cúbico de material. Muitos metais familiares não são altamente puros; ao contrário, eles são **ligas**, nas quais átomos impurezas foram adicionados intencionalmente para conferir características específicas aos materiais. Ordinariamente se usava adicionar elementos de liga em metais para melhorar resistência mecânica e resistência à corrosão. Por exemplo, prata de lei é uma liga constituída de 92,5% de Prata e 7,5% de cobre. Em ambientes normais, prata pura é altamente resistente à corrosão, mas é também muito macia. A constituição de liga com cobre melhora significativamente a resistência mecânica, sem depreciar a resistência à corrosão apreciavelmente.

A adição de átomos impurezas a um metal resultará na formação de uma **solução sólida** e/ou uma nova *segunda fase*, dependendo dos tipos de impurezas, suas concentrações, e a temperatura da liga. A presente discussão é concernente à noção de uma solução sólida; tratamento da formação de uma nova fase é deferida ao Capítulo 9.

Vários termos relacionados a impurezas e soluções sólidas merece menção. No que se refere a ligas, **soluto** e **solvente** são termos que são comumente empregados. "Solvente" representa o elemento ou composto que está presente na máxima quantidade; ocasionalmente, átomos solventes são denominados *átomos hospedeiros*. "Soluto" é usado para denotar um elemento ou composto presente numa menor concentração.

## Soluções Sólidas

Uma solução sólida se forma quando, como átomos solutos são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida, e nenhuma estrutura nova é formada. Talvez seja útil traçar uma analogia com uma solução líquida. Se dois líquidos, solúveis entre si (tal como água e álcool) são combinados, uma solução líquida é produzida à medida em que as moléculas se intermisturam, e sua composição é homogênea em toda a sua extensão. Uma solução sólida é também composicionalmente homogênea; os átomos impurezas são randomicamente e uniformemente dispersos dentro do sólido.

Defeitos de ponto de impurezas são encontrados em soluções sólidas, que são de 2 tipos: **substitucionais** e **intersticiais**. Para soluções sólidas substitucionais, os átomos de soluto ou de impureza substituem os átomos hospedeiros (Figura 4.2). Existem várias características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau até onde o primeiro se dissolve no segundo. Uma é o fator de tamanho atômico; apreciáveis quantidades de um soluto podem ser acomodadas neste tipo de solução sólida apenas quando a diferença em raios atômicos entre os 2 tipos de átomos é menor do que cerca de  $\pm 15\%$ . Do contrário, átomos do soluto criarão substanciais distorções de rede nova fase se formará. Uma outra característica é denominada fator eletroquímico; quanto mais eletropositivo um elemento e quanto mais eletronegativo o outro elemento, tanto maior é a probabilidade de que eles irão formar um composto intermediário em vez de uma solução sólida substitucional. Em adição, as valências relativas dos 2 tipos de átomos irá também uma influência. Outros fatores sendo iguais, um metal terá maior tendência a se dissolver num outro metal de maior valência do que num metal de menor valência. Um requisito final para solubilidade sólida completa é que as estruturas cristalinas para metais de ambos os tipos de átomos sejam as mesmas.

Figura 4.2 - Representações esquemáticas bidimensionais de átomos substitucionais e de átomos de impureza intersticiais. (Adaptado a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Um exemplo de uma solução sólida substitucional é encontrada para cobre e níquel. Estes 2 elementos são completamente solúveis entre si em todas as proporções. Em relação às referidas regras que governam o grau de solubilidade, os raios atômicos do cobre e do níquel são 0,128 e 0,125 nm (1,28 e 1,25 Å), respectivamente; suas eletronegatividades são 1,9 e 1,8 (Figura 2.7); e

as valências mais comuns são +1 para o cobre (embora ele às vezes possa ser +2) e +2 para o níquel. Finalmente, ambos têm estrutura cristalina CFC.

Para soluções sólidas intersticiais, átomos de impurezas preencherão os vazios ou interstícios entre os átomos hospedeiros (vide Figura 4.2). Para materiais metálicos que têm fator de empacotamento atômico relativamente grandes, estas posições intersticiais são relativamente pequenas. Consequentemente, o diâmetro atômico de uma impureza intersticial deve ser substancialmente menor do que aquele de átomos hospedeiros. Normalmente, a concentração máxima permissível de átomos de impureza intersticiais é baixa (menos do que 10%). Mesmo átomos impurezas muito pequenos são ordinariamente maiores do que os sítios intersticiais e como uma consequência eles introduzem algumas deformações de rede nos átomos adjacentes.

Carbono forma uma solução sólida intersticial quando adicionado ao ferro; a concentração máxima de carbono é de cerca de 2%. O raio atômico do átomo de carbono é muito menor do que aquele do ferro: 0,071 nm (0,71Å) contra 0,124 nm (1,24Å). Soluções sólidas são também possíveis para materiais cerâmicos, como discutido na Seção 13.4.

## Especificação de Composição

É às vezes necessário exprimir a **composição** global de uma liga em termos de **concentrações** dos seus elementos constituintes. Os meios mais comuns de especificar concentração são porcentagem em peso (ou massa) e porcentagem atômica. A base para **porcentagem em peso** é o peso de um particular elemento em relação ao peso total da liga. Para uma liga que contenha apenas hipotéticos átomos A e B, a concentração de A em porcentagem em peso,  $C_A$ , é definida como

$$C_A = [m_A / (m_A + m_B)] \times 100 \quad (4.3)$$

onde  $m_A$  e  $m_B$  representam o peso (ou massa) de elementos A e B, respectivamente. A concentração de B seria calculada de maneira análoga.

A base para cálculos de **porcentagem atômica** é o número de moles de um elemento em relação ao número total de moles de todos os elementos na liga. O número de moles numa especificada massa de um elemento hipotético D,  $N_m(D)$ , pode ser calculado do seguinte modo:

$$\dots\dots\dots N_m(D) = m'_D / A_D \quad (4.4)$$

Aqui,  $m'_D$  e  $A_D$  denotam a massa (em gramas) e o peso atômico, respectivamente, para o elemento D.

Concentrações em termos de porcentagem atômica de elemento D numa liga contendo átomos D e E, é definida por:

$$C'_D = \{ N_m(D) / [N_m(D) + N_m(E)] \} \times 100 \quad (4.5)$$

De maneira análoga, a porcentagem atômica do elemento E pode ser determinada.

Cálculos de porcentagem atômica podem ser realizados com base no número de átomos em vez de moles, de vez que cada mol de todas as substâncias contém o mesmo número de átomos.

## IMPERFEIÇÕES MISCELÂNEAS

### 4.4 - DISCORDÂNCIAS - DEFEITOS LINEARES

Uma *discordância* é um defeito linear ou unidimensional ao redor de alguns átomos desalinhados. Um tipo de discordância é apresentado na Figura 4.3; uma porção extra de um plano de átomos, ou meio plano, cuja aresta termina dentro do cristal. Esta é denominada uma **discordância de aresta**; ela é um defeito linear que se centra ao redor da linha que é definida ao longo da extremidade do meio-plano extra de átomos. Esta é às vezes denominada **linha de discordância**, que, para a discordância de aresta na Figura 4.3, é perpendicular ao plano da página. Dentro da região ao redor da discordância de linha está alguma distorção localizada da rede. Os átomos acima da linha de discordância na Figura 4.3 estão espremidos juntos e aqueles abaixo da discordância se encontra puxados para um longe do outro; isto está refletido na ligeira curvatura para os planos verticais de átomos quando eles se fletem ao redor deste meio-plano extra. A magnitude desta distorção decresce com a distância a partir da linha de discordância; em posições bem distantes, a rede cristalina é virtualmente perfeita. Algumas vezes a discordância de linha na Figura 4.3 é representada pelo símbolo  $\perp$ , que também indica a posição da linha de discordância. Uma discordância de linha pode também ser formada por um meio-plano extra de átomos que é incluída na parte da base do cristal; sua designação é um  $\perp$ .

Figura 4.3 - As posições dos átomos ao redor de uma discordância de aresta; meio-plano extra de átomos mostrado em perspectiva. (Adaptado a partir de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976,p.153).

Existe um outro tipo de discordância, denominada uma **discordância em parafuso**, que pode ser pensada como sendo formada por uma tensão cizalhante que é aplicada para produzir a distorção mostrada na Figura 4.4a: a região da frente superior do cristal é deslocada de uma distância atômica para a direita em relação à porção da base. A distorção atômica associada a uma discordância em parafuso é também linear e ao longo de uma linha de discordância, linha *AB* na Figura 4.4b. A discordância em parafuso derivou seu nome a partir de um passo ou rampa em espiral ou helicoidal que é traçado ao redor da linha de discordância pelos planos atômicos. Às vezes o símbolo @ é usado para designar uma discordância em parafuso.

Figura 4.4 (a) Uma discordância em parafuso dentro de um cristal. (b) A discordância em parafuso de (a) como visto de cima. A linha de discordância se estende ao longo da linha *AB*. Posições dos átomos acima do plano de escorregamento são designadas por círculos vazios, aquelas abaixo do plano de escorregamento por círculos cheios. (Figura (b) a partir de W.T.Read,Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953).

Muitas discordâncias encontradas em materiais cristalinos provavelmente não são nem discordâncias de aresta pura nem discordâncias em espiral puras, mas sim compostas de ambos os

tipos discordâncias; estas são denominadas **discordâncias mistas**. Todos os 3 tipos de discordâncias estão representados esquematicamente na Figura 4.5; a distorção da rede que é produzida para fora das duas faces é mista, tendo variáveis graus de caráter de espiral e de aresta.

Figura 4.5 (a) Representação esquemática de uma discordância que tem caráter de aresta, parafuso e misto. (b) Vista de topo, onde círculos abertos (vazios) denotam posições de átomos acima do plano de escorregamento. Círculos cheios, posições de átomo abaixo. No ponto A, a discordância é puramente em parafuso, enquanto que no ponto B, é em aresta puramente. Para regiões no meio onde existe curva na linha de discordância, o caráter é misto de aresta e de espiral. (Figura (b) a partir de W.T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953).

A magnitude e direção da distorção da rede associada com a discordância é expressa em termos de **vetor de Burgers**, denotado por um **b**. Vetores de burgers estão indicados nas Figuras 4.3 e 4.4 para discordâncias de aresta e de parafuso, respectivamente. Além disso, a natureza de uma discordância (isto é, aresta, parafuso ou mista) é definida pelas orientações relativas da linha de discordância e do vetor de Burgers. Para uma discordância de aresta, eles são perpendiculares entre si (Figura 4.3), enquanto que para uma discordância em parafuso, ambos são paralelos (Figura 4.4); eles não são nem perpendiculares nem paralelos para uma discordância mista. Também, mesmo embora uma discordância mude direção e natureza dentro de um cristal (por exemplo, a partir de aresta para mista para parafuso), o vetor de Burgers será o mesmo em todos os pontos ao longo de sua linha. Por exemplo, todas posições da discordância curva na Figura 4.5 terão mostrado o vetor de Burgers. Para materiais metálicos, o vetor de Burgers para uma discordância apontará numa direção cristalográfica densamente empilhada e será de magnitude igual ao espaçamento interatômico.

Discordâncias podem ser observadas em materiais cristalinos usando técnicas de microscopia eletrônica. Na Figura 4.6, uma micrografia eletrônica de transmissão de alta amplificação, linhas escuras são as discordâncias.

Virtualmente todos os materiais cristalinos contém algumas discordâncias que são introduzidas durante a solidificação, durante a deformação plástica, e como uma consequência de tensões térmicas que resultam do rápido resfriamento. Discordâncias são envolvidas em deformações plásticas de materiais cristalinos, a discussão das quais é deferida ao Capítulo 7.

Figura 4.6 - Uma micrografia eletrônica de transmissão de uma liga de titânio na qual as linhas escuras são discordâncias, 51450 x. (Cortesia de M.R. Plichta, Michigan Technological University).

#### 4.5 - DEFEITOS INTERFACIAIS

Defeitos interfaciais são contornos que têm 2 dimensões e normalmente separam regiões dos materiais que têm diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Estas imperfeições incluem superfícies externas, contornos de grão, contornos de maclas, falhas de empilhamento e contornos de fases.

## Superfícies Externas

Um dos contornos mais óbvios é a superfície externa, que é considerada como uma imperfeição visto que ela representa o contorno ao longo do qual a estrutura do cristal termina. Átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e estão, portanto, num estado de maior energia do que os átomos nas posições do interior. As ligações destes átomos da superfície que não estão satisfeitas dão origem a uma energia de superfície, expressa em unidades de energia por unidade de área ( $\text{J/m}^2$  ou  $\text{erg/cm}^2$ ). Para reduzir esta energia, materiais tendem a minimizar, se for de qualquer modo possível, a área de superfície total. Por exemplo, líquidos assumem uma forma tendo uma área mínima - as gotículas se tornam esféricas. Naturalmente, isto não é possível com sólidos, que são mecânicamente rígidos.

## Contornos de grão

Um outro defeito interfacial, o contorno de grão, foi introduzido na Seção 3.13 como o contorno separando 2 pequenas grãos ou cristais tendo diferentes orientações cristalográficas em materiais policristalinos. Um contorno de grão é representado esquematicamente a partir de uma perspectiva atômica na Figura 4.7. Dentro da região de contorno, que é provavelmente justo várias distâncias atômicas de largura, existe uma certa desajuste atômico ao longo do qual existe uma transição a partir da orientação cristalina de um grão para aquela de um grão adjacente.

Figura 4.7 - Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto-ângulo e as posições dos átomos adjacentes.

Vários graus de desalinhamento cristalográfico entre grãos adjacentes são possíveis (Figura 4.7). Quando este desajuste de orientação é leve, da ordem de uns poucos graus, então o termo *contorno de grão de pequeno ângulo* é usado. Estes contornos podem ser descritos em termos de disposição de discordâncias. Um contorno de grão simples de pequeno ângulo é formado quando discordâncias de aresta são alinhadas na maneira indicada na Figura 4.8. Este tipo é chamado um *contorno de inclinação* (*tilt boundary*); o ângulo de desorientação,  $\theta$ , é também indicado na figura. Contornos de grão de torção (*twist*) de baixo ângulo resulta a partir de uma disposição de discordâncias em parafuso. Frequentemente, regiões de material separadas por contornos de grão de pequeno ângulo são denominadas *subgrãos*.

Figura 4.8 - Demonstração de como um contorno de grão de inclinação (tilt) tendo uma desorientação de ângulo  $\theta$  resulta do alinhamento de discordâncias de aresta.

Nem todos os átomos estão ligados a outros átomos ao longo de um contorno de grão e, conseqüentemente, existe uma energia de contorno interfacial ou de grão similar àquela da energia



superficial descrita acima. A magnitude desta energia é uma função do grau de desorientação, sendo maior para contornos de alto ângulo. Contornos de grão são quimicamente mais reativos do que os grãos em si como uma consequência desta energia de contorno. Além disto, átomos de impureza às vezes se segregam preferencialmente ao longo destes contornos por causa do seu estado de maior energia. A energia interfacial total é menor em materiais grãos grandes ou grosseiros do que em materiais de granulação fina, de vez que existe uma menor área de contorno total no primeiro. Grãos crescem a elevadas temperaturas a fim de reduzir a energia, um fenômeno explicado na Seção 7.13.

A despeito deste desordenado arranjo de átomos e falta de ligação completa ao longos contornos de grão, um material policristalino é ainda muito forte; forças coesivas dentro e através do contorno estão presentes. Além disso, a densidade de uma amostra policristalina é virtualmente idêntica daquela de um monocristal do mesmo material.

## **Contornos de Macla**

Um *contorno de macla* ( *twin boundary*) é um tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma específica simetria de rede especular; isto é, átomos de um lado do contorno estão localizados em posições de imagem de espelho dos átomos que estão do outro lado (Figura 4.9). A região de material entre estes contornos é apropriadamente denominada uma macla (twin). Maclas resultam de deslocamentos atômicos que são produzidos a partir de forças de cisalhamento mecânico aplicadas (maclas mecânicas) e também durante os tratamentos térmicos de recozimento em seguida à deformação (maclas de recozimento). Maclação ocorre num definido plano cristalográfico e numa direção específica, sendo que ambos dependem da estrutura cristalina. Maclas de recozimento são tipicamente encontradas em metais que têm estrutura cúbica de face centrada (CFC), enquanto que as maclas mecânicas são observadas em metais CCC e HC. O papel das maclas mecânicas no processo de deformação é discutido na Seção 7.7. Maclas de recozimento podem ser observadas em fotomicrografia de amostras policristalinas de latão mostradas na Figura 4.11c. As maclas correspondem àquelas regiões tendo lados relativamente retos e paralelos e um contraste visual diferente daquele de regiões de grãos sem maclas dentro das quais eles residem. Uma explicação para a variedade de contrastes texturais nesta fotomicrografia é fornecida na Seção 4.9.

Figura 4.9 - Diagrama esquemático mostrando um contorno ou plano de macla e as posições dos átomos adjacentes (círculos escuros).

## **Defeitos Interfaciais Miscelâneos**

Outros defeitos interfaciais são possíveis para incluir falhas de empilhamento, contornos de fases e paredes de domínio ferromagnético. Falhas de empilhamento são encontradas em metais CFC quando existe uma interrupção na sequência de empilhamento ABCABCABC... de planos estreitamente compactados (Seção 3.11). Contornos de Fase existem em materiais multifásicos (Seção 9.3) através do qual existe uma mudança repentina em características físicas e químicas.

Para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, o contorno que separa regiões tendo diferentes direções de magnetização é denominado uma parede de domínio, que é discutido na seção 21.7.

Associada a cada um dos defeitos discutidos nesta seção está uma energia interfacial, cuja magnitude depende do tipo de contorno e também varia de material para material. Normalmente, a energia interfacial será a máxima para as superfícies externas e a mínima para as paredes de domínio.

#### 4.6 - DEFEITOS DE MASSA OU DE VOLUME

Existem outros defeitos em todos os materiais sólidos que são muito maiores do que aqueles discutidos até aqui. Estes incluem poros, trincas, inclusões estranhas e outras fases. Elas são normalmente introduzidas durante as etapas de processamento e de fabricação. Alguns destes defeitos e seus efeitos sobre as propriedades dos materiais são discutidos em subsequentes capítulos.

#### 4.7 - VIBRAÇÕES ATÔMICAS

Cada átomo num material sólido está vibrando muito rapidamente ao redor de sua posição na rede dentro do cristal. Num certo sentido, estas vibrações pode ser pensadas como imperfeições ou defeitos. Em qualquer instante de tempo nem todos os átomos vibram com a mesma frequência e amplitude, nem com a mesma energia. Numa dada temperatura existirá uma distribuição de energias para os átomos constituintes ao redor de uma energia média. Ao longo do tempo, a energia vibracional de qualquer específico átomo variará também de uma maneira randômica. Com a elevação da temperatura, esta energia média aumenta e, de fato, a temperatura de um sólido é realmente justo uma medida da atividade vibracional média de átomos e moléculas. À temperatura ambiente, uma frequência vibracional característica é da ordem de  $10^{13}$  vibrações por segundo, enquanto que a amplitude é alguns milhares de um nanômetro.

Muitas propriedades e processos em sólidos são manifestações deste movimento atômico vibracional. Por exemplo, fusão ocorre quando as vibrações são suficientemente vigorosas para romper grande número de ligações atômicas. Uma discussão mais detalhada de vibrações atômicas e as suas influências sobre as propriedades dos materiais é apresentada no Capítulo 20 .

### **EXAME MICROSCÓPICO**

#### 4.8 - GERAL

Ocasionalmente é necessário ou desejável examinar os elementos estruturais e defeitos que influenciam as propriedades dos materiais. A capacidade para executar tais exames é importante: primeiro, para assegurar que associações entre as propriedades e estrutura (e defeitos) estão bem entendidas e, segundo , para prever as propriedades de materiais uma vez estas correlações tenham sido estabelecidas. Várias das técnicas que são comumente usadas em tais investigações são a seguir discutidas.

Alguns elementos estruturais são de dimensões *macroscópicas*, isto é, são grandes suficientes para serem observadas a olho nu. Por exemplo, a forma e o tamanho ou diâmetro médio dos grãos para uma amostra policristalina são elementos estruturais importantes. Grãos macroscópicos são às vezes evidentes em postes de iluminação de rua e também em latas de lixo. Grãos relativamente grandes tendo diferentes texturas são claramente visíveis na superfície da seção de um lingote de chumbo mostrada na Figura 4.10. Entretanto, em muitos materiais os grãos constituintes são de dimensões microscópicas, tendo diâmetros que podem ser da ordem de micrômetros<sup>3</sup> e seus detalhes devem ser investigados usando algum tipo de microscópio. Tamanhos e formas de grão são apenas 2 características que são denominadas **microestrutura**; estas e outras características microestruturais são discutidas em capítulos subsequentes.

---

3

Um micrômetro ( $\mu\text{m}$ ), frequentemente chamado micron, é  $10^{-6}\text{m}$ .

---

Figura 4.10 - Lingote de chumbo de alta pureza no qual os grãos individuais podem ser discernidos (distinguidos). 0,7x. (Reproduzido com permissão a partir de *Metals Handbook*, Vol.9, 9a. Edição, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.

#### 4.9 - MICROSCOPIA

Os microscópios tanto ótico quanto eletrônico são comumente usados em **microscopia**. Estes instrumentos ajudam em investigações das características estruturais de todos os 3 tipos de materiais (metais, cerâmicas e polímeros). Muitas outras técnicas empregam equipamento fotográfico em conjunção com o microscópio; a fotografia na qual a imagem é registrada é chamada **fotomicrografia**.

##### **Microscopia Ótica**

Com microscopia ótica, o microscópio de luz é usado para estudar a microestrutura; sistemas ótico e de iluminação são seus elementos básicos. Para materiais que são opacos à luz visível (todos os metais de muitas cerâmicas e polímeros), apenas a superfície é submetida à observação e o microscópio de luz deve ser usado num modo refletivo. Contrastes na imagem produzem resultados decorrentes de diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Investigações deste tipo são muitas vezes denominadas *metalográficas*, de vez que metais foram os primeiros materiais examinados usando esta técnica.

Normalmente, cuidadosas e meticulosas preparações de superfície são necessárias para revelar os importantes detalhes da microestrutura. A superfície da amostra deve ser primeiro lixada e polida até um acabamento liso e especular. Isto é realizado pelo uso de sucessivamente mais finas lixas de papel e de pós abrasivos (de alumina ou diamante). A microestrutura é revelada por um

tratamento de superfície usando um apropriados reagente químico num procedimento chamado *ataque*. A reatividade química dos grãos de alguns materiais monofásicos depende da orientação cristalográfica. Consequentemente, numa amostra policristalina, características de ataque variam de grão a grão. Figura 4.11b mostra como normalmente luz incidente é refletida pelos 3 grãos atacados da superfície, cada um tendo uma diferente orientação cristalográfica. A Figura 4.11b esboça a estrutura da superfície tal como ela apareceria quando vista com o microscópio; o brilho ou a textura de cada grão depende das suas propriedades de reflectância. Uma microfotografia de uma amostra policristalina exibindo estas características é mostrada na Figura 4.11c.

Figura 4.11 - (a) Grãos polidos e atacados tal como eles poderiam aparecer quando vistos com um microscópio ótico. (b) Seção tomada através destes grãos mostrando como as características de ataque e resultante textura da superfície varia de grão a grão por causa das diferenças em orientação cristalográfica. (c) Fotomicrografia de uma amostra de latão policristalino. 60x. (Fotomicrografia cortesia de J.E.Burke, General Electric Co.).

Também, pequenos sulcos se formam nos contornos de grão como uma consequência do ataque. De vez que átomos que estão ao longo de regiões de contorno de grão são quimicamente mais ativos, eles se dissolvem numa taxa maior do que aqueles que estão no interior dos grãos. Estes sulcos se tornam distinguíveis quando vistos através de um microscópio porque eles refletem luz num ângulo diferente daquele dos grãos em si; este efeito é exibido na figura 4.12a. A Figura 4.12b é um fotomicrografia de uma amostra policristalina na qual os sulcos de contorno de grão são claramente visíveis como linhas escuras.

Quando a microestrutura de uma liga bifásica deve ser examinada, é escolhido um reagente de ataque capaz de produzir uma textura diferente para cada fase de maneira que fases diferentes possam ser distinguidas umas das outras.

Figura 4.12 - (a) Seção de um contorno de grão e do sulco da sua superfície produzido por ataque; as características de reflexão da luz na vizinhança do sulco são mostradas. (b) Fotomicrografia de uma superfície polida e atacada de uma amostra policristalina de uma liga de ferro-cromo na qual os contornos de grão aparecem escuros. 100x. (Fotomicrografia cortesia de L.C. Smith e C. Brady, National Bureau of Standards, Washington, DC.).

## Microscopia Eletrônica

O limite superior de ampliação possível com um microscópio ótico é aproximadamente de 2000 diâmetros. Consequentemente, alguns elementos estruturais são demasiado finos ou pequenos para permitir observação usando microscopia ótica. Sob tais circunstâncias o microscópio eletrônico, que é capaz de ampliações muito maiores, pode ser empregado.

Uma imagem da estrutura sob investigação é formada usando feixes de elétrons em vez de uma radiação de luz. De acordo com a mecânica quântica, um elétron com velocidade da luz se tornará ondulatório, tendo um comprimento de onda que é inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerado através de grandes voltagens, elétrons tornam-se capazes de terem

comprimentos de onda da ordem de 0,003 nm (3 pm). Altas ampliações e poderes de resolução destes microscópios são consequências de pequenos comprimentos de onda dos feixes de elétrons; de fato, características atômicas podem ser resolvidas. O feixe de elétron é focado e a imagem é formada com lentes magnéticas; por outro lado a geometria dos componentes do microscópio é essencialmente a mesma dos sistemas óticos. Modos de operação tanto de transmissão quanto de reflexão são possíveis para microscópios eletrônicos.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão.** A imagem vista com um **microscópio eletrônico de transmissão (MET ou TEM, em inglês)** é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Detalhes das características microestruturais internas são acessíveis para observação; contrastes na imagem são produzidos por diferenças no espalhamento ou difração do feixe produzido entre os vários elementos da microestrutura ou do defeito. De vez que materiais sólidos são altamente absorvedores para os feixes eletrônicos, uma amostra para ser examinada deve ser preparada na forma de uma lâmina muito fina; isto assegura transmissão através da amostra de uma fração do feixe incidente. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico de maneira que a imagem possa ser vista. Ampliações de aproximadamente 1000000x são possíveis com microscopia eletrônica de transmissão, que é frequentemente utilizada no estudo de discordâncias.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão.** Uma inovação mais recente, tendo provado ser uma extremamente útil ferramenta de investigação (pesquisa), é o **microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM, em inglês)**. A superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétron e o feixe de elétron refletido (ou retro-espalhado) é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra. A superfície pode ou não pode ser polida e atacada, mas deve ser eletricamente condutiva; um muito fino revestimento metálico deve ser aplicado a materiais não condutivos. Ampliações variando de 10 a mais do que 50000 diâmetros são possíveis, do mesmo modo que são possíveis grandes profundidades de campo. Equipamento acessório permite análise qualitativa e semiquantitativa da composição elementar de muito localizadas áreas de superfície.

Exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais. Isto se tornará evidente nos subseqüentes capítulos que correlacionam a microestrutura com as várias características e propriedades. Exame de microestrutura é também útil para determinar o modo da fratura mecânica, para prever as propriedades mecânicas de ligas, para mostrar se uma liga foi corretamente tratada termicamente e também para projetar ligas com novas combinações de propriedades.

#### 4.10 - DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO

O tamanho de grão é às vezes determinado quando as propriedades de um material policristalino estiver sendo considerado. Neste sentido, existe um número de técnicas pelas quais tamanho é especificado em termos de volume médio de grão, diâmetro médio de grão ou área média de grão. Tamanho de grão pode ser estimado pelo uso de um método do intercepto, descrito a seguir. Linhas

retas todas de mesmo comprimento são traçadas através de várias fotomicrografias que mostram a estrutura do grão. Os grãos intersectados por cada segmento de linha são contados; o comprimento de linha é então dividido pelo número médio de grãos intersectados, tomados sobre todos os segmentos de linha. O diâmetro médio de grão é encontrado pela divisão deste resultado pela ampliação linear das fotomicrografias.

Provavelmente o método mais comum utilizado é, entretanto, aquele descoberto pela American Society for Testing and Materials (ASTM). A ASTM preparou 10 cartas (gráficos) padrões de comparação, todas tendo diferentes tamanhos de grão médios. Para cada carta (gráfico) é atribuída um número compreendido entre 1 e 10, que é denominado *número de tamanho de grão*; quanto maior este número tanto menores os grãos. Uma amostra deve ser apropriadamente preparada para revelar a estrutura de grão, que é fotografada numa ampliação de 100x. Tamanho de grão é expresso em termos do número de tamanho de grão da carta que mais de perto se ajusta (se identifica) aos grãos na micrografia. Assim uma determinação visual relativamente simples e conveniente de número de tamanho de grão é possível. Número de tamanho de grão é usado extensivamente na especificação de aços.

A justificativa racional por detrás da alocação (atribuição) do número de tamanho de grão a estas várias cartas é a seguinte. Seja  $n$  representando o número de tamanho de grão, e  $N$  o número médio de grãos por polegada quadrada numa ampliação de 100x. Estes 2 parâmetros estão relacionados um ao outro através da expressão

$$N = 2^{n-1} \quad (4.6)$$

## 5. DIFUSÃO

### 5.1 - INTRODUÇÃO

Muitas reações e processos que são importantes no tratamento de materiais baseiam-se na transferência de massa quer dentro de um sólido específico (ordinariamente num nível microscópico) quer a partir de um líquido, um gás ou uma outra fase sólida. Isto é necessariamente realizado por **difusão**, o fenômeno do transporte de material por movimento atômico. Este capítulo discute os mecanismos atômicos pelos quais ocorre a difusão, a matemática da difusão e a influenciada temperatura e das espécies difusoras sobre a taxa de difusão.

O fenômeno da difusão pode ser demonstrado com o uso de um *par de difusão*, que é formado pela união de 2 barras de 2 metais diferentes juntas de maneira que exista contato íntimo entre as 2 faces, como ilustrado para cobre e níquel na Figura 5.1, que inclui representações esquemáticas de posições de átomos e composição através da interface. Este par é aquecido durante um período de tempo extenso numa temperatura elevada (mas abaixo da temperatura de fusão de ambos os metais) e resfriada até a temperatura ambiente. Análise química revelará uma condição similar àquela representada na Figura 5.2, isto é, cobre puro e níquel puro nas 2 extremidades do par, separados por uma região ligada. As concentrações de ambos os metais variam com a posição como mostrado na Figura 5.2c. Este resultado indica que átomos de cobre se migraram ou se difundiram para dentro do níquel e que o níquel se difundiu para dentro do cobre. Este processo, pelo qual átomos de um metal se difundem para dentro de um outro, é denominado **interdifusão** ou **difusão de impureza**.

Figura 5.1 - (a) Par de difusão cobre-níquel antes de um tratamento térmico de alta temperatura (b)Representações esquemáticas de localizações de átomos de Cu (círculos coloridos) e de Ni (círculos pretos) dentro do par de difusão. (c) Concentrações de cobre e de níquel como uma função da posição através do par.

Figura 5.2 - (a) O par de difusão cobre-níquel após tratamento térmico a alta temperatura, mostrando a zona de difusão ligada. (b) Representações esquemáticas de localizações de átomos de Cu (círculos coloridos) e de Ni (círculo pretos) dentro do par. (c) Concentrações de cobre e de níquel como uma função de posição através do par.

Interdifusão pode ser discernida (distinguida) a partir de uma perspectiva macroscópica por mudanças em concentração que ocorre ao longo do tempo, como no exemplo do par de difusão Cu-Ni. Existe um arraste ou transporte líquido de átomos a partir de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração.

Difusão ocorre também para metais puros, mas todos os átomos que trocam posições são do mesmo tipo; isto é denominado **auto-difusão**. Naturalmente, auto-difusão normalmente não está

sujeita à observação através da verificação de mudanças composicionais.

## 5.2 - MECANISMOS DE DIFUSÃO

De uma perspectiva atômica, difusão é justo a migração em etapas de átomos de um sítio de rede para outro sítio da rede. De fato, os átomos em materiais sólidos se encontram em movimento constante, rapidamente mudando de posições. Para que um átomo se mova, duas condições devem ser satisfeitas: (1) deve existir um sítio adjacente vazio, e (2) o átomo deve ter suficiente energia para quebrar as ligações com seus átomos vizinhos e assim causar uma distorção da rede durante o deslocamento. Esta energia é vibracional em natureza (Seção 4.7). Numa temperatura específica alguma pequena fração do número total de átomos são capazes de realizar o movimento difusivo, em virtude das magnitudes das energias de vibração. Esta fração aumenta com o aumento da temperatura.

Vários modelos diferentes para o movimento atômico têm sido propostos; destas possibilidades, existem duas dominantes para a difusão metálica.

### Difusão Através Vacâncias

Um mecanismo envolve a intertroca de um átomo a partir de uma posição normal da rede para um adjacente sítio de rede vazio ou vacância, como esquematicamente representado na Figura 5.3a. Este mecanismo é apropriadamente denominado **difusão através vacância**. Naturalmente, este processo necessita a presença de vacâncias e a extensão na qual a difusão através de vacância pode ocorrer é uma função do número destes defeitos presentes; concentrações significativas de vacâncias podem existir em metais a elevadas temperaturas (Seção 4.2). De vez que átomos em difusão e vacâncias trocam posições entre si, a difusão de átomos num sentido corresponde ao movimento de vacâncias no sentido oposto. Tanto a auto-difusão quanto a interdifusão ocorre por este mecanismo; para a última, os átomos impurezas devem substituir os átomos hospedeiros.

Figura 5.3 Representações esquemáticas de (a) difusão através de vacâncias e (b) difusão intersticial.

### Difusão Intersticial

O segundo tipo de difusão envolve átomos que se migram de uma posição intersticial para uma outra vizinha que esteja vazia. Este mecanismo é encontrado para interdifusão de impurezas tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que têm átomos que são pequenos suficientes para se ajustar às posições intersticiais. O átomos hospedeiros ou de impureza substitucional raramente formam intersticiais e normalmente não se difundem através deste mecanismo. Este fenômeno é apropriadamente denominado **difusão intersticial** (Figura 5.3b).

Em muitas ligas metálicas, difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que difusão através de vacâncias, de vez que átomos intersticiais são menores do que os átomos da rede e,



assim, mais móveis. Além disto, existem mais posições intersticiais vazias do que vacâncias; portanto, a probabilidade de movimento atômico intersticial é maior do que a difusão através vacância.

### 5.3 - DIFUSÃO EM ESTADO PERMANENTE

Difusão é um processo que depende do tempo, isto é, num sentido microscópico, a quantidade de um elemento que é transportado dentro de um outro é uma função do tempo. Às vezes é necessário conhecer o quanto rapidamente a difusão ocorre, ou a taxa de transferência de massa. Esta taxa é frequentemente expressa como um **fluxo de difusão** ( $J$ ), definido como a massa (ou, equivalentemente, o número de átomos)  $M$  que se difundem perpendicularmente por unidade de área através de uma seção reta do sólido por unidade de tempo. Em forma matemática, isto pode ser expresso como

$$J = (M / At) \quad (5.1a)$$

onde  $A$  denota a área através da qual a difusão está ocorrendo e  $t$  é o tempo no qual a difusão ocorre. Em forma diferencial, esta expressão se torna

$$J = dM / A dt \quad (5.1b)$$

As unidades de  $J$  são quilogramas ou átomos metro quadrado por segundo ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$  ou  $\text{átomos}/\text{m}^2\text{s}$ ).

Se o fluxo de difusão não varia com o tempo, então existe uma condição de estado estacionário. Um exemplo comum de **difusão em estado estacionário** é a difusão de átomos de um gás através de uma placa de metal para a qual as concentrações (ou pressões) das espécies que se difundem em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes. Isto está representado esquematicamente na Figura 5.4a.

Figura 5.4 (a) Difusão em estado estacionário através de uma fina placa. (b) Um perfil linear de concentração para a situação de difusão em (a).

Quando a concentração  $C$  é graficada contra a posição  $x$  (ou distância) dentro do sólido, a curva resultante é denominada **perfil de concentração**; a inclinação num ponto particular nesta curva é o **gradiente de concentração**:

$$\text{gradiente de concentração} = dC/dx \quad (5.2a)$$

No presente tratamento, o perfil de concentração é suposto linear, como esboçado na Figura 5.4b e

$$\text{gradiente de concentração} = \Delta C / \Delta x = (C_A - C_B) / (x_A - x_B) \quad (5.2b)$$

Para problemas de difusão, é usualmente muito conveniente exprimir concentração em termos de massa de espécies difusoras por unidade de volume do sólido ( $\text{kg}/\text{m}^3$  ou  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A matemática da difusão em estado estacionário numa única direção ( $x$ ) é relativamente simples, visto que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração através da expressão

$$J = -D (dC/dx) \quad (5.3)$$

A constante de proporcionalidade  $D$  é denominada **coeficiente de difusão**, que é expresso em metros quadrados por segundo. O sinal negativo nesta expressão indica que o sentido de difusão é gradiente de concentração abaixo, a partir de uma alta concentração para uma baixa concentração. A Equação 5.3 é às vezes denominada **primeira lei de Fick**.

Algumas vezes o termo **força motriz** é usado no contexto do que compele (obriga) uma reação a ocorrer. Para reação de difusão, várias de tais forças são possíveis; mas quando a difusão se fizer de acordo com a Equação 5.3, o gradiente de concentração é a força motriz.

Um exemplo prático de difusão em estado estacionário é encontrado na purificação do gás hidrogênio. Um lado de uma folha de metal paládio é exposto ao gás impuro composto de hidrogênio e outras espécies gasosas tais como nitrogênio, oxigênio, e vapor d'água. O hidrogênio se difunde seletivamente através da chapa de paládio para o outro lado, que é mantido a uma pressão de hidrogênio constante e inferior à do primeiro lado.

## PROBLEMA EXEMPLO 5.1

### 5.4 - DIFUSÃO EM ESTADO NÃO-ESTACIONÁRIO

Figura 5.5 - Perfis de concentração para difusão em regime não estacionário tomado em 3 diferentes tempos,  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ .

Muitas situações práticas de difusão são de difusão em estado não-estacionário. Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração nalgum ponto particular num sólido varia com o tempo, resultando um acúmulo líquido ou uma decréscimo líquido (esgotamento) das espécies difusoras. Isto é ilustrado na Figura 5.5, que mostra perfis de concentração em 3 diferentes tempos de difusão. Sob condições de estado não estacionário, o uso da Equação 5.3 não é mais conveniente; equação diferencial parcial para estado não estacionário

$$\partial C / \partial t = \partial \{D(\partial C / \partial x)\} / \partial x \quad (5.4a)$$

conhecida como a **segunda lei de Fick**, é usada. Se o coeficiente de difusão for independente da composição (que deveria ser verificada para cada particular situação de difusão), Equação 5.4.a se simplifica para

$$\dots\dots\dots \partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (5.4b)$$

Soluções para esta expressão (concentração em termos tanto de posição quanto de tempo) são possíveis quando condições de contorno fisicamente significativas forem especificadas. Coleções compreensivas destas são fornecidas por Crank e por Carslaw & Jaeger (vide Referências).

Uma solução praticamente importante é aquela para um sólido semi-infinito<sup>1</sup> no qual a concentração superficial é mantida constante. Frequentemente, a fonte da espécie difusora é uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida num valor constante. Além disto, as seguintes suposições são feitas:

(1a) Antes da difusão, quaisquer átomos do soluto difusor no sólido são uniformemente distribuídos com concentração de  $C_o$ .

(2a.) O valor de  $x$  na superfície é zero e aumenta com a distância para dentro do sólido.

(3a.) O tempo é tomado como igual a zero no instante antes que o processo de difusão comece.

---

<sup>1</sup> Uma barra de sólido é considerada como uma barra infinita quando nenhum dos átomos em difusão atinge a extremidade da barra durante o tempo no qual a difusão ocorre. Uma barra de comprimento  $l$  é considerada como sendo semi-infinita quando  $l > 10 Dt$ .

---

Estas condições de contorno são simplesmente estabelecidas do seguinte modo:

Para  $t = 0$ ,  $C = C_o$  em  $0 \leq x \leq \infty$

Para  $t > 0$ ,  $C = C_s$  (a concentração superficial constante) em  $x = 0$ .

$C = C_o$  em  $x = \infty$

Aplicação destas condições de contorno à Equação 5.4b fornece a solução

$$(C_x - C_o)/(C_s - C_o) = 1 - \text{erf} \{x / [2 (Dt)^{1/2}]\} \quad (5.5)$$

onde  $C_s$  representa a concentração numa profundidade  $x$  após o tempo  $t$ . A expressão  $\text{erf} \{x / [2 (Dt)^{1/2}]\}$  é a função erro de Gauss<sup>2</sup>, cujos valores são fornecidos em tabelas matemáticas para vários valores de  $\{x/[2(Dt)^{1/2}]\}$ ; uma listagem parcial é fornecida na Tabela 5.1. Os parâmetros de concentração que aparecem na Equação 5.5 são vistos na Figura 5.6, um perfil de concentração tomado num tempo específico. Equação 5.5 assim demonstra a correlação entre concentração, posição e tempo, isto é, que  $C_x$ , sendo uma função do parâmetro adimensional  $\{x/(Dt)^{1/2}\}$ , pode ser determinado em qualquer tempo e posição se os parâmetros  $C_o$ ,  $C_s$  e  $D$  forem conhecidos

Tabela 5.1 - Tabulação de Valores da Função Erro

Figura 5.6 - Perfil de concentração para difusão em estado não-estacionário; parâmetro de concentração relacionam-se à Equação 5.5.

---

<sup>2</sup> Esta função erro de Gauss é definida por

$$\text{erf}(z) = [2/(\pi)^{1/2}] \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

onde  $\{x/[2(Dt)^{1/2}]\}$  foi substituído pela variável  $z$ .

---

Suponha que seja desejado encontrar alguma concentração específica de soluto,  $C_I$ , numa liga; o lado esquerdo da Equação 5.5 agora torna-se

$$(C_I - C_0) / (C_s - C_0) = \text{constante}$$

Se este for o caso, o lado direito desta mesma expressão ( na Eq.5.5) é também constante e, subsequentemente,

$$\{x/[2(Dt)^{1/2}]\} = \text{constante} \quad (5.6a)$$

ou

$$[x^2 / Dt] = \text{constante} \quad (5.6b)$$

Alguns cálculos de difusão são assim facilitados com base nesta correlação, como demonstrado no Problema Exemplo 5.3.

#### PROBLEMA EXEMPLO 5.2

#### PROBLEMA EXEMPLO 5.3

### 5.5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A DIFUSÃO

#### Espécies Difusoras

A magnitude do coeficiente de difusão  $D$  é indicativo da taxa na qual átomos de hidrogênio se difundem. A Tabela 5.2 lista coeficiente de difusão, tanto de auto-difusão quanto de interdifusão, para vários sistemas metálicos. A espécie difusora bem como o material hospedeiro influenciam o coeficiente de difusão. Por exemplo, existe uma significativa diferença na magnitude entre autodifusão do ferro e difusão de carbono no ferro  $\alpha$  a 500°C, o valor  $D$  sendo maior para a autodifusão do carbono ( $1,1 \times 10^{-20}$  versus  $2,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Esta comparação também fornece um contraste entre taxas de difusão via vacância e difusão intersticial como discutido acima. Autodifusão ocorre por um mecanismo de vacância, enquanto que a difusão de carbono no ferro é intersticial.

#### Temperatura

Temperatura tem uma mais profunda influência sobre os coeficientes de difusão e sobre as taxas de difusão. Por exemplo, para a autodifusão de Fe em Ferro- $\alpha$ , o coeficiente de difusão cresce aproximadamente 5 ordens de grandeza (de  $1,1 \times 10^{-20}$  para  $3,9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ao se elevar a temperatura de 500 para 900°C (Tabela 5.2). A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura está relacionada à temperatura de acordo com a equação

$$D = D_o \exp [-Q_d / RT] \quad (5.8)$$

onde

$D_o$  = um pré-exponencial independente da temperatura ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$Q_d$  = **energia de ativação** para difusão ( $\text{J/mol}$ ,  $\text{cal/mol}$ , ou  $\text{eV/átomo}$ )

$R$  = constante do gás,  $8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $1,987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ou  $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$

$T$  = temperatura absoluta (K)

A energia de ativação pode ser pensada como a energia requerida para produzir o movimento difusivo de 1 mol de átomos. Uma grande energia de ativação resulta num relativamente pequeno coeficiente de difusão. A Tabela 5.2 pode também conter uma lista de valores de  $D_o$  e  $Q_d$  para vários sistemas de difusão.

Tomando-se o logaritmo natural da Equação 5.8 resulta

$$\ln D = \ln D_o - [Q_d / R] (1/T) \quad (5.9)$$

De vez que  $D_o$ ,  $Q_d$  e  $R$  são todas constantes, esta expressão toma a forma de uma equação de uma linha reta:

$$y = b + mx$$

onde  $y$  e  $x$  são análogas, respectivamente, às variáveis  $\ln D$  e  $1/T$ . Assim, se  $\ln D$  for graficado contra o recíproco da temperatura absoluta, deveria resultar uma linha reta, tendo como inclinação e intercepto de  $-Q_d/R$  e  $\ln D_o$ , respectivamente. Esta é, de fato, a maneira na qual os valores de  $Q_d$  e  $D_o$  são determinados experimentalmente. A partir de um tal gráfico para vários sistemas de ligas (Figura 5.7), pode-se notar que existe correlação linear em todos os casos mostrados.

Tabela 5.2 - Uma Tabulação de Dados de Difusão

Figura 5.7 - Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão versus o recíproco da temperatura absoluta para vários metais. [Dados tomados a partir de C.J. Smithells e E.A. Brandes (Editores), *Metals Reference Book*, 5a. Edição, Butterworths, Londres, 1976].

#### PROBLEMA EXEMPLO 5.4

### 5.6 - OUTROS PASSOS DE DIFUSÃO

Migração atômica pode também ocorrer ao longo de discordâncias, contornos de grão e superfícies externas. Estes são às vezes chamados *passos de difusão de "curto-circuitos"* na medida em que as taxas são muito maiores do que aquelas para difusão pelo interior da rede cristalina. Entretanto, em muitas situações as contribuições de curto-circuito para o fluxo global de difusão são insignificantes porque as áreas de seção reta destes caminhos são extremamente pequenos.

### 5.7 - PROCESSAMENTO DE MATERIAIS E DIFUSÃO

Algumas propriedades de materiais estão sujeitas a alteração e melhoria como um resultado de processos e transformações que envolvem difusão atômica. Para que estas transformações ocorram dentro de razoáveis períodos de tempo (usualmente da ordem de horas), elas são ordinariamente realizadas em altas temperaturas nas quais as taxas de difusão são comparativamente rápidas. Estes procedimentos de alta temperatura, muitas vezes denominados *tratamentos térmicos*, são utilizados pelo menos 1 vez durante a produção de quase todos materiais comuns metálicos, cerâmicos e poliméricos. Por exemplo, a resistência de alguns aços repousa-se em apropriados tratamentos térmicos (Capítulo 11), o mesmo acontecendo com a integridade mecânica de muitas cerâmicas (Seção 14.9).

## **6. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS METAIS**

### **6.1 - INTRODUÇÃO**

Muitos materiais, quando em serviço, são submetidos a forças ou cargas; exemplos incluem a liga de alumínio a partir da qual uma asa de avião é construída e o aço do eixo da roda de um automóvel. Em tais situações é necessário conhecer as características do material e projetar o elemento estrutural a partir do qual ele é feito de tal maneira que qualquer resultante deformação não será excessiva e fratura não ocorrerá. O comportamento mecânico do material reflete a correlação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. Importantes propriedades mecânicas são resistência mecânica, dureza, ductilidade e rigidez.

As propriedades mecânicas de materiais são apuradas (determinadas) pela execução de cuidadosamente projetados experimentos de laboratório que replicam tanto quanto possível as condições de trabalho. Fatores a serem considerados incluem a natureza da carga aplicada e a sua duração, bem como as condições ambientais. É possível para a carga que ela seja de tração, compressão, ou cisalhamento, e sua magnitude pode ser constante com o tempo, ou ela pode flutuar continuamente. O tempo de aplicação pode ser apenas uma fração de segundo ou ele pode estender-se por um período de muitos anos. A temperatura de serviço pode ser um importante fator.

O papel dos engenheiros estruturais é determinar tensões e distribuições de tensões entre componentes estruturais que são submetidos a bem definidas cargas. Isto pode ser executado por técnicas de testes experimentais e/ou por análises de tensões teóricas e matemáticas. Estes tópicos são tratados em textos tradicionais de análise de tensão e de resistência de materiais.

Engenheiros de materiais e metalúrgicos, por outro lado, estão concernes à produção e fabricação de materiais para satisfazer requisitos de serviço como previstos por estas análises de tensões. Isto necessariamente envolve um entendimento das correlações entre a microestrutura (isto é, características internas) de materiais e suas propriedades mecânicas.

Materiais são frequentemente escolhidos para aplicações estruturais porque eles possuem combinações desejáveis de características mecânicas. A presente discussão está confinada principalmente ao comportamento mecânico de metais; polímeros e cerâmicas estão tratados separadamente porque eles são, num grande grau, mecanicamente dissimilares aos metais. Este capítulo discute o comportamento tensão-deformação de metais e as principais propriedades mecânicas relacionadas a ele e examina outras características mecânicas que são importantes. Tratamentos relacionados aos aspectos microscópicos do mecanismo de deformação e métodos para fortalecer e regular o comportamento mecânico de metais são deferidos para capítulos posteriores.

### **6.2 - CONCEITOS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO**

Se uma carga é estática ou varia de maneira relativamente lenta com o tempo e está aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um elemento estrutural, o comportamento mecânico pode ser determinado por um teste simples de tensão-deformação; este teste é muito

comumente conduzido para metais à temperatura ambiente. Existem 3 principais meios nos quais uma carga pode ser aplicada, isto é: tensão, compressão e cisalhamento (Figura 6.1a, b e c). Na prática de engenharia muitas cargas são de torsão em vez de cisalhamento puro; este tipo de carregamento é ilustrado na Figura 6.1d.

Figura 6.1 (a) Ilustração esquemática de como uma carga de tensão produz uma elongação e deformação linear positiva. Linhas pontilhadas representam a forma antes da deformação; linhas cheias, após a deformação. (b) Ilustração esquemática de como uma carga de compressão produz contração e uma deformação linear negativa. (c) Representação esquemática da deformação cisalhante  $\gamma$ , onde  $\gamma = \tan \theta$ . (d) Representação esquemática da deformação de torsão (isto é, ângulo de torsão  $\phi$ ) produzido por um torque aplicado  $T$ .

## Testes de Tração

Um dos testes mecânicos mais comuns de tensão-deformação é realização em *tração*. Como será visto, o teste de tração pode ser usado para determinar várias propriedades mecânicas de materiais que são importante em projeto. Uma amostra é deformada, usualmente até à fratura, com carga de tração que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo de uma amostra. Uma amostra padrão de tração é mostrada na Figura 6.2. Normalmente, a seção reta é circular, mas amostras retangulares são também usadas. Durante o teste, a deformação é confinada a uma estreita região central, que tem uma seção reta uniforme ao longo do seu comprimento. O diâmetro padrão é aproximadamente 0,5 polegadas (12,8 mm), enquanto que o comprimento da seção reduzida deveria ser pelo menos 4 vezes este diâmetro; 2,25 polegadas (60 mm) é comum. A Base de Medida ou o comprimento de calibre ("gauge length") é usado em cálculos de ductilidade, como discutido na Seção 6.6; o valor padrão é 2,0 polegadas (50mm). A amostra é montada por suas extremidades que são colocadas dentro das garras do aparelho de teste (Figura 6.3). A máquina de teste de tração é projetada para alongar a amostra numa taxa constante e para medir continuamente e simultaneamente a carga aplicada instantânea (com uma célula de carga) e as resultantes elongações (usando um extensômetro). Um teste de tensão-deformação tipicamente toma vários minutos para executar e é destrutivo; isto é, a amostra de teste é permanentemente deformada e usualmente fraturada.

Figura 6.2 - Uma amostra padrão de tração com seção reta circular.

Figura 6.3 - Representação esquemática do aparelho usado para conduzir testes de tensão-deformação. A amostra é alongada pelo travessão ("crosshead") em movimento; célula de carga e extensômetro medem, respectivamente, a magnitude da carga aplicada e a elongação. (Adaptado a partir 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, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

O resultado de uma tal teste de tração é recordado numa carta de formulário contínuo como carga ou força versus elongação. Estas características carga-deformação são dependentes do



tamanho da amostra. Por exemplo, requerir-se-á 2 vezes a carga para produzir a mesma elongação se a área da seção reta da amostra for dobrada. Para minimizar estes fatores geométricos, carga e elongação são normalizadas para os respectivos parâmetros de **tensão de engenharia** e **deformação de engenharia**. Tensão de engenharia  $\sigma$  é definida pela correlação

$$\sigma = F / A_o \quad (6.1)$$

onde  $F$  é a carga instantânea aplicada perpendicularmente à seção reta da amostra, em unidade de libra-força (lb<sub>f</sub>) ou newtons (N) e  $A_o$  é área da seção reta original antes que qualquer carga seja aplicada (in<sup>2</sup> ou m<sup>2</sup>). As unidades de tensão de engenharia (referidas subsequentemente justo como tensão) são libra-força por polegada quadrada, psi (Costumeiro nos Estados Unidos da América) ou megapascals, MPa (SI); 1 MPa = 10<sup>6</sup>N/m<sup>2</sup>.<sup>1</sup>

Deformação de engenharia  $\epsilon$  é definida de acordo com a relação

$$\epsilon = [(l_i - l_o) / l_o] = \Delta l / l_o \quad (6.2)$$

na qual  $l_o$  é o comprimento original antes que qualquer carga seja aplicada e  $l_i$  é o comprimento instantâneo. Às vezes a quantidade  $l_i - l_o$  é denotada como  $\Delta l$  e é a elongação de deformação ou mudança em comprimento em algum instante, como referenciado ao comprimento original. Deformação de engenharia (subsequentemente chamada, tão somente, deformação) é adimensional, mas polegada por polegada ou metros por metro são às vezes usadas; o valor de deformação é obviamente independente do sistema de unidades. Às vezes deformação é também expressa como uma porcentagem, na qual o valor de deformação é multiplicado por 100.

---

<sup>1</sup> Conversão a partir de um sistema de tensão para o outro é feito pela correlação

$$145 \text{ psi} = 1 \text{ MPa}$$

---

## Testes de Compressão

Testes de tensão de compressão-deformação podem ser conduzidos se as forças em serviço forem deste tipo. Um teste de compressão é conduzido numa maneira similar àquela de um teste de tração, exceto que a força é compressiva e a amostra se contrai ao longo da direção da tensão. Equações 6.1 e 6.2 são usadas para calcular tensão e deformação, respectivamente. Por convenção, uma força compressiva é tomada como negativa, o que fornece uma tensão negativa. Além disso, de vez que  $l_o$  é maior do que  $l_i$ , deformações compressivas calculadas a partir da Equação 6.2 são necessariamente também negativas. Testes de tração são comuns porque eles são mais fáceis de executar; também, para muitos materiais usados em aplicações estruturais, muito pouca informação adicional é obtida a partir de testes de compressão de vez que um material se comporta da mesma maneira em cada teste. Testes compressivos são usados quando um comportamento de material sob grandes e permanentes deformações (por exemplo, plástico) é desejado, como em aplicações de fabricação.

## Testes de Cizalhamento e Torsão

Para testes realizados usando uma força cizalhante pura como mostrado na Figura 6.1c, a tensão cizalhante  $\tau$  é calculada de acordo com a relação

$$\tau = F / A_o \quad (6.3)$$

onde  $F$  é a carga ou força imposta paralelamente às faces superior e inferior, cada uma das quais tem uma área de  $A_o$ . A deformação cizalhante  $\gamma$  é definida como a tangente do ângulo de deformação  $\theta$ , como indicado na figura. As unidades para tensão de cizalhamento e deformação de cizalhamento são as mesmas daquelas das suas contrapartes de tração.

Torção é uma variação do cizalhamento puro, onde um componente estrutural é torcido numa maneira igual àquela da figura 6.1d; forças de torção produzem um movimento rotacional ao redor do eixo longitudinal de uma extremidade do elemento estrutural em relação à outra extremidade. Exemplos de torção são encontrados para eixos de rodas de máquinas e árvores de direção e também para brocas helicoidais. Testes de torção são normalmente realizados sobre árvores cilíndricas sólidas (maciças) ou sobre tubos cilíndricos. Uma tensão cizalhante  $\tau$  é uma função do torque aplicado  $T$ , enquanto que a deformação cizalhante  $\gamma$  está relacionada ao ângulo de torção,  $\phi$  na Figura 6.1d.

## DEFORMAÇÃO ELÁSTICA

### 6.3 - COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

O grau até onde uma estrutura se deforma ou se escoa depende da magnitude de uma tensão imposta. Para muitos metais que são tensionados em tração e em relativamente baixos níveis, tensão e deformação são proporcionais entre si através da correlação

$$\sigma = E \epsilon \quad (6.4)$$

Esta é conhecida como a lei de Hooke e a constante de proporcionalidade  $E$  (psi ou MPa) é o **módulo de elasticidade** ou *módulo de Young*. Para muitos metais típicos a magnitude deste módulo varia entre  $6,5 \times 10^6$  psi ( $4,5 \times 10^4$  MPa), para o magnésio, e  $59 \times 10^6$  psi ( $40,7 \times 10^4$  MPa), para o tungstênio. Valores de módulo de elasticidade para vários metais à temperatura ambiente são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Módulos Elásticos e de Cizalhamento à Temperatura Ambiente e Razão de Poisson para Várias Ligas Metálicas.

Deformação na qual tensão e deformação são proporcionais é chamada **deformação elástica**; um gráfico de tensão (ordenada) versus deformação (abscissa) resulta numa correlação linear, como mostrado na Figura 6.4. A inclinação deste segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade  $E$ . Este módulo pode ser pensado como a rigidez ou uma resistência do material à

deformação elástica. Quanto maior o módulo, tanto mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão. O módulo é um importante parâmetro de projeto usado para calcular flexões elásticas.

Deformação elástica é não-permanente, o que significa que quando a carga aplicada for aliviada, a peça se retorna à sua forma original. Como mostrado no gráfico de tensão-deformação (Figura 6.4), aplicação da carga corresponde a mover-se a partir da origem para cima e ao longo da linha reta. Ao se aliviar a carga, a linha é atravessada no sentido oposto, de volta à origem.

Figura 6.4 - Diagrama Esquemático tensão-deformação mostrando deformação elástica linear para ciclos de carregamento e descarregamento.

Existem alguns materiais (por exemplo, ferro fundido cinzento e concreto) para os quais esta porção inicial elástica da curva de tensão-deformação não é linear (Figura 6.5); portanto, não é possível determinar um módulo de elasticidade como descrito acima. Para este comportamento não-linear, tanto o *módulo tangente* quanto o *módulo secante* é normalmente usado. Módulo tangente é tomado como a inclinação da curva de tensão-deformação nalgum especificado nível de tensão, enquanto que o módulo secante representa a inclinação de uma secante traçada a partir da origem até algum dado ponto da curva  $\sigma$ - $\epsilon$ . A determinação destes módulos é ilustrada na Figura 6.5.

Figura 6.5 - Diagrama esquemático tensão-deformação mostrando comportamento elástico não-linear e como módulos secante e tangente são determinados.

Numa escala atômica, deformação elástica macroscópica é manifestada como pequenas mudanças no espaçamento interatômico e o esticamento de ligações interatômicas. Como uma consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência para a separação de átomos adjacentes, isto é, forças de ligação interatômica. Além disto, este módulo é proporcional à inclinação da curva força interatômica-separação (Figura 2.8a) no espaçamento de equilíbrio:

$$E \propto (dF / dr)_{r_0} \quad (6.5)$$

A Figura 6.6 mostra curvas da força-separação para materiais tendo ligações interatômicas tanto fortes quanto fracas; a inclinação em  $r_0$  é indicada para cada.

Figura 6.6 - Força versus separação interatômica para átomos fracamente ligados e fortemente ligados. A magnitude do módulo de elasticidade é proporcional à inclinação de cada curva na separação interatômica de equilíbrio  $r_0$ .

Valores do módulo de elasticidade para materiais cerâmicos são caracteristicamente maiores do que aqueles para metais; para polímeros, eles são menores. Estas diferenças são uma consequência direta dos diferentes tipos de ligação atômica nos 3 tipos de materiais. Além disso, com o aumento da temperatura, o módulo de elasticidade decresce, tal como é mostrado na Figura

6.7 para vários metais.

Figura 6.7 - Gráfico de módulo de elasticidade versus temperatura para tungstênio, aço e alumínio. (Adaptado a partir de K.M.Ralls, T.H. Courtney e J.Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Como poderia ser esperado, a imposição de tensões compressiva, cizalhante ou de torção também evocam comportamento elástico. As características de tensão-deformação em baixos níveis de tensão são virtualmente as mesmas para as situações tanto de tração quanto de compressão, para incluir o módulo de elasticidade. Tensão cizalhante e deformação cizalhante são proporcionais entre si através da expressão

$$\tau = G\gamma \quad (6.6)$$

onde  $G$  é o *módulo cizalhante*, a inclinação da região elástica linear da curva de tensão cizalhante-deformação. Tabela 6.1 dá os módulos cizalhantes para um número de metais comuns.

#### 6.4 - ANELASTICIDADE

Até este ponto, foi suposto que deformação elástica é dependente do tempo, isto é, que uma tensão aplicada produz uma deformação elástica instantânea que remanesce constante ao longo do período de tempo em que a tensão é mantida. Foi também suposto que ao se aliviar a carga a deformação é totalmente recuperada, isto é, que a deformação imediatamente retorna a zero. Em muitos materiais de engenharia, existirá também uma componente de deformação elástica dependente do tempo. Isto é, a deformação elástica continuará após a aplicação da tensão e após o alívio algum tempo é requerido para recuperação completa. Este comportamento elástico dependente da temperatura é conhecido como **anelasticidade** e é devida a processos microscópicos e atômicos dependentes do tempo que estão acompanhando a deformação. Para metais a componente anelástica é normalmente pequena e às vezes desprezada. Entretanto, para alguns materiais poliméricos sua magnitude é significativa; neste caso ela é denominada *comportamento viscoelástico*, que é tópico de discussão da Seção 16.6.

#### PROBLEMA EXEMPLO 6.1

#### 6.5 - PROPRIEDADES ELÁSTICAS DOS MATERIAIS

Quando uma tensão de tração é imposta sobre uma amostra metálica, uma elongação elástica e uma acompanhante deformação  $\epsilon_z$  resulta na direção da tensão aplicada (arbitrariamente tomada como sendo a direção  $z$ ), como indicado na Figura 6.8. Como um resultado desta elongação,

haverão constrictões (apertos) nas direções laterais ( $x$  e  $y$ ) perpendiculares à tensão aplicada; a partir destas contrações, a deformação compressiva  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_y$  podem ser determinadas. Se a tensão aplicada for uniaxial (apenas na direção  $z$ ), então  $\epsilon_x = \epsilon_y$ . Um parâmetro denominado **razão de Poisson**  $\nu$  é definido como a razão entre as deformações lateral e axial, ou

$$\nu = -\epsilon_x / \epsilon_z = -\epsilon_y / \epsilon_z \quad (6.7)$$

Figura 6.8 - Elongação axial ( $z$ ) (deformação positiva) e lateral ( $x$  e  $y$ ) contrações (deformações negativas) em resposta a uma imposta tensão de tração. As linhas cheias representam dimensões após a aplicação da tensão; linhas tracejadas, antes.

O sinal negativo é incluído na expressão de maneira que  $\nu$  será sempre positivo, de vez que  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_z$  serão sempre de sinal positivo. Teoricamente, a razão de Poisson para materiais isotrópicos deveriam ser 0,25; além disso, o valor máximo para  $\nu$  (ou aquele valor para o qual não existe nenhuma mudança líquida de volume) é 0,50. Para muitos metais e outras ligas, valores de razão de Poisson variam entre 0,25 e 0,35. Tabela 6.1 mostra valores de  $\nu$  para vários materiais metálicos comuns.

Módulos cizalhante e elástico estão relacionados entre si e à razão de Poisson de acordo com a equação

$$E = 2G (1 + \nu) \quad (6.8)$$

Em muitos metais  $G$  é cerca de  $0,4E$ ; assim, se o valor de um módulo for conhecido, o outro pode ser aproximado.

Muitos materiais são elasticamente anisotrópicos; isto é, o comportamento elástico (por exemplo, a magnitude de  $E$ ) varia com a direção cristalográfica (vide Tabela 3.3). Para estes materiais as propriedades elásticas são completamente caracterizadas apenas pela especificação de várias constantes elásticas, seu número dependendo das características da estrutura cristalina. Mesmo para materiais isotrópicos, para caracterização completa das propriedades elásticas, pelo menos 2 constantes devem ser fornecidas. De vez que a orientação de grão é aleatória em muitos materiais policristalinos, estes devem ser considerados isotrópicos; vidros cerâmicos inorgânicos são também isotrópicos. A remanescente discussão do comportamento mecânico assume isotropia e policristalinidade porque tal é o caráter de muitos materiais de engenharia.

## PROBLEMA EXEMPLO 6.2

Para muitos materiais metálicos, deformação elástica persiste apenas para deformações de cerca de 0,005. À medida em que o material é deformado além deste ponto, a tensão não é mais proporcional à deformação (lei de Hooke, Equação 6.4, deixa de ser válida) e ocorre deformação permanente, não-recuperável, ou **deformação plástica**. A Figura 6.9a grafica esquematicamente o comportamento tensão de tração-deformação para dentro da região plástica para um metal típico. A transição a partir de elástico para plástico é uma transição gradual para muitos metais; alguma

curvatura resultano ponto de início de deformação plástica, que cresce mais rapidamente com a elevação da tensão.

Figura 6.9 (a) Comportamento típico tensão-deformação para um metal mostrando deformações elástica e plástica, o limite proporcional  $P$  e o limite de elasticidade convencional  $\sigma_y$ , como determinado usando o método de desvio com deformação 0,002. (b) Comportamento representativo tensão-deformação encontrado para alguns aços demonstrando o fenômeno do limite superior do escoamento.

De um ponto de vista atômico, deformação plástica corresponde ao rompimento das ligações com os vizinhos originais do átomo e a seguir reformar as ligações com novos vizinhos uma vez que grande número de átomos ou moléculas movem-se uma em relação a uma outra; após a remoção da tensão eles não se retornam mais às suas posições originais. O mecanismo desta deformação é diferente para materiais cristalinos e materiais amorfos. Para sólidos cristalinos, deformação é realizada por meio de um processo chamado escorregamento ("slip") que envolve o movimento de discordâncias como discutido na Seção 7.2. Deformação plástica em sólidos não-cristalinos (bem como líquidos) ocorre por um mecanismo de escoamento viscoso, que é delineado na Seção 13.8.

## 6.6 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO

### Escoamento e Limite Convencional de Escoamento

Muitas estruturas são projetadas para assegurar que apenas deformação elástica resultará quando uma tensão for aplicada. É, portanto, desejável conhecer o nível de tensão no qual deformação plástica começa, ou onde ocorre o fenômeno do **escoamento** ("yielding"). Para metais que experimentam esta gradual transição, o ponto de escoamento pode ser determinado como o desvio inicial a partir da linearidade da curva tensão-deformação; isto é às vezes denominado **limite proporcional**, como indicado pelo ponto  $P$  na Figura 6.9a. Em tais casos a posição deste ponto pode não ser determinado precisamente. Como uma consequência, uma convenção foi estabelecida onde uma linha reta é construída paralelamente à porção elástica da curva de tensão-deformação num especificado desvio de deformação, usualmente 0,002. A tensão correspondente à interseção desta linha e a curva tensão-deformação quando ela se curva na região plástica é definida como o **limite convencional de escoamento**  $\sigma_y$ .<sup>2</sup> Isto é demonstrado na Figura 6.9a.

Para aqueles materiais tendo uma região elástica não linear (Figura 6.5), o uso do método do desvio de deformação não é possível e a prática usual é definir o limite de escoamento como a tensão requerida para produzir alguma quantidade de deformação (por exemplo,  $\epsilon = 0,005$ ).

---

<sup>2</sup> Resistência é usada em lugar de tensão porque resistência é uma propriedade do metal, enquanto que tensão está relacionada à magnitude da carga aplicada.

---

Alguns aços e outros materiais exibem o comportamento de tensão de tração-deformação como mostrado na Figura 6.9b. A transição elástica-plástica é muito bem definida e ocorre abruptamente no que é denominado um *fenômeno de ponto de escoamento*. No ponto superior de escoamento, deformação plástica é iniciada com um real decréscimo na tensão. Deformação

continuada flutua levemente ao redor de um valor constante de tensão, denominado o ponto inferior de escoamento; tensão subsequentemente sobe com crescente deformação. Para metais que exibem este efeito, o limite convencional de escoamento é tomado como a tensão média que está associada com o ponto inferior de escoamento, de vez que ele é bem definido e relativamente insensível ao procedimento de teste.<sup>3</sup> Assim não é necessário empregar o método do desvio de deformação para estes materiais.

A magnitude do limite convencional de escoamento para um metal é justo uma medida de sua resistência à deformação plástica. Limites de escoamento podem variar desde 5000 psi (35 MPa) para uma liga de alumínio de baixa resistência até mais de 200000 psi (1400 MPa) para aços de alta resistência.

---

<sup>3</sup> Dever-se-ia assinalar que para observar o fenômeno do ponto de escoamento, um "rígido" aparelho de teste por tração deve ser usado; por rígido é significado que existe uma muito pequena deformação elástica da máquina durante o carregamento.

---

## Limite de Resistência à Tração

Após o escoamento, a tensão necessária para continuar a deformação plástica cresce até um máximo, ponto *M* na Figura 6.10 e a seguir decresce até a fratura eventual, ponto *F*. O **limite de resistência à tração** *TS* (psi ou MPa) é a tensão no máximo na curva de tensão-deformação de engenharia (Figura 6.10). Isto corresponde à tensão máxima que pode ser suportada por uma estrutura em tração; se esta tensão é aplicada e mantida, a fratura acontecerá. Toda deformação até este ponto é uniforme através de toda a região mais estreita da amostra de tração. Entretanto, nesta tensão máxima, uma pequena constricção ou pescoço começa a se formar em algum ponto e toda subsequente deformação é confinada neste pescoço, como indicado pelas amostras esquemáticas inseridas na Figura 6.10. Este fenômeno é denominado estrição ("necking") e a fratura finalmente ocorre no pescoço. A resistência à fratura ou resistência à ruptura corresponde à tensão na fratura.

Os limites de resistência à tração podem variar em qualquer lugar desde 7000 psi (50 MPa) para um alumínio até um valor tão alto quanto 450000 psi (3000 MPa) para aços de alta resistência mecânica. Ordinariamente, quando a resistência mecânica de um metal é citada para propósitos de projeto, o limite convencional de elasticidade ("yield strength") é usado. Isto é devido ao fato de que no tempo em que uma tensão correspondente ao limite de resistência à tração tenha sido aplicada, às vezes a estrutura terá experimentado tão grande deformação plástica que ela é inútil. Além disto, resistências à fratura não são normalmente especificadas para propósitos de projeto de engenharia.

### PROBLEMA EXEMPLO 6.3

## Dutibilidade

**Dutibilidade** é uma outra importante propriedade mecânica. Ela é uma medida do grau de deformação plástica que foi sustentada na fratura. Um material que experimenta muito pouca ou

nenhuma deformação plástica antes da fratura é denominado *frágil* ("brittle"). Os comportamentos de tensão de tração-deformação para materiais tanto dúteis quanto frágeis são esquematicamente ilustrados na figura 6.12.

Figura 6.12 - Representações esquemáticas de comportamento tensão de tração-deformação para materiais frágil e dútil carregados até à fratura.

A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto como *porcentagem de alongação* quanto como *porcentagem de redução de área*. A porcentagem de alongação, %EL, é a porcentagem de deformação plástica na fratura, ou

$$\%EL = [(l_f - l_o) / l_o] \times 100 \quad (6.10)$$

onde  $l_f$  é o comprimento de fratura<sup>4</sup> e  $l_o$  é o comprimento original de calibre (ou base de medida) como acima discriminado. Porquanto uma porção significativa da deformação plástica na fratura está confinada à região do pescoço, a magnitude de %EL dependerá da Base de Medida. Quanto menor  $l_o$  tanto maior a fração da alongação total a partir do pescoço e, conseqüentemente, tanto maior o valor de %EL. Portanto,  $l_o$  deveria ser especificado quando os valores de porcentagem de alongação forem citados; a Base de Medida é comumente igual a 2 polegadas (50mm).

Porcentagem de Redução de Área %RA é definida como

$$\%RA = [(A_o - A_f) / A_o] \times 100 \quad (6.11)$$

onde  $A_o$  é a área da seção reta original e  $A_f$  é a área da seção reta no ponto de fratura<sup>4</sup>. Valores de porcentagem de redução de área são independentes tanto de  $l_o$  quanto de  $A_o$ . Além disto, para um dado material as magnitudes de %EL e %RA serão, em geral, diferentes. Muitos metais possuem pelo menos um moderado grau de ductilidade à temperatura ambiente; entretanto, alguns se tornam frágeis à medida em que a temperatura é abaixada (Seção 8.6).

---

<sup>4</sup>Tanto  $l_f$  quanto  $A_f$  são medidos depois da fratura e após as duas extremidades quebradas terem sido reposicionadas de novo juntas.

---

Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante por pelo menos 2 razões. Primeiro, ela indica a um projetista o grau até onde uma estrutura se deformará plasticamente antes da fratura. Segundo, ela especifica o grau de deformação permissível durante operações de fabricação. Nós algumas vezes nos referimos a materiais relativamente dúteis como sendo "generosos" ("forgiving") no sentido de que eles podem experimentar deformação local sem fratura caso exista um erro em magnitude no cálculo de tensão do projeto.

Materiais frágeis são *aproximadamente* considerados como aqueles que possuem uma deformação de fratura de menos de cerca de 5%.

Assim várias importantes propriedades mecânicas de metais podem ser determinadas a partir de testes de tensão de tração-deformação. A Tabela 6.2 apresenta alguns valores típicos à temperatura ambiente de limite convencional de elasticidade, limite de resistência à tração e



dutilidade para vários metais comuns, que foram tratados termicamente a fim de conferir-lhes resistência mecânica relativamente baixa. Estas propriedades são sensíveis a qualquer deformação prévia, 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 que é insensível a estes tratamentos. Do mesmo modo que para o módulo de elasticidade, as magnitudes tanto do limite convencional de elasticidade quanto do limite de resistência à tração declinam-se com a elevação da temperatura; justamente o oposto se aplica para a dutilidade - ela cresce com a elevação da temperatura. A Figura 6.13 mostra como o comportamento tensão-deformação do ferro varia com a temperatura.

Tabela 6.2 - Propriedades Mecânicas Típicas de Vários Metais num Estado Recozido e em Estado Comercialmente Puro.

Figura 6.13 - Comportamento tensão de engenharia-deformação para ferro em 3 temperaturas.

## Resiliência

**Resiliência** é a capacidade de um material absorver energia quando ele é deformado elasticamente e então, no descarregamento, ter recuperada esta energia. A propriedade associada é o *módulo de resiliência*,  $U_r$ , que é a energia de deformação por unidade de volume requerida para tensionar o material a partir do estado não-carregado até o ponto de escoamento.

Computacionalmente, o módulo de resiliência para uma amostra submetida a um teste de tração uniaxial é justamente a área sob a curva de tensão de engenharia-deformação tomada até o escoamento (Figura 6.14), ou

$$U_r = \int_0^{e_y} \sigma de \quad (6.12a)$$

Figura 6.14 - Representação esquemática mostrando como o módulo de resiliência (correspondendo à área sombreada) é determinado a partir do comportamento de tensão de tração-deformação do material.

Supondo uma região elástica linear,

$$U_r = (1/2)\sigma_y e_y \quad (6.12b)$$

na qual  $e_y$  é a deformação no escoamento.

As unidades de resiliência são o produto das unidades de cada um dos 2 eixos do gráfico de tensão-deformação. Para unidades costumeiras nos Estados Unidos da América este produto é polegada-libraforça por polegada cúbica ( $\text{in.lbf.in}^{-3}$ , equivalente a psi), ao passo que com as unidades do SI é joule por metro cúbico ( $\text{J.m}^{-3}$ , equivalente a Pa). Tanto polegada-libraforça e joule são unidades de energia e assim esta área sob a curva de tensão-deformação representa absorção de energia por unidade de volume (em  $\text{in}^3$  ou  $\text{m}^3$ ) de material.

A incorporação da Equação 6.4 à Equação 6.12b fornece

$$U_r = (1/2)\mathbf{s}_y \mathbf{e}_y = (1/2)\mathbf{s}_y (\mathbf{s}_y / E) = \mathbf{s}_y^2 / 2E \quad (6.13)$$

Assim, materiais resilientes são aqueles tendo aos limites convencionais de elasticidade e baixos módulos de elasticidade; tais ligas seriam usadas em aplicações de molas.

## Tenacidade

**Tenacidade** é um termo mecânico que é usado em vários contextos; falando de uma maneira liberal, é uma medida da capacidade de um material para absorver energia até a fratura. Geometria de amostra bem como a maneira de aplicação da carga são importantes nas determinações de tenacidade. Para condições de carregamento dinâmico (alta taxa de deformação) e quando um entalhe (ou ponto de concentração de tensão) estiver presente, *tenacidade de entalhe* é avaliada pelo uso de um teste de impacto, como discutido na Seção 8.6. Além disso, tenacidade à fratura é uma propriedade indicativa da resistência do material à fratura quando uma trinca estiver presente (Seção 8.5).

Para a situação estática (baixa taxa de deformação), tenacidade pode ser determinada a partir dos resultados de um teste de tensão de tração-deformação. É a área sob a curva  $\sigma$ - $\epsilon$  até o ponto de fratura. As unidades para tenacidade são as mesmas daquelas para resiliência (isto é, energia por unidade de volume de material). Para um material ser tenaz, ele deve exibir tanto resistência mecânica quanto ductilidade; e às vezes, materiais dúteis são mais tenazes do que outros materiais frágeis. Isto está demonstrado na Figura 6.12, na qual as curvas tensão-deformação são graficadas para ambos os tipos de material. Portanto, mesmo embora o material frágil tenha maior limite convencional de escoamento e maior limite de resistência à tração, em virtude de falta de ductilidade, ele tem uma menor tenacidade do que um material dútil; isto é deduzido por comparação das áreas  $ABC$  e  $AB'C'$  na Figura 6.12.

## 6.7 - TENSÃO VERDADEIRA E DEFORMAÇÃO VERDADEIRA

A partir da Figura 6.10, o declínio na tensão necessário para continuar a deformação após passar pelo máximo, ponto  $M$ , parece indicar que o material está se tornando mais fraco. Isto não é inteiramente o caso; na verdade, a resistência do material está aumentando. Entretanto, a área da seção reta está decrescendo rapidamente dentro da região de pescoço, onde deformação está ocorrendo. Isto resulta numa redução na capacidade da amostra em suportar carga. A tensão, como calculada a partir da Equação 6.1, baseia-se na área da seção reta original antes que qualquer deformação ocorra e não leva em conta esta diminuição em área no pescoço.

Às vezes é mais significativo usar um esquema de tensão verdadeira-deformação verdadeira. **Tensão verdadeira**  $\sigma_T$  é definida como a carga  $F$  dividida pela área da seção reta instantânea  $A_i$  na qual a deformação está ocorrendo (isto é, o pescoço, passado o ponto de tração), ou

$$\sigma_T = F / A_i \quad (6.14)$$

Além disso, é ocasionalmente mais conveniente representar deformação como **deformação**

**verdadeira**  $\epsilon_T$  definida por

$$\epsilon_T = \ln (l_i / l_o) \quad (6.15)$$

Se não ocorrer nenhuma mudança de volume durante a deformação, isto é, se

$$A_i l_i = A_o l_o \quad (6.16)$$

tensão verdadeira, tensão de engenharia, deformação verdadeira e deformação de engenharia estão relacionadas de acordo com as relações

$$\sigma_T = S (1 + e) \quad (6.17a)$$

$$\epsilon_T = \ln (1 + e) \quad (6.17b)$$

Equações 6.17a e 6.17b são válidas apenas até o estabelecimento do pescoço; além deste ponto a tensão verdadeira e deformação verdadeira deveriam ser calculados a partir da carga real, área de seção reta real e comprimento real da Base de Medida.

Uma comparação esquemática dos comportamentos tensão-deformação de engenharia e verdadeira é feita na Figura 6.15. Vale a pena notar que a tensão verdadeira necessária para sustentar a crescente deformação continua a subir além do ponto de tração  $M'$ .

Figura 6.15 - Uma comparação dos comportamentos típicos tensão de tração de engenharia versus deformação e tensão de tração verdadeira versus deformação. A formação de pescoço começa no ponto  $M$  na curva de engenharia, o qual corresponde a  $M'$  na curva verdadeira. Esta curva "corrigida" de tensão verdadeira-deformação verdadeira leva em conta o complexo estado de tensão no interior da região de pescoço.

Coincidente com a formação de um pescoço é a introdução de um complexo estado de tensão dentro da região do pescoço (isto é, a existência de outros componentes em adição à tensão axial). Como uma consequência, a tensão correta (*axial*) dentro do pescoço é ligeiramente inferior do que aquela calculada a partir da carga aplicada e da área da seção reta do pescoço. Isto conduz à curva corrigida na Figura 6.15.

Para alguns metais e ligas a região da curva de tensão-deformação verdadeira a partir do estabelecimento da deformação plástica até o ponto no qual a formação de pescoço começa pode ser aproximadamente obtida por

$$\sigma_T = K \epsilon_T^n \quad (6.18)$$

Nesta expressão  $K$  e  $n$  são constantes, cujos valores variarão de liga para liga e também dependerá da condição do material (isto é, se ele foi plasticamente deformado, tratado termicamente, etc.). O parâmetro  $n$  é às vezes denominado *expoente de endurecimento por deformação* e tem um valor menor do que a unidade. Valores de  $n$  e de  $K$  para várias ligas estão contidos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Tabulação de Valores de  $n$  e de  $K$  (Equação 6.18) para Várias Ligas.

PROBLEMA EXEMPLO 6.4.

PROBLEMA EXEMPLO 6.5

## 6.8 - RECUPERAÇÃO ELÁSTICA DURANTE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Ao se aliviar a carga durante o curso de um teste de tensão-deformação, alguma fração da deformação total é recuperada como deformação elástica. Este comportamento é demonstrado na Figura 6.16, que é um gráfico esquemático de tensão-deformação de engenharia. Durante o ciclo de descarregamento, a curva traça uma linha praticamente reta a partir do ponto de descarregamento (ponto D) e a sua inclinação é virtualmente idêntica ao módulo de elasticidade, ou paralelo à porção inicial elástica da curva. A magnitude desta deformação elástica, que é revertida durante o descarregamento, corresponde à recuperação da deformação, como mostrado na Figura 6.16. Se a carga for reaplicada, a curva andarà essencialmente na mesma porção linear no sentido oposto ao do descarregamento; escoamento ocorrerá novamente no nível de tensão do descarregamento onde o descarregamento começou. Haverá também uma recuperação da deformação elástica associada com fratura.

## 6.9 - DEFORMAÇÃO COMPRESSIVA, DEFORMAÇÃO CIZALHANTE E DEFORMAÇÃO DE TORÇÃO

Naturalmente, metais podem experimentar deformação plástica sob a influência de aplicadas cargas compressivas, cizalhantes e de torção. O resultante comportamento tensão-deformação para dentro da região plástica será semelhante à da contraparte da tração (Figura 6.9a: escoamento e curvatura associada). Entretanto, para compressão, não haverá nenhum máximo, de vez que não ocorrerá formação pescoço; o modo de fratura será diferente daquele para a tração.

## 6.10 - DUREZA

Uma outra propriedade mecânica importante que pode ser importante considerar é a **dureza**, que é uma medida da resistência de um material à deformação plástica local (por exemplo, um pequeno endentamento ou um risco). Os primeiros testes de dureza eram baseados em minerais naturais com uma escala construída somente com base na capacidade de um material riscar um outro que é mais macio. Um qualitativo e algo arbitrário esquema de indexação de dureza foi visualizado, denominado escala de Mohs, que variou desde 1 na extremidade macia para o talco até 10 para o diamante. Ao longo dos anos foram desenvolvidas Técnicas de Dureza Quantitativas nas quais um pequeno indetador é forçado para dentro da superfície de um material a ser testado, sob controladas condições de carga e de taxa de aplicação. É medida a profundidade ou o tamanho da resultante

indentação que por sua vez é relacionada(o) ao número de dureza; quanto mais macio o material, tanto maior e mais profunda a indentação e tanto menor o número índice de dureza. Durezas medidas são apenas relativas (em vez de absolutas) e cuidado deveria ser exercido ao se comparar valores determinados por diferentes técnicas.

## Testes de Dureza Rockwell

Os testes Rockwell constituem o método mais comum usado para medir dureza porque eles são simples para realizar e não requerem nenhuma habilidade especial. Várias diferentes escalas podem ser utilizadas a partir de possíveis combinações de vários indentadores e diferentes cargas, que permitem o teste de virtualmente todos os metais e ligas, desde o mais duro até o mais macio. Indentadores incluem bolas de aço esféricas e endurecidas de diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 0,5 polegadas (1,588 mm, 3,175 mm, 6,350 mm e 12,70 mm) e um indentador cônico de diamante, que é usado para os mais duros materiais.

Com este sistema o número de dureza é determinado pela diferença na profundidade de penetração resultante da aplicação de uma carga inicial menor seguida por uma carga maior; utilização de uma carga menor melhora a precisão do teste. Com base na magnitude das cargas tanto maior quanto menor, existem 2 tipos de testes: Rockwell e Rockwell superficial. Para Rockwell, a carga menor é 10 kg, enquanto que as cargas maiores são 60, 100 e 150 kg. Cada escala é representada por uma letra do alfabeto; várias estão listadas com o correspondente indutor e carga nas Tabelas 6.4 e 6.5a. Para testes superficiais, 3 kg é a carga menor; 15, 30 e 45 kg são os possíveis valores da carga maior. Estas escalas são identificadas por 15, 30 ou 45 (de acordo com a carga), seguidos por N, T, W, X ou Y, dependendo do indutor. Testes superficiais são frequentemente realizados sobre amostras finas. Tabela 6.5b apresenta várias escalas superficiais.

Quando se estiver especificando durezas Rockwell e superficial, devem ser indicados tanto o número de dureza quanto o símbolo da escala. A escala é designada pelo símbolo HR seguido pela apropriada identificação da escala.<sup>5</sup> Por exemplo, 80 HRB representa uma dureza Rockwell de 80 na escala B, e 60 HR30W indica uma dureza superficial de 60 na escala 30W.

---

<sup>5</sup> Escalas Rockwell são frequentemente designadas por um R com a letra da escala apropriada como um subscrito, por exemplo, R<sub>C</sub> denota a escala Rockwell C.

---

Tabela 6.4 - Técnicas de Teste de Dureza

Tabela 6.5a - Escalas de Dureza Rockwell

Tabela 6.5b - Dureza Rockwell Superficial.

Para cada caso, durezas podem variar até 130; entretanto, à medida em que os valores de dureza sobem acima de 100 ou caem abaixo de 20 em qualquer escala, elas se tornam imprecisas e, porque as escalas têm alguma superposição, numa tal situação é melhor utilizar a próxima escala mais dura ou mais mole.

Podem também resultar imprecisões se a amostra de teste for demasiado fina, se uma indentação for feita excessivamente próxima de uma aresta da amostra ou se 2 indentações forem

feitas muito próximas entre si. Espessura de amostra deveria ser pelo menos 10 vezes a profundidade da indentação, enquanto que se deveria deixar pelo menos 3 diâmetros de indentação entre uma indentação e a aresta da amostra, ou o centro de uma segunda indentação. Além disso, amostras de teste empilhadas uma sobre o topo de uma outra não é recomendado. Também, a precisão é dependente da indentação ser feita numa superfície plana e lisa ou não.

O aparelho moderno para realizar as medições de dureza Rockwell é automatizado e muito simples para usar; a dureza é lida diretamente e cada medição requer apenas uns poucos segundos.

O aparelho moderno de teste também permite uma variação do tempo de aplicação da carga. Esta variável deve ser também considerada na interpretação dos dados de dureza.

## Testes de Dureza Brinell

Em testes Brinell, tal como nas medições Rockwell, um indentador esférico duro é forçado para dentro da superfície do metal a ser testado. O diâmetro indentador de aço endurecido (ou de carbeto de tungstênio) é de 10,00 mm (0,394 polegadas). Cargas padrões variam entre 500 e 3000 kg em incrementos de 500kg; durante um teste, a carga é mantida constante por um especificado tempo (entre 10 e 30 s). Materiais mais duros requerem maiores cargas aplicadas. O número de dureza Brinell, HB, é uma função tanto da magnitude da carga quanto do diâmetro da indentação resultante (vide Tabela 6.4)<sup>6</sup>. Este diâmetro é medido com um microscópio especial de baixa potência, utilizando uma escala que está atacada na ocular. O diâmetro medido é então convertido ao apropriado número HB usando um gráfico; apenas uma escala é empregada com esta técnica.

Requisitos de máxima espessura de amostra bem como a posição de indentação (relativamente às arestas da amostra) e de mínimo espaçamento entre indentações são os mesmos daqueles dos testes Tockwell. Em adição, é requerida uma muito bem definida indentação; isto necessita uma supefície plana lisa na qual a indentação é feita.

---

<sup>6</sup> O número de dureza Brinell é também representado BHN

---

## Testes de Microdureza Knoop e Vickers

Duas outras técnicas de testes de dureza são Knoop (pronuncia-se *n\_p*) e Vickers (às vezes também denominado pirâmide de diamante). Para cada teste um indentador de diamante muito pequeno tendo geometria piramidal é forçado para dentro da superfície da amostra. Cargas aplicadas são muito menores do que para os testes Rockwell e Brinell, variando entre 1 e 1000 g. A resultante impressão é observada sob um microscópio e medida; esta medição é então convertida a um número de dureza (Tabela 6.4). Cuidadosa preparação superficial da amostra (lixamento e polimento) pode ser necessária para assegurar uma bem definida indentação que possa ser precisamente medida. Os números de dureza Knoop e Vickers são designados por HK e HV, respectivamente<sup>7</sup> e escalas de dureza para ambas as técnicas são aproximadamente equivalentes. Knoop e Vickers são referidos como métodos de testes de microdureza com base na carga e no tamanho do indentador. Ambos são bem adequados para medição de dureza de selecionadas regiões pequenas e selecionadas; além disso, Knoop é usado para testar materiais frágeis tais como cerâmicas.

---

<sup>7</sup> Às vezes KHN e VHN são usadas para denotar números de dureza Knoop e Vickers, respectivamente.

---

### Conversão de Dureza

A facilidade de converter a dureza medida numa escala para aquela de uma outra escala é muito desejável. Entretanto, de vez que dureza não é uma bem definida propriedade de material e por causa das dissimilares experimentais entre as várias técnicas, um compreensivo esquema de conversão não pode ser determinado. Dados de conversão de dureza têm sido determinados experimentalmente e encontrou-se que dependem do tipo e características do material. Os mais confiáveis dados de conversão existem para os aços e tais dados são apresentados na Figura 6.17 para as escalas Knoop e Brinell e 2 escalas Rockwell: a escala de Mohs está também incluída. À luz da discussão acima, cuidado deve ser exercido na extrapolação destes dados a outros sistemas de ligas.

Figura 6.17 - Comparação de várias escalas de dureza. (Adaptado a partir de G.F.Kinney, *Engineering Properties and Applications of Plastics*, p. 202, Copyright 1957 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

### Correlação Entre Dureza e Limite de Resistência à Tração

Tanto o limite de resistência à tração quanto a dureza são indicadores de resistência dos metais à deformação plástica. Consequentemente, eles são grosseiramente proporcionais, como mostrado na Figura 6.18, para o limite de resistência à tração como uma função da HB para ferro fundido, aço e latão. A mesma correlação de proporcionalidade não se mantém para todos os metais, como indica a Figura 6.18. Como uma norma empírica para muitos aços, a dureza HB e o limite de resistência à tração estão relacionados do seguinte modo

$$TS \text{ (psi)} = 500 \times HB \quad (6.19a)$$

$$TS \text{ (MPa)} = 3,45 \times HB \quad (6.19b)$$

Testes de dureza são realizados mais frequentemente do qualquer outro teste mecânico por várias razões:

- (1a.) Eles são mais simples e mais baratos - ordinariamente nenhuma amostra especial terá que ser preparada
- (2a.) O teste é não destrutivo - a amostra nem é fratura nem é excessivamente deformada; uma pequena ind
- (3a.) Outras propriedades mecânicas às vezes podem ser estimadas a partir dos dados de dureza, tais como limite de resistência à tração (Figura 6.18).

Figura 6.18 - Correlações entre dureza e limite de resistência à tração de aço, latão e ferro fundido. (Dados tomados a partir de *Metals Handbook: Propriedades e Seleção, Irons and Steels*, Vol. 1, 9a. Edição, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978,p.36 e 461; e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol.2, 9a. edição, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p.327).

## 6.11 - VARIABILIDADE DE PROPRIEDADES DE MATERIAIS

Neste ponto vale a pena discutir uma questão que às vezes provoca problemas a muitos estudantes de engenharia, isto é, que as propriedades de materiais não são quantidades exatas. Isto é, mesmo se nós tivéssemos um aparelho de medição muito precisa e um altamente controlado procedimento de teste, haverá sempre uma dispersão ou variabilidade nos dados que são coletados a partir de amostras do mesmo material. Por exemplo, considere-se um número de idênticas amostras de tração que são preparadas a partir de uma única barra de alguma liga metálica, cujas amostras são subsequentemente testadas quanto a tensão-deformação no mesmo aparelho. Nós iríamos muito provavelmente observar que cada resultante gráfico de tensão-deformação é ligeiramente diferente dos outros. Isto poderia conduzir a uma variedade de valores de módulos de elasticidade, limite convencional de elasticidade e limite de resistência à tração. Um número de fatores conduz a incertezas nos dados medidos. Estes incluem o método de teste, variações nos procedimentos de fabricação da amostra, desvios do perador e calibração do aparelho. Além disso, dentro de um mesmo lote de material podem existir inhomogeneidades e/ou ligeiras diferenças de composição ou ligeiras outras diferenças de lote para lote. Naturalmente, apropriadas medidas deveriam ser tomadas para minimizar a possibilidade de erros de medição e também para atenuar aqueles fatores que conduzem à variabilidade dos dados.

Dever-se-ia também mencionar que esta dispersão existe para outras propriedades de materiais tais como densidade, condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica.

É importante para o engenheiro projetista conscientizar-se de que esta dispersão e variabilidade das propriedades dos materiais são inevitáveis e deve ser tratada com propriedade. Ocasionalmente, dados devem ser submetidos a tratamentos estatísticos e probabilidades determinadas. Por exemplo, em vez de fazer uma pergunta, "Qual é a resistência à fratura desta liga?" o engenheiro deveria acostumar-se a perguntar, "Qual é a probabilidade de falha desta liga sob estas circunstâncias dadas?".

A despeito da variação de alguma propriedade medida, especificação de um valor "típico" é ainda desejável. Mais comumente, o valor típico é descrito tomando-se uma média dos dados. Isto é obtido dividindo-se a soma de todos os valores medidos pelo número de medições tomadas. Em termos matemáticos, a média  $\bar{x}$  de algum parâmetro  $x$  é

$$\bar{x} = \left[ \sum_{i=1}^{i=n} x_i \right] / n \quad (6.20)$$

onde  $n$  é o número de observações ou medições e  $x_i$  é o valor de uma medida discreta.

Às vezes é desejável quantificar o grau de dispersão, ou espalhamento, dos dados medidos. A medida mais comum desta variabilidade é o desvio padrão  $s$ , que é determinado usando a



seguinte expressão:

$$s = [ \{ \sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2 \} / (n - 1) ]^{1/2} \quad (6.21)$$

onde  $x_i$ ,  $\bar{x}$  e  $n$  são definidos acima. Um grande valor do desvio padrão corresponde a um alto grau de dispersão.

#### PROBLEMA EXEMPLO 6.6

Figura 6.19 - (a) Dados de limite de resistência à tração associados com o Problema 6.6. (b) A maneira na qual estes dados poderiam ser graficados. O ponto dos dados corresponde ao valor médio do limite de resistência à tração ( $\bar{x}$ ); barras de erro que indica o grau de dispersão correspondem ao valor médio mais e menos o desvio padrão ( $\bar{x} \pm s$ ).

#### 6.12 - FATORES DE SEGURANÇA

Na seção anterior foi notado que virtualmente todos os materiais de engenharia exibem uma variabilidade em suas propriedades mecânicas. Além disso, incertezas também existirão na magnitude das cargas aplicadas para aplicações em serviço; ordinariamente, cálculos de tensão são apenas aproximados. Portanto, tolerâncias de projeto devem ser feitas para proteger-se contra uma falha não antecipada. Isto é realizado estabelecendo-se, para o particular material usado, **uma tensão de segurança** ou *tensão de trabalho*, usualmente denotada como  $S_w$ . Para situações estáticas e metais dúteis,  $S_w$  é tomada como o limite convencional de elasticidade dividido por um *fator de segurança*,  $N$ , ou

$$S_w = S_y / N \quad (6.22)$$

Com materiais cerâmicos frágeis, existe quase sempre um alto grau de dispersão nos valores de resistência; portanto, análises estatísticas mais sofisticadas são requeridas.

Naturalmente, a escolha de um apropriado valor de  $N$  é necessário. Se  $N$  é demasiado grande, então resultará um superdimensionamento do componente, isto é, ou demasiada quantidade de material ou uma liga tendo uma resistência maior do que a necessária será usada. Valores normalmente usado variam entre 1,2 e 4,0; um bom valor médio é 2,0. Seleção de  $N$  dependerá de um número de fatores, incluindo a economia, experiência anterior, precisão com a qual forças mecânicas e propriedades de materiais podem ser determinadas, e, o que é mais importante, as consequências de falha em termos de perda de vida e/ou dano à propriedade.

## 7. DISCORDÂNCIAS E MECANISMOS DE FORTALECIMENTO

### 7.1 - INTRODUÇÃO

Capítulo 6 explicou que materiais pode experimentar 2 tipos de deformação: elástica e plástica. Deformação plástica é permanente e resistência mecânica e dureza são medidas da resistência de um material à esta deformação. Numa escala microscópica, deformação plástica corresponde ao movimento líquido de grandes números de átomos em resposta a uma tensão aplicada. Durante este processo, ligações atômicas devem ser rompidas e depois reformadas. Em sólidos cristalinos, deformação plástica muitas vezes envolve o movimento de discordâncias, defeitos cristalinos lineares que foram introduzidos na Seção 4.4. Este capítulo discute as características de discordâncias e seu movimento em deformação plástica. Em adição, e provavelmente mais importantemente, são apresentadas várias técnicas para fortalecer metais monofásicos, sendo descritos os mecanismos delas em termos de discordâncias. Finalmente, as últimas seções deste capítulo são concernentes com os processos de recuperação e recristalização que ocorrem em metais plasticamente deformados, normalmente em elevadas temperaturas - e, em adição, crescimento de grão.

### DISCORDÂNCIAS E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Primeiros estudos de materiais conduziram ao cálculo de resistências teóricas de cristais perfeitos, que eram muitas vezes maiores do que aqueles realmente medidos. Durante a década de 1930 foi teorizado que esta discrepância em resistências mecânicas poderiam ser explicadas por um tipo de defeito cristalino linear que tinha se tornado conhecido a partir desta época como uma discordância. Entretanto, o estabelecimento da existência de tal defeito de discordância por observação direta com o microscópio eletrônico não havia acontecido até a década de 1950. Depois disto, evoluiu-se uma teoria de discordâncias que explica muitos dos fenômenos físicos e mecânicos em materiais cristalinos, principalmente metais e cerâmicas.

### 7.2 - CONCEITOS BÁSICOS

Discordâncias de aresta e de parafuso são os 2 tipos fundamentais de discordâncias. Numa discordância de aresta, existe localizada distorção da rede ao longo da extremidade de um meio-plano extra de átomos, que também define a linha de discordância (Figura 4.3). Pode-se pensar que uma discordância em parafuso resulte a partir de uma distorção cizalhante; sua linha de discordância passa através do centro de uma espiral, rampa de plano atômico (Figure 4.4). Muitas discordâncias em materiais cristalinos têm componentes tanto de aresta quanto de parafuso; estas são discordâncias mistas (Figura 4.5).

Deformação plástica corresponde ao movimento de um grande número de discordâncias. Um discordância de aresta se move em resposta a uma tensão cizalhante aplicada numa direção perpendicular à sua linha; a mecânica do movimento de discordância está representada na Figura

7.1. Seja o plano *A* o meio plano inicial extra de átomos. Quando uma tensão cizalhante é aplicada como indicada (Figura 7.1a), plano *A* é forçado para a direita; este por sua vez empurra as metades do topo dos planos *B*, *C*, *D* e assim por diante, na mesma direção. Se a tensão cizalhante aplicada for de suficiente magnitude; as ligações interatômicas de plano *B* são separadas ao longo do plano de cisalhamento e a metade superior do plano *B* se torna o meio-plano extra à medida em que o plano *A* se liga com a metade da base do plano *B* (Figura 7.1b). Este processo é subsequentemente repetido para outros planos, de tal maneira que o meio-plano extra, por etapas discretas, se mova da esquerda para a direita por sucessivas e repetidas quebras de ligações e deslocamentos por distâncias interatômicas de meios-planos superiores. Antes e após o movimento de uma discordância através de alguma particular região do cristal, o arranjo atômico é ordenado e perfeito; é apenas durante a passagem do meio-plano extra que a estrutura da rede é interrompida. Finalmente, este meio-plano extra pode emergir a partir da superfície certa do cristal, formando uma aresta com uma distância atômica de largura; isto é mostrado na Figura 7.1c.

O processo pelo qual deformação é produzida por movimento de discordância é denominado **escorregamento** ("slip"); o plano ao longo do qual a linha de discordância percorre é o *plano de escorregamento*, como indicadona Figura 7.1. Deformação plástica macroscópica simplesmente corresponde à deformação permanente que resulta a partir do movimento de discordâncias, ou escorregamento, em resposta a uma aplicada tensão cizalhante, como representada na Figura 7.2a.

Figura 7.2 - A formação de um degrau na superfície de um cristal pelo movimento de (a) uma discordância de aresta e (b) uma discordância em parafuso. Note-se que para uma discordância de aresta, a linha de discordância se move na direção da tensão cizalhante aplicada  $\tau$ ; para uma discordância em parafuso, o movimento da linha de discordância é perpendicular à direção da tensão. (Adaptado a partir de H.W. Hayden, W.G. Muffatt e J. Wulf, *The Structure and Properties os Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 70. Copyright 1965 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons.)

O movimento de discordância é análogo ao modo de locomoção empregado por uma lagarta (Figura 7.3). A lagarta forma uma corcova perto da sua extremidade posterior puxando o seu último par de pernas até uma distância igual a uma unidade de perna. A corcova é impulsionada para a frente por repetida elevação e deslocamento de um par de pernas. Quando a corcova atinge a extremidade anterior, toda a larva terá se movido para a frente de um espaço igual à distância de separação das pernas. A corcova da larva e o seu movimento correspondem ao meio-plano extra de átomos no modelo de discordância da deformação plástica.

Figura 7.3 - Representação da analogia entre os movimentos da larva e da discordância.

O movimento de uma discordância em parafuso em resposta à tensão cizalhante aplicada é mostrada na Figura 7.2b; a direção do movimento é perpendicular à direção da tensão. Para uma discordância de aresta, o movimento é paralelo à tensão cizalhante. Entretanto, a deformação plástica líquida para o movimento de ambos os tipos de discordância é a mesma (vide figura 7.2). A

direção do movimento da linha de discordância mista nem é perpendicular nem é paralela à tensão aplicada, mas sim se situa em algum lugar entre as mesmas.

Virtualmente todos os materiais cristalinos contém algumas discordâncias que foram introduzidas durante a solidificação, durante deformação plástica e como uma consequência das tensões térmicas que resultam de um resfriamento rápido. O número de discordâncias ou **densidade de discordância** num material é expresso como o comprimento total da discordância por unidade de volume, ou, equivalentemente, o número de discordâncias que intersectam a unidade de área de uma seção aleatória. As unidades de densidade de discordâncias são milímetros de discordância por milímetro cúbico ou justo por milímetro quadrado. Densidades de discordância tão baixas quanto  $10^3 \text{ mm}^{-2}$  são tipicamente encontradas em cristais metálicos cuidadosamente preparados. Para metais intensamente deformados, a densidade de discordâncias pode chegar a valores tão altos quanto  $10^9$  a  $10^{10} \text{ mm}^{-2}$ . O tratamento térmico conseguirá reduzir a densidade de discordâncias de uma amostra de metal deformado até o nível de  $10^5$  a  $10^6 \text{ mm}^{-2}$ .

### 7.3 - CARACTERÍSTICAS DE DISCORDÂNCIAS

Várias características de discordâncias são importantes no que se refere às propriedades mecânicas de metais. Estas incluem campos de deformação que existem ao redor de discordâncias, que são influentes na determinação da mobilidade das discordâncias, bem como sua capacidade de se multiplicar.

Quando metais são plasticamente deformados, alguma fração da energia de deformação (aproximadamente 5%) é retida internamente; a parte remanescente é dissipada como calor. A porção maior desta energia armazenada está como energia de deformação associada com discordâncias. Considere-se uma discordância de aresta representada na Figura 7.4. Como já mencionado, existe alguma distorção da rede atômica ao redor da linha de discordância por causa da presença de um meio-plano extra de átomos. Como uma consequência, existem regiões nas quais **deformações da rede** compressivas, trativas e cizalhantes são impostas sobre os átomos vizinhos. Por exemplo, átomos imediatamente acima e adjacentes à linha de discordância são apertados entre si. Como um resultado, pode-se pensar que estes átomos estão experimentando uma deformação compressiva relativamente aos átomos posicionados no cristal perfeito e bem removidos a partir da discordância; isto é ilustrado na Figura 7.4. Diretamente abaixo do meio-plano, o efeito é justamente oposto; átomos da rede suportam uma deformação trativa imposta, que é como mostrada. Tensão cizalhante também existena vizinhança da discordância de aresta. Para discordância em parafuso, deformações da rede são apenas de cisalhamento puro. Estas distorções da rede podem ser consideradas como campos de deformação que se irradiam a partir da linha de discordância. As deformações se estendem para dentro dos átomos circunvizinhos e sua magnitude decrescem com a distância radial a partir da discordância.

Figura 7.4 - Regiões de compressão (escura) e de tração (clara) localizadas ao redor de uma discordância de aresta. (Adaptada a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Os campos de deformação circundando as discordâncias em estreita proximidade entre si podem interagir de tal maneira que forças são impostas em cada discordância pelas interações combinadas de todas as discordâncias vizinhas. Por exemplo, considere-se 2 discordâncias de aresta que têm o mesmo sinal e o idêntico plano de escorregamento, como representado na Figura 7.5a. Os campos de deformação compressiva e trativa para ambos se situam no mesmo lado do plano de escorregamento; a interação do campo de deformação é tal que existe entre estas duas discordâncias isoladas uma força mutuamente repulsiva que tende a movê-las uma para longe da outra. Por outro lado, 2 discordâncias de sinais opostos e tendo o mesmo plano de escorregamento serão atraídos entre si, como indicado na Figura 7.5b e ocorrerá aniquilação de discordância quando elas se encontrarem. Isto é, os 2 meio-planos extras de átomos se alinharão e se tornarão um plano inteiro. Interações de discordâncias são possíveis entre discordâncias de aresta, discordâncias em parafuso e/ou discordâncias mistas, para uma variedade de orientações. Estes campos de deformação e associadas forças são importantes nos mecanismos de fortalecimento para metais.

Figura 7.5 (a) Duas discordâncias de aresta de mesmo sinal e situando-se no mesmo plano de escorregamento exercem uma força repulsiva entre si; *C* e *T* denotam regiões de compressão e tração, respectivamente. (b) Discordâncias de aresta de sinais opostos e situando-se no mesmo plano de escorregamento exercem uma força de atração entre si. Ao se encontrarem, elas se aniquilam mutuamente e deixam uma região de cristal perfeito. (Adaptado a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Durante deformação plástica, o número de discordâncias aumenta dramaticamente. Nós sabemos que a densidade de discordâncias num metal que tenha sido altamente deformado pode ser tão alto quanto  $10^{16} \text{ mm}^{-2}$ . Contornos de grão, bem como defeitos internos e irregularidades de superfície tais como arranhões e pequenos entalhes, que agem como concentrações de tensão, podem servir como sítios de formação de discordâncias durante a deformação. Sob algumas circunstâncias, discordâncias existentes pode também se multiplicar.

#### 7.4 - SISTEMAS DE ESCORREGAMENTO

Discordâncias não se movem com o mesmo grau de facilidade em todos os planos cristalográficos de átomos e em todas as direções cristalográficas. Ordinariamente existe um plano preferido e naquele plano existem direções específicas ao longo das quais o movimento de discordâncias ocorrem. Este plano é chamado o *plano de escorregamento*; segue-se que a direção de movimento é chamada a *direção de escorregamento*. Esta combinação de plano de escorregamento e direção de escorregamento é denominada o **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 um mínimo. Para uma particular estrutura cristalina, o plano de escorregamento é aquele plano tendo o mais denso empilhamento atômico, isto é, tem a mais alta densidade planar. A direção de escorregamento corresponde à direção, neste

plano, que é a mais estreitamente compactada com átomos, isto é, tem a mais alta densidade linear. Densidades atômicas planar e linear foram discutidas na Seção 3.10.

Considere-se, por exemplo, a estrutura cristalina CFC, da qual uma célula unitária é mostrada na Figura 7.6a. Existe um conjunto de planos, a família  $\{111\}$ , todos eles estreitamente compactados. Um plano tipo  $(111)$  é indicado na célula unitária; na Figura 7.6b, este plano está posicionado dentro do plano da página, no qual átomos estão agora representados como tocando os vizinhos mais próximos.

Figura 7.6 (a) Um sistema de escorregamento  $\{111\}\langle 110\rangle$  mostrado dentro de uma célula unitária CFC. (b) O plano  $\{111\}$  de (a) e três direções de escorregamento  $\langle 110\rangle$  (como indicado por setas dentro daquele plano compreende possíveis sistemas de escorregamento).

Escorregamento ocorre ao longo das direções tipo  $\langle 110\rangle$  dentro dos planos  $\{111\}$ , como se encontra também indicado na Figura 7.6. Portanto,  $\{111\}\langle 110\rangle$  representam a combinação plano de escorregamento e direção de escorregamento ou o sistema de escorregamento para CFC. 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 particular estrutura cristalina; o número de sistemas de escorregamento independentes representa as diferentes combinações possíveis de planos e direções de escorregamento. Por exemplo, para estrutura cúbica de face centrada, existem 12 sistemas de escorregamento; 4 únicos planos  $\{111\}$  e, dentro de cada plano, 3 independentes direções  $\langle 110\rangle$ .

Os possíveis sistemas de escorregamento para estruturas cristalinas CCC e HC estão listados na Tabela 7.1. Para cada uma destas estruturas, o escorregamento é possível em mais de uma família de planos (por exemplo,  $\{110\}$ ,  $\{211\}$  e  $\{321\}$  para CCC). Para metais tendo estas 2 estruturas cristalinas alguns sistemas de escorregamento são às vezes operáveis somente a elevadas temperaturas.

TABELA 7.1 - Sistemas de Escorregamento para Metais Cúbico de Face Centrada, Cúbico de Corpo Centrado e Hexagonal Compacta.

Metais com estruturas cristalinas CFC ou CCC têm relativamente grande número de sistemas de escorregamento (pelo menos 12). Estes metais são bastante dúteis porque deformação plástica extensiva é normalmente possível ao longo de vários sistemas. Ao contrário, metais HC tendo uns poucos sistemas de escorregamento ativos são normalmente bastante frágeis.

## 7.5 - ESCORREGAMENTO EM MONOCRISTAIS

Uma explicação adicional de escorregamento é simplificada tratando o processo em monocristais, então fazendo a apropriada extensão a materiais policristalinos. Como mencionado anteriormente, discordâncias de aresta, em parafuso e mistas se movem em resposta a tensões de cisalhamento aplicadas ao longo de um plano de escorregamento e numa direção de escorregamento. Mesmo embora uma tensão aplicada possa ser uma tensão pura de tração (ou compressão), componentes

cizalhantes existem em todas as direções exceto naqueles alinhamentos paralelos ou perpendiculares à direção da tensão. Estas são denominadas **tensões de cisalhamento resolvidas** e suas magnitudes dependem não apenas da tensão aplicada, mas também da orientação tanto do plano de escorregamento quanto da direção de escorregamento dentro daquele plano. Seja representado por  $\phi$  o ângulo entre a normal ao plano de escorregamento e a direção da tensão aplicada e  $\lambda$  o ângulo entre as direções de escorregamento e de tensão, como indicado na Figura 7.7; pode ser mostrado que para a tensão cizalhante resolvida  $\tau_R$

$$\tau_R = \sigma \cos\phi \cos\lambda \quad (7.1)$$

onde  $\sigma$  é a tensão aplicada. Em geral,  $\phi + \lambda \neq 90^\circ$ , de vez que não há necessidade de que o eixo de tração, a normal ao plano de escorregamento e a direção de escorregamento todas fiquem no mesmo plano.

Figura 7.7 - Correlações geométricas entre eixo de tração, plano de escorregamento e direção de escorregamento usadas no cálculo de tensão de cisalhamento resolvida para um monocristal.

Um monocristal de metal tem um número de diferentes sistemas de escorregamento que são capazes de operar. A tensão de cisalhamento resolvida normalmente se difere para cada um porque a orientação de cada um em relação ao eixo da tensão (ângulos  $\phi$  e  $\lambda$ ) também se diferem. Entretanto, um sistema de escorregamento está geralmente orientado mais favoravelmente, isto é, tem a mais alta tensão cizalhante resolvida,  $\sigma_R(\max)$ :

$$\sigma_R(\max) = \sigma(\cos\phi \cos\lambda)_{\max} \quad (7.2)$$

Em resposta a uma tensão de tração (ou compressão) aplicada, escorregamento num monocristal começa no sistema de escorregamento mais favoravelmente orientado quando a tensão de cisalhamento resolvida atinge algum valor crítico, denominado **tensão de cisalhamento resolvida crítica**  $\tau_{\text{crss}}$ ; ela representa a tensão cizalhante mínima requerida para iniciar o escorregamento e é uma propriedade do material que determina quando ocorre o escoamento. O monocristal praticamente se deforma ou se escoa quando  $\tau_R(\max) = \tau_{\text{crss}}$  e a magnitude da tensão aplicada requerida para iniciar o escoamento (isto é, o limite convencional de elasticidade  $\sigma_y$ ) é

$$\sigma_y = \tau_{\text{crss}} / (\cos\phi \cos\lambda)_{\max} \quad (7.3)$$

A tensão mínima necessária para introduzir o escoamento ocorre quando um monocristal é orientado de tal maneira que  $\phi = \lambda = 45^\circ$ ; sob estas condições,

$$\sigma_y = 2 \tau_{\text{crss}} \quad (7.4)$$

Para uma amostra de monocristal que está tensionada em tração, deformação será tal como na Figura 7.8, onde o escorregamento ocorre ao longo de um número de equivalentes e mais favoravelmente orientados planos e direções em várias posições ao longo do comprimento da amostra. Esta deformação de escorregamento se forma como pequenos detraus na superfície do monocristal que são paralelos entre si e dão volta ao redor da circunferência da amostra como

indicado na Figura 7.8. Cada degrau resulta a partir do movimento de um grande número de discordâncias ao longo do mesmo plano de escorregamento. Na superfície de uma amostra polida de monocristal, estes degraus aparecem como linhas que são denominadas linhas de escorregamento. Um monocristal de zinco que foi plasticamente deformado ao grau em que estas marcas de escorregamento são discerníveis é mostrado na Figura 7.9.

Figura 7.8 - Escorregamento macroscópico de um monocristal.

Figura 7.9 - Escorregamento num monocristal de zinco. (A partir de C.F. Elam, *The Distortion of Metal Crystals*, Oxford University Press, London, 1935).

Com continuada extensão de um monocristal, tanto o número de linhas de escorregamento quando a largura do degrau de escorregamento aumentarão. Para metais CFC e CCC, escorregamento pode eventualmente começar ao longo de um segundo sistema de escorregamento, que é aquele o segundo mais favoravelmente orientado com o eixo de tração. Além disso, para cristais HC tendo poucos sistemas de escorregamento, se, para o sistema de escorregamento mais favorável, o eixo da tensão é ou perpendicular à direção de escorregamento ( $\lambda = 90^\circ$ ) ou paralelo ao plano de escorregamento ( $\phi = 90^\circ$ ), a tensão de cisalhamento resolvida crítica será zero. Para estas orientações extremas o cristal ordinariamente se fratura em vez de deformar-se plasticamente.

#### PROBLEMA EXEMPLO

Considere-se um monocristal de ferro CCC orientado de tal maneira 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 uma direção  $[\bar{1}11]$  quando uma tensão de tração 7500 psi (52 MPa) é aplicada.
- Se escorregamento ocorrer num plano (110) e numa direção  $[\bar{1}11]$  e a tensão cisalhante resolvida crítica é 4350 psi (30 MPa), calcule a magnitude da tensão de tração aplicada necessária para iniciar o escoamento.

#### SOLUÇÃO

- A célula unitária CCC juntamente com a direção de escorregamento e o plano de escorregamento, bem como a direção da tensão aplicada, está mostrada no diagrama (a) abaixo. Como indicado,  $\phi$ , o ângulo entre a normal ao plano (110) e a direção [010] é  $45^\circ$ . A partir do triângulo ABC no diagrama (b),  $\lambda$ , o ângulo entre as direções  $[\bar{1}11]$  e [010] é  $\tan^{-1}[a(2/a)^{1/2}] = 54,7^\circ$ ,  $a$  sendo o comprimento da célula unitária. Assim, de acordo com a Equação 7.1,

$$\begin{aligned}\tau_R &= \sigma \cos\phi \cos\lambda = (7500 \text{ psi})(\cos 45^\circ)(\cos 54,7^\circ) \\ &= 3060 \text{ psi (21,1 MPa)}\end{aligned}$$

- O limite convencional de elasticidade  $\sigma_y$  pode ser calculado a partir da Equação 7.3,  $\phi$  e  $\lambda$  serão as mesmas daquelas da parte (a) e

$$\sigma_y = 4350 \text{ psi} / [(\cos 45^\circ)(\cos 54,7^\circ)] = 10600 \text{ psi (73,1 MPa)}.$$

## 7.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DE MATERIAIS POLICRISTALINOS



Deformação e escorregamento em materiais policristalinos é algo mais complexo. Por causa das orientações cristalográficas randômicas dos numerosos grãos, a direção de escorregamento varia de um grão para outro. Para cada um, o movimento de discordância ocorre ao longo do sistema de escorregamento que tem a orientação mais favorável, como definido acima. Isto é exemplificado por uma fotografia de uma amostra de cobre policristalina que foi deformada plasticamente (Figura 7.10); antes da deformação a superfície foi polida. Linhas de escorregamento são visíveis e parece que para a maioria dos grãos 2 sistemas de escorregamento operaram, como evidenciado pelos 2 conjuntos de linhas paralelas que também se intersectam. Além disso, variação na orientação de grão está indicada pela diferença em alinhamento das linhas de escorregamento para vários grãos.

Figura 7.10 - Linhas de escorregamento na superfície de uma amostra policristalina de cobre que foi polida e subsequentemente deformada. 173x. (Fotomicrografia cortesiade C. Brady, National Bureau of Standards).

Deformação plástica bruta de uma amostra policristalina corresponde à comparável distorção dos grãos individuais por meio de escorregamento. Durante a deformação, integridade mecânica e coerência são mantidas ao longo dos contornos de grão; isto é, os contornos de grão não se espedaçam ou não se abrem. Como uma consequência, cada grão individual é constrangido, num certo grau, na forma em que ele pode assumir por seus grãos vizinhos. A maneira na qual grãos se distorcem como um resultado de deformação plástica bruta é indicada na Figura 7.11. Antes da deformação os grãos são equiaxiais, ou têm aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções. Para esta particular deformação, os grãos se tornaram alongados ao longo da direção na qual a amostra foi estendida.

Figura 7.11 - Alteração da estrutura do grão de um metal policristalino como um resultado de deformação plástica.(a) Antes da deformação os grãos eram equiaxiais. (b) A deformação produziu grãos alongados 170x. (A partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Metais policristalinos são mais fortes do que seus monocristais equivalentes, o que significa que maiores tensões são requeridas para iniciar escorregamento e o acompanhante escoamento. Isto é, até num grande grau, também um resultado de constrangimentos geométricos que são impostos sobre os grãos durante a deformação. Mesmo embora um monogrão pode ser favoravelmente orientado com a tensão aplicada para escorregar, êle não pode se deformar até que grãos adjacentes e menos favoravelmente orientados sejam capazes de se escorregar também; isto requer um maior nível de tensão aplicada.

## 7.7 - DEFORMAÇÃO POR MACLAÇÃO

Em adição ao escorregamento, deformação plástica em alguns materiais metálicos pode ocorrer pela formação de maclas mecânicas ou *maclação* ("twinning"). O conceito de uma macla foi introduzido na Seção 4.5; isto é, uma força cizalhante pode produzir deslocamentos atômicos tais que de um lado de um plano (o contorno de macla), átomos fiquem localizados em posições de imagem de espelho de átomos do outro lado do referido plano. A maneira na qual isto é realizado é demonstrado na Figura 7.12. Aqui, círculos abertos representam átomos que não se moveram e círculos tracejados e escuros representam posições originais e finais, respectivamente, de átomos dentro da região maclada. Como pode ser notado nesta figura, a magnitude de deslocamento dentro da região de macla (indicada por setas) é proporcional à distância a partir do plano de macla. Além disso, maclação ocorre num definido plano cristalográfico e numa direção específica que depende da estrutura cristalina. Por exemplo, para metais CCC, o plano de macla e a direção de macla são (112) e [111], respectivamente.

Figura 7.12 - Diagrama esquemático mostrando como maclação (geminção) resulta a partir de uma tensão cizalhante aplicada  $\tau$ . Em (b), círculos abertos representam átomos que não mudaram de posição; círculos tracejados e círculos escuros representam as posições original e final de átomos, respectivamente. (A partir de G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3a. Edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company, New York, Reproduzido com permissão de McGraw-Hill Book Company.).

As deformações de escorregamento e de maclação são comparadas na Figura 7.13 para um monocristal que é submetido a uma tensão cizalhante  $\tau$ . Bordas (frisos) de escorregamento, cuja formação foi descrita na Seção 7.5, são mostrados na Figura 7.13a. Para maclação, a deformação cizalhante é homogênea (Figura 7.13b). Estes 2 processos se diferem entre si em vários sentidos. Primeiro, para escorregamento, as orientação cristalográfica acima e abaixo do plano de escorregamento é a mesma tanto antes quanto depois da deformação; enquanto isso, para maclação existirá uma reorientação através do plano de macla. Em dição, escorregamento ocorre em distintos múltiplos do espaçamento atômico, enquanto que o deslocamento atômico para maclação é menor do que a separação interatômica.

Figura 7.13 - Para um monocristal submetido a uma tensão cizalhante  $\tau$ , (a) deformação por escorregamento; (b) deformação por maclação.

Maclação mecânica ocorre em metais que têm estruturas cristalina CCC e HC, a baixas temperaturas, e altas taxas de carregamento (carregamento de choque), condições a que está restrito o processo de escorregamento; isto é, existem uns poucos sistemas de escorregamento operáveis. A quantidade de deformação plástica a partir da maclação é normalmente pequena relativamente àquela resultante a partir do escorregamento. Entretanto, a importância real da maclação reside nas acompanhantes reorientações cristalográficas; maclação pode colocar novos sistemas de escorregamento em orientações que são favoráveis relativas ao eixo da tensão de tal maneira que o processo de escorregamento pode agora ocorrer.

## MECANISMOS DE FORTALECIMENTO EM METAIS

Engenheiros metalúrgico e de materiais são às vezes solicitados a projetar ligas tendo altas resistências juntamente com alguma ductilidade e tenacidade; ordinariamente, ductilidade é sacrificada quando uma liga é fortalecida. Várias técnicas de endurecimento são disponíveis a um engenheiro e, frequentemente, a seleção de liga depende da capacidade do material de ser desenvolvido com as características mecânicas requeridas para uma particular aplicação.

Importante para entender os mecanismos de fortalecimento é a relação entre o movimento de discordância e o comportamento mecânico de metais. Uma vez que deformação plástica macroscópica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias, *a capacidade de um material de se deformar plasticamente depende da capacidade das discordâncias se moverem*. Uma vez que dureza e resistência mecânica (tanto o limite convencional de elasticidade quanto o limite de resistência à tração) está relacionada à facilidade com a qual a deformação plástica pode ocorrer, por redução da mobilidade de discordâncias, a resistência mecânica pode ser melhorada; isto é, maiores forças mecânicas serão requeridas para iniciar a deformação plástica. Em contraste, quanto mais descontrangido o movimento das discordâncias, tanto maior a facilidade com a qual um metal pode se deformar e mais macio e mais fraco ele se torna. virtualmente todas as técnicas de fortalecimento repousam sobre este princípio simples: *restrição ou endurecimento do movimento de discordância torna a um material mais duro e mais forte*.

A presente discussão é confinada aos mecanismos de fortalecimento para metais monofásicos, por redução de tamanho de grão, formação de liga por solução sólida e endurecimento por deformação. Deformação e fortalecimento de ligas multifásicas são mais complicadas, envolvendo conceitos a serem discutidos.

## 7.8 - FORTALECIMENTO POR REDUÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO

O tamanho dos grãos, ou diâmetro médio de grão, num metal policristalino influencia as propriedades mecânicas. Grãos adjacentes normalmente têm diferentes orientações cristalográficas e, naturalmente, um contorno de grão comum, como indicado na Figura 7.14. Durante a deformação plástica, movimento de escorregamento ou discordância deve ocorrer através deste contorno comum, digamos a partir do grão A para o grão B na Figura 7.14. O contorno de grão age como uma barreira ao movimento da discordância por 2 razões:

- (1) De vez que 2 grãos são de diferentes orientações, uma discordância passando através do grão B terá que mudar sua direção de movimento; isto se torna mais difícil quando a desorientação cristalográfica aumenta.
- (2) A desordem atômica dentro de uma região de contorno de grão resulta numa descontinuidade de planos de escorregamento a partir de um grão para o outro.

Figura 7.14 - O movimento de uma discordância quando ela encontra um contorno de grão, ilustrando como o contorno age como uma barreira ao escorregamento continuado. Planos de escorregamento são descontínuos e mudam de direção através do contorno. (Adaptado a partir de L.H. Van Vlack, *A Textbook of Materials Technology*, Copyright 1973 por Addison-Wesley Publishing Co., Reimpresso por permissão de Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reading, MA).

Deveria ser mencionado que não é o caso para que discordâncias passem através contornos de grão durante a deformação para contornos de grão de alto ângulo; em vez disto, uma concentração de tensão à frente de um plano de escorregamento num grão pode ativar fontes para novas discordâncias num grão adjacente.

Um material finamente granulado (um que tem grãos pequenos) é mais duro e mais forte do que um que seja grosseiramente granulado, de vez que o primeiro tem uma maior área total de contorno de grão para impedir o movimento da discordância. Para muitos materiais, o limite convencional de elasticidade  $\sigma_y$  varia com o tamanho de grão de acordo com a relação

$$\sigma_y = \sigma_o + k_y d^{-1/2} \quad (7.5)$$

Nesta expressão,  $d$  é o diâmetro médio de grão e  $\sigma_o$  e  $k_y$  são constantes para um particular material. A Figura 7.15 demonstra a dependência do limite convencional de elasticidade em relação ao tamanho de grão para uma liga de latão. Tamanho de grão pode ser regulado pela taxa de solidificação a partir da fase líquida e também por deformação plástica seguida por um apropriado tratamento térmico, como discutido na Seção 7.13.

Figura 7.15 - A influência do tamanho de grão sobre o limite convencional de elasticidade de uma liga de latão de 70Cu-30Zn. Note-se que o diâmetro do grão aumenta a partir da direita para a esquerda e não é linear. (Adaptado a partir de H.Suzuki, "A Relação entre Estrutura e Propriedades Mecânicas de Metais", Vol. II, *National Physical Laboratory Symposium No.15*, p.524).

Contornos de grão de baixo ângulo (Seção 4.5) não são efetivos em interferir com o processo de escorregamento por causa do ligeiro desalinhamento cristalográfico através do contorno. Por outro lado, contornos de macla (Seção 4.5) efetivamente bloqueará escorregamento e aumentar a resistência do material. Contornos entre 2 diferentes fases são também impedimentos para movimento de discordâncias. Os tamanhos e formas das fases constituintes afetam significativamente as propriedades mecânicas de ligas multifásicas; estes são tópicos de discussão nas Seções 10.7, 10.8 e 17.1.

## 7.9 - ENDURECIMENTO POR SOLUÇÃO SÓLIDA

Uma outra técnica para fortalecer e endurecer metais é a formação de liga com átomos impurezas que entram em soluções sólidas quer substitucionais quer intersticiais. Concordantemente, isto é denominado **endurecimento por solução sólida**. Metais de alta pureza são quase sempre mais macios e fracos do que ligas compostas do mesmo metal base. Aumentando da concentração da impureza resulta num acompanhante aumento no limite de resistência à tração, e dureza, como indicado nas Figuras 7.16a e 7.16b para zinco em cobre; a dependência da ductilidade em relação à concentração de zinco é apresentada na Figura 7.16c.

Figura 7.16 - Variação com a concentração de zinco: (a) do limite de resistência à tração, (b)

dureza e (c) ductilidade (%EL) para ligas cobre-zinco, mostrando fortalecimento. (Adaptado a partir de *Metals Handbook, Properties and Selection Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9a. Edição, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p.314).

Ligas são mais fortes do que metais puros porque átomos impurezas que vão para a solução sólida ordinariamente impõe deformações na rede dos circundantes átomos hospedeiros. Resultam interações de campos de deformação de rede entre discordâncias e estes átomos impurezas e, conseqüentemente, o movimento da discordância é restringido. Por exemplo, um átomo de impureza que seja menor do que um átomo hospedeiro a quem ele substitui exerce deformações trativas sobre a circundante rede cristalina, como ilustrado na figura 7.17a. Ao contrário, um átomo substitucional maior impõe deformações compressivas em sua vizinhança (Figura 7.18a). Estes átomos solutos tendem a se segregar ao redor de discordâncias numa maneira que permita reduzir a energia global de deformação, isto é, cancelar alguma deformação numa rede que circunda uma discordância. Para realizar isto, um átomo de impureza menor é localizado onde sua deformação trativa irá anular parcialmente alguma deformação compressiva de discordância. Para a discordância de aresta na Figura 7.17b, este estaria adjacente à linha da discordância e acima deste plano de escorregamento. Um átomo de impureza maior estaria situado como na figura 7.18b.

Figura 7.17 (a) Representação de deformações de rede trativas impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional menor. (b) Localizações possíveis de um átomo de impureza menor em relação a uma discordância de aresta tal que existe cancelamento parcial de deformações de rede impureza-discordância.

Figura 7.18 (a) Representação de deformações compressivas impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo impureza substitucional maior. (b) Localizações possíveis de átomos de impureza maiores em relação a uma discordância de aresta tal que existe cancelamento parcial de deformações de rede impureza-discordância.

A resistência ao escorregamento é maior quando átomos impurezas estão presentes porque a deformação global da rede deve aumentar se uma discordância for arrancada a partir dela. Além disto, as mesmas interações de deformação de rede (Figuras 7.17b e 7.18b) existirão entre átomos impurezas e discordâncias que estão em movimento durante deformação plástica. Assim uma maior tensão aplicada é necessária para primeiro iniciar e a seguir continuar a deformação plástica para ligas de solução sólida, como oposto para metais puros; isto é evidenciado pela melhoria da resistência mecânica e da dureza.

## 7.10 - ENDURECIMENTO POR DEFORMAÇÃO

**Endurecimento por deformação** é um fenômeno pelo qual um metal dútil se torna mais duro e mais forte quando ele é plasticamente deformado. Às vezes ele é também denominado *endurecimento por trabalho*, ou, porque a temperatura na qual a deformação ocorre é "fria" em relação à temperatura absoluta de fusão do metal, **trabalho a frio**. Muitos metais se endurecem por deformação à temperatura ambiente.

É às vezes conveniente exprimir o grau de deformação plástica como *porcentagem de trabalho a frio* em lugar de deformação. Porcentagem de trabalho a frio (%CW) é definida como

$$\%CW = ([A_o - A_d] / A_o) \times 100 \quad (7.6)$$

onde  $A_o$  é a área original da seção reta que experimenta a deformação e  $A_d$  é a área após a deformação.

Figuras 7.19a e 7.19b demonstram como aço, latão e cobre aumentam em limite convencional de elasticidade e em limite de resistência à tração com o aumento de trabalho a frio. O preço para estas melhorias de dureza e de resistência mecânica é a ductilidade do metal. Isto é mostrado na Figura 7.19c, na qual a ductilidade, em porcentagem de elongação, experimenta uma redução com o aumento da porcentagem de trabalho a frio para as mesmas 3 ligas. A influência de trabalho frio sobre o comportamento de um aço é claramente retratada na Figura 7.20.

Figura 7.19 - Para um aço 1040, latão e cobre, (a) o aumento do limite convencional de elasticidade, (b) o aumento do limite de resistência à tração, e (c) o decréscimo da ductilidade (%EL) com a porcentagem de trabalho a frio. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Properties and Selection, Irons and Steels*, Vol.1, 9a.Edição, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p.226, e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol.2, 9a. Edição, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, pp.276 e 327).

Figura 7.20 - A influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação para um aço baixo carbono. (A partir de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol.1, 9a. Edição, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978,p.221).

Endurecimento por deformação é demonstrado num diagrama tensão-deformação apresentado anteriormente (Figura 6.16). Inicialmente, o metal com limite convencional de elasticidade  $\sigma_{yo}$  é plasticamente deformado até o ponto D. A tensão é aliviada, a seguir reaplicada com um resultante novo limite convencional de elasticidade,  $\sigma_{yi}$ . O metal tornou-se assim mais forte durante o processo porque  $\sigma_{yi}$  é maior do que  $\sigma_{yo}$ .

O fenômeno do endurecimento por deformação é explicado com base em interações dos campos de deformação discordância-discordância similares àqueles discutidos na Seção 7.3. A densidade de discordância num metal aumenta com a deformação ou trabalho a frio, como já mencionado. Consequentemente, a distância média de separação entre discordâncias decresce - as discordâncias são posicionadas mais próximas entre si. Em média, interações de deformação discordância-discordância são repulsivas. O resultado líquido é que o movimento de uma discordância é impedido pela presença de outras discordâncias. À medida em que a densidade de discordâncias aumenta, esta resistência ao movimento de discordância por outras discordâncias se torna mais pronunciada. Assim a tensão imposta necessária para deformar um metal aumenta com o aumento do trabalho a frio.

Endurecimento por deformação é às vezes utilizado comercialmente para melhorar as propriedades mecânicas de metais durante os procedimentos de fabricação. Os efeitos de endurecimento por deformação podem ser removidos por um tratamento térmico de recozimento, como discutido na Seção 11.2.

De passagem, para a expressão matemática que relacionada a tensão verdadeira e

deformação verdadeira, Equação 6.18, o parâmetro  $n$  é denominado *expoente de endurecimento por deformação*, que é uma medida da capacidade de um metal de se endurecer por deformação; quanto maior a sua magnitude, tanto maior o endurecimento por deformação para uma dada quantidade de deformação plástica.

## PROBLEMA EXEMPLO 7.2

## RECUPERAÇÃO, RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO

Como delineado nos parágrafos anteriores deste capítulo, a deformação plástica de uma amostra de metal policristalino em temperaturas que sejam baixas em relação à sua temperatura absoluta de fusão produz variações microestruturais e de propriedade que incluem:

- (1) uma mudança na forma de grão (Seção 7.6),
- (2) endurecimento por deformação (Seção 7.10), e
- (3) um aumento na densidade de discordância (Seção 7.3).

Alguma fração da energia expendida na deformação é armazenada no metal como energia de deformação que está associada com zonas trativa, compressivas e cizalhante ao redor das recém criadas discordâncias (Seção 7.3). Além disto, outras propriedades como condutividade elétrica (Seção 19.8) e resistência à corrosão podem ser modificadas como uma consequência de deformação plástica.

Estas propriedades e estruturas pode revertidas aos estados anteriores ao trabalho a frio mediante apropriado tratamento térmico. Tal restauração resulta a partir de 2 diferentes processos que ocorrem em elevadas temperaturas **recuperação** e **recristalização**, que pode ser seguida de **crescimento de grão**.

### 7.11 - RECUPERAÇÃO

Durante a recuperação, uma parte da energia interna de deformação armazenada é aliviada em virtude do movimento discordância (na ausência de uma tensão aplicada externamente), como um resultado da melhorada difusão atômica a elevada temperatura. Existe alguma redução no número de discordâncias e configurações de discordâncias (similares àquelas mostrada na Figura 4.8), tendo baixas energias de deformação, são produzidas. Em adição, propriedades físicas tais como condutividades elétrica e térmica e outras parecidas são recuperadas de volta aos seus estados anteriores ao trabalho a frio.

### 7.12 - RECRISTALIZAÇÃO

Mesmo após a recuperação ter-se completado, os grãos ainda se encontrarão num estado de energia de deformação relativamente alto. Recristalização é a formação de um novo conjunto de grãos equiaxiais e livres de deformação que têm baixas densidades de discordâncias e são característicos da condição anterior ao trabalho a frio. A força motriz para produzir esta nova estrutura de grão é a diferença na energia interna entre material deformado e não deformado. Os novos grãos formam

núcleos muito pequenos crescem até que eles substituam completamente o material matriz, processos que envolvem difusão de curta distância. Vários estágios no processo de recristalização estão representados nas Figuras 7.21a a 7.21d; nestas fotomicrografias, os grãos pequenos são aqueles que se recristalizaram. Assim, recristalização de metais trabalhados a frio pode ser usada para refinar a estrutura de grão.

Figura 7.21 - Fotomicrografias mostrando vários estágios da recristalização e crescimento de grão de latão. (a) estrutura de grão trabalhado a frio (33%CW). (b) Estágio inicial de recristalização após aquecimento durante 3 s a 580°C (1075°F); os grãos muito pequenos são aqueles que se recristalizaram. (c) Substituição parcial dos grãos trabalhados a frio por grãos recristalizados (4 s a 580°C). (d) Recristalização completa (8s a 580°C). (e) Crescimento de grão após 15 min a 580°C. (f) Crescimento de grão após 10 minutos a 700°C (1290°F). Todas as fotomicrografias 75x. (Fotomicrografia cortesia de J.E.Burke, General Electric Company.).

Também, durante a recristalização, as propriedades mecânicas que foram mudadas como um resultado de trabalho a frio são restauradas de volta aos valores anteriores ao trabalho a frio; isto é, o metal se torna mais macio, mais fraco e também mais dútil. Alguns tratamentos térmicos são projetados para permitir a ocorrência da recristalização com estas modificações nas características mecânicas (Seção 11.2).

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 notado nas fotomicrografias mostradas nas Figuras 7.21a-d. A explícita dependência da recristalização em relação ao tempo é deixada para ser tratada em mais detalhes na Seção 10.3.

A influência da temperatura é demonstrada na Figura 7.22, que grafica o limite de resistência à tração e a ductilidade (à temperatura ambiente) de uma liga de latão como uma função da temperatura e para um constante tempo de tratamento térmico de 1h. As estruturas de grão encontradas em vários estágios do processo são apresentadas esquematicamente.

Figura 7.22 - A influência da temperatura de recozimento sobre o limite de resistência à tração e ductilidade de uma liga de latão. Tamanho de grão como uma função da temperatura de recozimento é indicada. Estrutura de grão durante os estágios de recuperação, recristalização e crescimento de grão é mostrada esquematicamente. (Adaptada a partir de G. Sachs e K.R. Van Horn, *Practical Metallurgy, Applied Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, American Society for Metals, 1940, p.139.)

O comportamento de recristalização de uma liga metálica particular é às vezes especificado em termos de uma **temperatura de recristalização**, a temperatura na qual a recristalização justo se completa em 1 h. Assim a temperatura de recristalização para liga de latão da Figura 7.22 é de cerca de 450°C (850°F). Tipicamente, ela se situa entre 1/3 e 1/2 da temperatura absoluta de fusão de um metal ou liga e depende de vários fatores, incluindo a quantidade de trabalho a frio prévio e a pureza da liga. O aumento da porcentagem de trabalho a



frio aumenta a taxa de recristalização, com isso abaixando a temperatura de recristalização; este efeito é mostrado na Figura 7.23. Existe algum grau crítico de trabalho a frio abaixo do qual a recristalização não terá condições de ocorrer, como mostrado na figura; normalmente, este está entre 2 e 20% de trabalho a frio.

Figura 7.23 - A variação da temperatura de recristalização com a porcentagem de deformação a frio para o ferro. Para deformações menores do que a crítica (cerca de 5%CW), recristalização não ocorrerá.

Recristalização se processa mais rapidamente em metais puros do que em ligas. Assim a formação de liga eleva a temperatura de recristalização, às vezes bastante substancialmente. Para metais puros, a temperatura de recristalização é normalmente  $0,3T_m$ , onde  $T_m$  é a temperatura absoluta de fusão; para algumas ligas comerciais ela pode chegar a um valor tão alto quanto  $0,7T_m$ . As temperaturas de recristalização e de fusão para um número de metais e ligas estão listadas na Tabela 7.2.

TABELA 7.2 - Temperaturas de Recristalização e de Fusão para Vários Metais e Ligas

### PROBLEMA EXEMPLO 7.3

#### 7.13 - CRESCIMENTO DE GRÃO

Após a recristalização estar completa, os grãos livres de deformação continuarão a crescer se a amostra de metal é deixada em temperatura elevada - um fenômeno denominado **crecimento de grão**. Crescimento de grão não precisa ser precedido por recuperação e recristalização; ele pode ocorrer em todos os materiais policristalinos, metais e cerâmicas igualmente.

Uma energia associada com contornos de grão, como explicado na Seção 4.5. À medida em que grãos crescem em tamanho, a área total de contorno decresce, fornecendo uma acompanhante redução na energia total; esta é a força motriz para o crescimento de grão.

Crescimento de grão ocorre pela migração de contornos de grão. Obviamente, nem todos os grãos pode crescer, mas alguns crescem às expensas de outros que se encolhem. Assim o tamanho médio de grão aumenta com o tempo e num particular instante existirá uma faixa de tamanhos de grão. Movimento de contorno é justo a difusão de curta distância de átomos a partir de um lado do contorno para o outro. As direções de movimento do contorno e o movimento atômico são opostos entre si, como mostrado na Figura 7.24.

Figura 7.24 - Representação esquemática de crescimento de grão via difusão atômica. (Adaptado a partir de L.H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 6a.Edição, Copyright 1989 por Addiwon-Wesley Publishing Co. Reimpresso por permissão de Addison-Wesley

Publishing Co., Inc., Reading, MA).

Para muitos materiais policristalinos, o diâmetro de grão  $d$  varia com o tempo  $t$  de acordo com a correlação

$$d^n - d_o^n = Kt \quad (7.7)$$

onde  $d_o$  é o diâmetro de grão inicial em  $t = 0$ , e  $K$  e  $n$  são constantes independentes do tempo; o valor de  $n$  é geralmente igual ou maior a 2.

A dependência do tamanho de grão em relação ao tempo e à temperatura é demonstrada na Figura 7.25, um gráfico do logaritmo do tamanho de grão como uma função do logaritmo do tempo para uma liga de latão em várias temperaturas. Em temperaturas menores a dependência em relação à temperatura é linear a partir do gráfico. Além disso, crescimento de grão se processa mais rapidamente à medida em que a temperatura aumenta.; isto é, as curvas são deslocadas para cima no sentido de tamanhos de grão maiores. Isto é explicado pela melhoria da taxa de difusão com o aumento da temperatura.

Figura 7.25 - O logaritmo do tamanho de grão versus logaritmo do tempo para crescimento de grão em latão em várias temperaturas. (A partir de J.E.Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals". Reimpresso com permissão a partir de *Metallurgical Transactions*, Vol. 180, 1949, uma publicação de The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania).

As propriedades mecânicas à temperatura ambiente de um metal de granulação fina são usualmente superiores às daquelas de metais de granulação grosseira. Se a estrutura de grão de uma liga monofásica é mais grossa do que a desejada, refinamento pode ser realizado por deformação plástica do material, a seguir submetendo-o a um tratamento térmico de recristalização, como descrito acima.

## 8. FALHA EM SERVIÇO

### 8.1 - INTRODUÇÃO

A falha de materiais de engenharia é quase sempre um evento indesejável por várias razões; estas incluem vidas humanas que são postas em risco, perdas econômicas e a interferência com a disponibilidade de produtos e serviços. Mesmo embora as causas de falhas e o comportamento de materiais possam ser conhecidos, prevenção de falhas é difícil de garantir. As causas usuais são seleção e processamento impróprios de materiais e inadequado projeto do componente ou seu mau uso. É responsabilidade do engenheiro antecipar-se e planejar-se para possível falha e, na eventualidade da ocorrência da falha, assessorar sua causa e a seguir tomar medidas preventivas apropriadas contra incidentes futuros.

Tópicos a serem abordados neste capítulo são os seguintes: fratura simples (tanto dútil quanto frágil), fundamentos de mecânica da fratura, testes de fratura por impacto, a transição dútil a frágil, fadiga e cripe. Estas discussões incluem mecanismos de falha, técnicas de teste e métodos pelos quais falha pode ser prevenida ou controlada.

## FRATURA

### 8.2 - FUNDAMENTOS DE FRATURA

Fratura simples é a separação de um corpo em 2 ou mais peças em resposta a uma tensão imposta que é estática (isto é, constante ou variando lentamente com o tempo) e em temperaturas que são baixas relativamente à temperatura de fusão do material. A tensão aplicada pode ser de tração, compressão, cisalhamento ou torção; a presente discussão será confinada a fraturas que resultam a partir de cargas de tração uniaxial. Para materiais de engenharia, 2 modos de fratura são possíveis: **dúteis** e **frágeis**. A classificação baseia-se na capacidade de um material experimentar deformação plástica. Materiais dúteis tipicamente exibem substancial deformação plástica com alta absorção de energia antes da fratura. Por outro lado, existe normalmente pouca ou nenhuma deformação com baixa absorção de energia acompanhando uma fratura frágil. Os comportamentos tensão de tração-deformação de ambos os tipos de fratura pode ser revisto na Figura 6.12.

"Dútil" e "frágil" são termos relativos; se uma particular fratura é de um modo ou do outro depende da situação. Dutilidade pode ser quantificada em termos de porcentagem de alongação (Equação 6.10) e porcentagem de redução de área (Equação 6.11). Além disso, dutilidade é uma função da temperatura do material, da taxa de deformação e do estado de tensão.

A disposição de materiais normalmente dúteis em falhar de uma maneira frágil é discutida na Seção 8.6.

Qualquer processo de fratura envolve 2 etapas - formação da trinca e sua propagação - em resposta a uma tensão imposta. O modo de fratura depende grandemente do mecanismo de propagação. Fratura dútil é altamente dependente do mecanismo de propagação de trinca. Fratura dútil é caracterizada por uma extensa deformação plástica na vizinhança de uma trinca que avança.

Além disso, o processo ocorre de uma maneira relativamente lenta à medida em que o comprimento da trinca é estendido. Às vezes diz-se que uma tal trinca é *estável*. Isto é, ela resiste a uma adicional extensão a menos que exista um aumento na tensão aplicada. Em adição, haverá ordinariamente evidência de apreciável deformação bruta nas superfícies da fratura (por exemplo, torcimento e rasgamento). Por outro lado, para fratura frágil, trincas podem se espalhar de maneira extremamente rápida, com muito pouca deformação plástica acompanhante. Pode-se dizer que tais trincas são *instáveis* e propagação da trinca, uma vez iniciada, continuará espontaneamente sem um aumento na magnitude da tensão aplicada.

Fratura dútil é quase sempre preferida por 2 razões. Primeiro, fratura frágil ocorre repentinamente e catastroficamente sem qualquer aviso; esta é uma consequência da espontânea e rápida propagação da trinca. Por outro lado, para fratura dútil, a presença de deformação plástica dá aviso de que a fratura é iminente, permitindo que medidas preventivas sejam tomadas. Segundo, mais energia de deformação é requerida para induzir fratura dútil porquanto materiais dúteis são geralmente mais tenazes. Sob a ação de uma tensão de tração aplicada, muitas ligas metálicas são dúteis, enquanto que cerâmicas são notavelmente frágeis e polímeros podem exibir ambos os tipos de fratura.

### 8.3 - FRATURA DÚTIL

Superfícies de fratura dútil têm suas próprias características distintivas nos níveis tanto macroscópico quanto microscópico. A Figura 8.1 mostra representações esquemáticas para 2 característicos perfis macroscópicos de fratura. A configuração mostrada na Figura 8.1a é encontrada em materiais extremamente macios, tais como ouro puro e chumbo puro à temperatura ambiente e em outros metais, polímeros e vidros inorgânicos em temperaturas elevadas. O pescoço destes materiais altamente dúteis diminui continuamente até chegar a um único ponto, mostrando virtualmente 100% de redução de área.

Figura 8.1 - (a) Uma fratura altamente dútil na qual a amostra tem seu pescoço final reduzido a um ponto. (b) Fratura moderadamente dútil após a formação de algum pescoço. (c) Fratura frágil sem nenhuma deformação plástica.

O tipo mais comum de perfil de fratura de tração para metais dúteis é aquele representado na Figura 8.1b, cuja fratura é precedida por somente uma moderada quantidade de empescoçamento. O processo de fratura normalmente ocorre em vários estágios (Figura 8.2).

Primeiro, após o início do empescoçamento, pequenas cavidades, ou microvazios, se formam no interior da seção reta, como indicado na Figura 8.2b. Depois, à medida em que a deformação continua, estes microvazios crescem, encostam-se mutuamente e se coalescem para formar uma trinca elítica, que tem seu eixo longo perpendicular à direção da tensão. A trinca continua a crescer numa direção paralela ao eixo maior por este processo de coalescência de microvazios (Figura 8.2c). Finalmente, a fratura resulta pela rápida propagação de uma trinca ao redor do perímetro externo do pescoço (Figura 8.2d), pela deformação cizalhante num ângulo de cerca de 45° com o eixo de tração - este é o ângulo no qual a tensão cizalhante é máxima. Às vezes uma fratura tendo este característico contorno superficial é denominada uma *fratura de taça-e-cone* ("cup-and-cone")

*fracture*") porque uma das superfícies que se acasalam encontra-se na forma de uma taça, a outra se parecendo com um cone. Neste tipo de amostra fraturada (Figura 8.3a), a região central interior da superfície tem uma aparência irregular e fibrosa, que é indicativa de deformação plástica.

Figura 8.2 - Estágios na fratura em taça-e-cone (a) Empescoçamento inicial. (b) Formação de pequena cavidade. (c) Coalescência de cavidades para formar uma trinca. (d) Propagação de trinca. (e) Fratura cizalhante final num ângulo de  $45^\circ$  em relação à direção da tensão. (A partir de K.M.Ralls, T.H. Courtney e J.Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p.468. Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Figura 8.3 (a) Fratura em taça-e-cone em alumínio. (b) Fratura frágil em aço doce. A partir de H.W.Hayden, W.G. Moffat e J.Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p.144, Copyright 1965 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Informação muito mais detalhada relacionada ao mesmo de fratura é disponível a partir do exame microscópico, normalmente usando microscopia eletrônica.

Estudos deste tipo são denominados *fractográficos*.

O microscópio eletrônico é preferido para exames fractográficos uma vez que ele tem uma resolução muito melhor e profundidade de campo muito maior do que os dos microscópios óticos; estas características são necessárias para revelar as características topográficas de superfícies de fratura. Ordinariamente, o microscópio eletrônico de varredura (MEV ou "SEM" em inglês) é usado e nele a amostra é vista diretamente.

Quando a região central fibrosa de uma superfície de fratura em taça-e-cone é examinada com o microscópio eletrônico numa alta ampliação, verificar-se-á que ele consiste de numerosas "cavinhas" esféricas (Figura 8.4a); esta estrutura é característica de fratura resultante de falha sob tensão uniaxial. Cada cavinha é uma metade de um microvazio que se formou e se separou durante o processo de fratura. Cavinhas também se forma sobre a borda de cisalhamento de  $45^\circ$  da fratura em taça-e-cone. Entretanto, estas serão alongadas ou postas em forma de C como vistas na Figura 8.4b. Esta forma parabólica pode ser indicativa de falha por cisalhamento. Além disto, outras características superficiais microscópicas de fratura são também possíveis. Fractografias tais como as mostradas nas Figuras 8.4a e 8.4b fornecem informação valiosa na análise de fratura, tais como o modo de fratura, o estado de tensão, bem como o local de iniciação da trinca.

Figura 8.4 (a) Fractografia eletrônica de varredura mostrando cavinhas esféricas características de fratura dútil resultante de cargas de tração uniaxial. (b) fractografia eletrônica de varredura mostrando cavinhas em forma parabólica característica de fratura dútil resultante de carga de cisalhamento. (A partir de R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3a. Edição, Copyright 1989 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

## 8.4 - FRATURA FRÁGIL

Fratura frágil ocorre sem qualquer apreciável deformação e por rápida propagação de trinca.

A direção do movimento de trinca é muito proximamente perpendicular à direção da tensão de tração aplicada e fornece uma superfície de fratura relativamente plana, como indicado na Figura 8.1

Superfícies de fratura de materiais que falharam numa maneira frágil terão seus próprios padrões(modelos) distintivos; quaisquer sinais de deformação plástica bruta estarão ausentes. Por exemplo, em algumas peças de aço, uma série de marcas fratura estriadas em forma de V pode se formar perto do centro da seção reta da fratura que apontam para trás no sentido do sítio de iniciação da trinca (Figura 8.5a). Outras superfícies de fratura frágil contém linhas ou arestas que se irradiam a partir da origem da trinca numa forma de leque (Figura 8.5b). Às vezes, ambos estes padrões(modelos) de marcas serão suficientemente grossos para serem discernidos com olho nú. Para metais muito duros e finamente granulados, não haverá nenhum discernível padrão(modelo) de fratura. Fratura frágil em materiais amorfos, tais como vidros cerâmicos, fornecem uma superfície relativamente brilhante e lisa.

Figura 8.5 (a) Fotografia mostrando marcas estriadas em forma de V características de fratura frágil. (A partir de R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3a. Edição, Copyright 1989 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc. Fotografia cortesia de Roger Slutter, Lehigh University.) (b) Fotografia de uma superfície de fratura frágil mostrando estrias radiais em forma de leque. Setas indicando a origem da trinca. (Reproduzida com permissão de D.J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, American society for Metals, Materials Park, OH, 1985.

Para muitos materiais cristalinos, propagação de trinca corresponde à sucessiva e repetida quebra de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos; um tal processo é denominado *clivagem*. Diz-se que este tipo de fratura é **transgranular** (ou *transcristalina*), porque as trincas de fratura passam através dos grãos. Macroscopicamente, a superfície de fratura pode ter uma textura granular ou facetada (Figura 8.3b), como um resultado de mudanças de orientação dos planos de clivagem de grão a grão. Este característica é mais evidente na micrografia eletrônica de varredura mostrada na Figura 8.6a.

Em algumas ligas, propagação de trinca é ao longo de contornos de grão; esta fratura é denominada **intergranular**. A Figura 8.6b é uma micrografia eletrônica de varredura mostrando uma fratura intergranular típica na qual a natureza tridimensional dos grãos pode ser vista. Este tipo de fratura normalmente resulta subsequente à ocorrência de processos que enfraquecem ou fragilizam regiões de contorno de grão.

Figura 8.6 (a) Fractografia eletrônica de varredura de ferro fundido mostrando uma superfície de fratura transgranular. (A partir de V.J. Colangelo e F.A.Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2a. Edição, Copyright 1987 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.) (b) Fractografia eletrônica de varredura mostrando uma

superfície de fratura intergranular. (Reproduzida com permissão de D.J.Wulpi, *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

## 8.5 - PRINCÍPIOS DE MECÂNICA DE FRATURA

Fratura frágil de materiais normalmente dúteis, tais como aquela mostrada na página 189, demonstrou a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos de fratura. Extensos esforços de pesquisa ao longo de várias décadas passadas conduziram à evolução do campo da **mecânica de fratura**. Conhecimento compilado a partir daí permite quantificação das correlações entre propriedades de materiais, nível de tensão, a presença de defeitos produtoras de trinca e mecanismos de propagação de trinca. Os engenheiros projetistas estão agora melhor equipados para se antecipar e, assim, prevenir falhas estruturais. A presente discussão centra-se sobre alguns princípios fundamentais da mecânica da fratura.

### Concentração de Tensão

A resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças coesivas que existem entre os átomos. Nesta base, estimou-se que a resistência coesiva teórica de um sólido elástico frágil é aproximadamente  $E / 10$ , onde  $E$  é o módulo de elasticidade. As resistências à fratura experimentais da maioria dos materiais de engenharia normalmente caem entre 10 e 1000 vezes abaixo deste valor teórico. Na década de 1920, A.A.Griffith propuseram que esta discrepância entre a força coesiva teórica e a resistência à fratura observada poderia ser explicada pela presença de defeitos ou trincas muito pequenos e microscópicos que sempre existem sob condições normais na superfície e dentro do interior de um corpo material. Os defeitos são um detrimento para a resistência à fratura porque uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na ponta, a magnitude desta amplificação dependendo da orientação e geometria da trinca. Este fenômeno está demonstrado na Figura 8.7, um perfil de tensão através de uma seção reta contendo uma trinca interna. Como indicado por este perfil, a magnitude desta tensão localizada diminui com a distância para longe da ponta da trinca. Em posições bem longe do referido ponto, a tensão é igual a tensão nominal  $\sigma_o$  ou a carga dividida pela seção reta da amostra. Devido à sua capacidade de amplificar uma tensão aplicada em seus locais, estes defeitos (falhas) às vezes denominadas **elevadores tensão**.

Figura 8.7 - (a) A geometria de trincas superficial e interna. (b) Perfil esquemático de tensão ao longo da linha X-X' em (a), demonstrando amplificação de tensão em posições de ponta de trinca.

É suposto que uma trinca tem uma forma elíptica e está orientada com o seu eixo maior perpendicular à tensão aplicada, a tensão máxima na ponta da trinca,  $\sigma_m$ , pode ser aproximada por

$$\sigma_m = 2 \sigma_o (a/r_t)^{1/2} \quad (8.1)$$

onde  $\sigma_o$  é a magnitude da tensão de tração aplicada nominal,  $\rho_t$  é o raio de curvatura da ponta da trinca (Figura 8.7a), e  $a$  representa o comprimento de uma trinca superficial ou a metade do comprimento de uma trinca interna. Assim para uma microtrinca relativamente longa que tem um pequeno raio de curvatura na ponta, o fator  $(a / \rho_t)^{1/2}$  pode ser muito grande. Isto vai fornecer um valor de  $\sigma_m$  que é muitas vezes aquele de  $\sigma_o$ .

Às vezes a razão  $\sigma_m / \sigma_o$  é denotada como o *fator de concentração de tensão*,  $K_t$  :

$$K_t = \sigma_m / \sigma_o = 2(a / \rho_t)^{1/2} \quad (8.2)$$

que é simplesmente uma medida do grau até onde uma tensão externa é amplificada na ponta de uma pequena trinca.

Como um comentário, deveria ser dito que amplificação de tensão não está restrita a estes defeitos microscópicos; ela pode ocorrer em descontinuidades internas macroscópicas (por exemplo, buracos), em arestas vivas e entalhes em estruturas grandes. A Figura 8.8 mostra curvas teóricas de fator de concentração de tensão para vários componentes simples e comuns.

Figura 8.8 - Curvas teóricas de fator de concentração de tensão para 3 formas geométricas simples. (A partir de G.H. Neugebauer, *Prod. Eng.*(NY), Vol. 14, pp.82-87, 1943).

Além disso, o efeito de um elevador de tensão é mais significativo em materiais frágeis do que em materiais dúteis. Para um material dútil, a deformação plástica ocorre quando a tensão máxima excede a resistência ao escoamento (limite convencional de elasticidade). Isto conduz a uma distribuição mais uniforme de tensão na vizinhança do elevador de tensão e ao desenvolvimento de um fator de concentração de tensão máxima menor do que o valor teórico. Tal escoamento e redistribuição de tensão não ocorre em qualquer extensão apreciável ao redor das falhas (defeitos) e descontinuidades em materiais frágeis; portanto, resultará essencialmente a concentração teórica de tensão.

Griffith a seguir propôs que todos os materiais frágeis contivessem uma população de pequenas trincas e falhas que têm uma variedade de tamanhos, geometrias e orientações. A fratura resultará quando, sob aplicação de uma tensão de tração, a resistência coesiva teórica do material é excedida na ponta de uma destas falhas. Isto conduz à formação de uma trinca que então se propaga rapidamente. Se nenhuma falha estiver presente, a resistência à fratura seria igual à resistência coesiva do material. Whiskers (filamentos ou agulhas) metálicos ou cerâmicos muito pequenos e virtualmente livres de defeito foram crescidos com resistências à fratura que se aproximam dos seus valores teóricos.

## A Teoria de Griffith da Fratura Frágil

Durante a propagação de uma trinca, existe uma liberação do que é denominado *energia de deformação elástica*, alguma energia que é estocada no material quando êle é elásticamente deformado. Além disso, durante o processo de extensão da trinca, novas superfícies livres são criadas nas faces de uma trinca, que dá origem a um aumento na energia superficial do sistema.



Griffith desenvolveu um critério para a propagação de trinca de uma trinca elítica (Figura 8.7a) realizando um balanço de energia usando estas duas energias. Ele demonstrou que a tensão crítica  $\sigma_c$  requerida para propagação de trinca num material é descrita por

$$\sigma_c = (2 E \gamma_s / \pi a)^{1/2} \quad (8.3)$$

onde

$E$  = módulo de elasticidade

$\gamma_s$  = energia superficial específica

$a$  = metade do comprimento de uma trinca interna

Vale a pena notar que esta expressão não envolve o raio da ponta da trinca  $\rho_t$ , como faz a equação de concentração de tensão (Equação 8.1); entretanto, é suposto que o raio é suficientemente pequeno (da ordem do espaçamento atômico, a que corresponde um acutângulo ou "aresta muito viva") de maneira a elevar a tensão local na ponta da trinca acima da resistência coesiva do material.

O desenvolvimento prévio se aplica somente a materiais frágeis para os quais não existe nenhuma deformação plástica. A maioria dos metais e muitos polímeros experimentam alguma deformação plástica durante a fratura; isto conduz a um embotamento (perda de gume cortante ou cegueira de gume) da ponta da trinca, um decréscimo do raio da ponta da trinca e subsequentemente um aumento na tensão de fratura. Matematicamente, isto pode ser acomodado pela substituição de  $\gamma_s$  na equação 8.3 por  $\gamma_s + \gamma_p$ , onde  $\gamma_p$  representa uma energia de deformação plástica associada com a extensão da trinca. Para materiais altamente dúteis, pode ser o caso de se ter  $\gamma_p \gg \gamma_s$ .

Na década de 1950, G.R. Irwin escolheu incorporar tanto  $\gamma_s$  quanto  $\gamma_p$  num único termo  $\mathfrak{R}$ , tal que

$$\mathfrak{R} = 2 (\gamma_s + \gamma_p) \quad (8.4)$$

$\mathfrak{R}$  é conhecido como a *taxa de liberação de energia de deformação*, e a extensão da trinca ocorre quando ela excede um valor crítico,  $\mathfrak{R}_c$ .

## Análise de Tensão de Trincas

À medida em que continuamos a explorar o desenvolvimento da mecânica da fratura, vale a pena examinar as distribuições de tensão na vizinhança da ponta de uma trinca que avança.

Existem 3 meios (ou modos) fundamentais pelos quais uma carga pode operar sobre uma trinca e cada um afetará um diferente deslocamento da superfície da trinca; estes estão ilustrados na Figura 8.9. Modo I é uma carga de abertura (ou de tração), enquanto que os modos II e III são modos de deslizamento e de rasgamento ("tearing"), respectivamente. Modo I é encontrado mais frequentemente e somente ele será tratado aqui na discussão que se segue sobre a mecânica de fratura.

Figura 8.9 - Os 3 modos de deslocamento da superfície da trinca. (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) modo II, modo deslizante; e (c) modo III, modo de rasgamento (ou de corte com tesoura; "tearing")

Para a configuração deste modo I, as tensões que agem sobre um elemento de material estão mostrados na Figura 8.10.

Usando princípios de teoria elástica e a notação indicada, tensões de tração ( $\sigma_x$  e  $\sigma_y$ ) e cizalhante ( $\tau_{xy}$ ) são funções tanto da distância radial  $r$  quanto do ângulo  $\theta$  como segue<sup>1</sup>:

$$\sigma_x = [K / (2\pi r)^{1/2}] f_x(\theta) \quad (8.5a)$$

$$\sigma_y = [K / (2\pi r)^{1/2}] f_y(\theta) \quad (8.5b)$$

$$\tau_{xy} = [K / (2\pi r)^{1/2}] f_{xy}(\theta) \quad (8.5c)$$

Figura 8.10 - As tensões agindo em frente de uma trinca que é carregada numa configuração em modo I de tração.

---

<sup>1</sup> As funções  $f(\theta)$  são as seguintes:

$$f_x(\theta) = \cos(\theta/2) [1 - \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2)]$$

$$f_y(\theta) = \cos(\theta/2) [1 + \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2)]$$

$$f_{xy}(\theta) = \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) \cos(3\theta/2)$$

---

Se a placa for fina em relação às dimensões da trinca, então  $\sigma_z = 0$ , ou se diz que existe uma condição de tensão plana. No outro extremo (uma placa relativamente espessa),  $\sigma_z = \nu (\sigma_x + \sigma_y)$ , e o estado é referido como **deformação plana** (uma vez que  $\epsilon_z = 0$ );  $\nu$  nesta expressão é a razão de Poisson.

Na Equação 8.5, o parâmetro  $K$  é denominado **fator intensidade de tensão**; seu uso proporciona uma conveniente especificação da distribuição da tensão ao redor de uma falha. Dever-se-ia notar que este fator de intensidade de tensão e o fator de concentração de tensão  $K_t$  na equação 8.2, embora similares, não são equivalentes.

O valor do fator de intensidade de tensão é uma função da tensão aplicada, o tamanho e posição da trinca, bem como a geometria da peça sólida na qual a trinca está localizada.

## Tenacidade à Fratura

Na discussão acima, um critério foi desenvolvido para a propagação de trinca num material frágil contendo um defeito(falha); fratura ocorre quando o nível da tensão aplicada excede algum valor crítico  $\sigma_c$  (Equação 8.3). Similarmente, de vez que as tensões na vizinhança de uma ponta de trinca pode ser definida em termos do fator intensidade de tensão, existe um valor crítico deste parâmetro que pode ser usado para especificar as condições de fratura frágil;este valor crítico é denominado **tenacidade à fratura**  $K_c$  . Em geral, ela pode ser expressa na forma

$$K_c = Y \sigma (\pi a)^{1/2} \quad (8.6)$$

onde  $Y$  é um parâmetro adimensional que depende das geometrias tanto da amostra quanto da trinca. Por exemplo, para placa de largura infinita na Figura 8.11a,  $Y = 1,0$  ; ou para uma placa de largura semi-infinita contendo uma trinca de aresta de comprimento  $a$  (Figura 8.11b),  $Y = 1,1$ .

Figura 8.11 - Representações esquemáticas de (a) uma trinca do interior numa placa de largura infinita, e (b) uma trinca de aresta num plano de largura semi-infinita.

Por definição, tenacidade à fratura é uma propriedade que é a medida da resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca estiver presente. Dever-se-ia notar também que tenacidade à fratura tem unidades não-usuais de  $\text{psi (polegada)}^{1/2}$  (ou  $\text{MPa [m]}^{1/2}$ ).

Para amostras relativamente finas, o valor de  $K_c$  dependerá da espessura da amostra  $B$  e decrescerá com o aumento da mesma, como indicado na Figura 8.12. Eventualmente,  $K_c$  se torna independente de  $B$ , no tempo em que a condição de deformação plana existir<sup>2</sup>. O valor da constante  $K_c$  para amostra mais grossas é conhecido como **tenacidade à fratura de deformação plana** ,  $K_{Ic}$  , que é também definida por

$$K_{Ic} = Y \sigma (\pi a)^{1/2} \quad (8.7)$$

É a tenacidade à fratura normalmente citada de vez que seu valor é sempre menor do que  $K_c$  . O subscrito para  $K_{Ic}$  denota que o valor crítico de  $K$  é para o deslocamento da trinca no modo I , como ilustrado na Figura 8.9a. Materiais frágeis, para os quais apreciável deformação plástica não é possível na frente de uma trinca avançante, têm baixos valores de  $K_{Ic}$  e são vulneráveis à falha castrófica em serviço. Por outro lado, valores de  $K_{Ic}$  são relativamente grandes para materiais dúteis. Mecânica de fratura é especialmente útil na previsão de falha castrófica em serviço em materiais tendo utilidades intermediárias. Valores de tenacidade à fratura de deformação plana para um número de diferentes materiais são apresentados na Tabela 8.1.

Figura 8.12 - Representação esquemática mostrando o efeito de espessura de placa na tenacidade à fratura.

Tabela 8.1 - Resistência ao Escoamento à Temperatura Ambiente para Seleccionados Materiais de

Engenharia.

---

<sup>2</sup> Experimentalmente, foi verificado que condições de deformação plana

$$B \geq 2,5 (K_{Ic} / \sigma_y)^2 \quad (8.8)$$

onde  $\sigma_y$  é o limite de escoamento para um valor de desvio de deformação 0,002 do material.

---

O fator de intensidade de tensão nas Equações 8.5 e tenacidade à fratura de deformação plana  $K_{Ic}$  estão inter-relacionados no mesmo sentido que o relacionamento entre tensão de escoamento e resistência ao escoamento. Um material pode ser submetido a muitos valores de tensão; entretanto, existe um nível de tensão específico no qual o material se deforma plasticamente - isto é, a resistência ao escoamento. Do mesmo modo, uma variedade de valores de  $K$  são possíveis mas  $K_{Ic}$  é única para um particular material.

Várias técnicas diferentes de teste são usadas para medir  $K_{Ic}$ . Virtualmente quaisquer tamanho e forma de amostra consistente com o modo I de deslocamento da trinca pode ser utilizado e valores precisos serão obtidos desde que o parâmetro de escala  $Y$  na equação 8.7 tenha sido apropriadamente determinado.

A tenacidade à fratura de deformação plana  $K_{Ic}$  é uma propriedade material fundamental que depende de muitos fatores, dos quais os mais influentes são, taxa de deformação e microestrutura. A magnitude de  $K_{Ic}$  decresce com o aumento da taxa de deformação e com o decréscimo da temperatura. Além disso, uma melhoria na resistência ao escoamento trabalhado por solução sólida ou adições de dispersão ou por endurecimento por deformação geralmente produz um correspondente decréscimo em  $K_{Ic}$ . Além disso,  $K_{Ic}$  normalmente decresce com a redução do tamanho de grão quando a composição e as variáveis microestruturais são mantidas constantes. Resistências ao escoamento para alguns materiais estão listados na Tabela 8.1.

## Projeto Usando Mecânica de Fratura

De acordo com as Equações 8.6 e 8.7, três variáveis devem ser consideradas em relação à possibilidade de ocorrência de fratura de algum componente estrutural - isto é, a tenacidade à fratura ( $K_I$ ) ou tenacidade à fratura por deformação plana ( $K_{Ic}$ ), a tensão imposta ( $\sigma$ ), e o tamanho do defeito ( $a$ ), supondo, naturalmente, que  $Y$  tenha sido determinado. Quando se estiver projetando um componente é primeiro importante decidir quais destas variáveis estão constrangidas pela aplicação e quais estão sujeitas ao controle do projeto. Por exemplo, seleção de material (e portanto  $K_c$  ou  $K_{Ic}$ ) é às vezes ditado por fatores tais como densidade (para aplicações de baixo peso) ou as características de corrosão do ambiente. Ou o tamanho permissível de defeito é quer medido ou especificado pelas limitações das disponíveis técnicas de detecção de falhas. É importante perceber, entretanto, que uma vez qualquer combinação de 2 dos parâmetros acima sejam prescritos, o terceiro se torna fixo (Equações 8.6 e 8.7). Por exemplo, suponha que  $K_c$  e a magnitude de  $a$  sejam especificadas pelos constrangimentos da aplicação; portanto, a tensão de

projeto (ou tensão crítica)  $\sigma_c$  deve ser

$$\sigma_c \leq K_{Ic} / [Y(\pi a)^{1/2}] \quad (8.9)$$

Por outro lado, se o nível de tensão e a tenacidade à fratura por deformação plana são fixados pela situação do projeto, então o máximo tamanho de falha permissível  $a_c$  é

$$a_c = (1/\pi)[K_{Ic} / (\sigma Y)]^2 \quad (8.10)$$

Foram desenvolvidas um número de técnicas de teste não destrutivo (TND ou "NDT", em inglês) que permitem detectar e medir defeitos tanto internos quanto superficiais. Tais métodos de TND são usados para evitar a ocorrência de falhas catastróficas por exame de componentes estruturais em relação aos defeitos e falhas que têm dimensões que se aproximam do tamanho crítico.

#### PROBLEMA EXEMPLO 8.1.

### 8.6 - TESTE DE FRATURA POR IMPACTO

Anterior ao advento da mecânica de fratura como uma disciplina científica, técnicas de testes de impacto foram estabelecidas de maneira a determinar as características de fratura de materiais. Percebeu-se que os resultados de testes de tração de laboratório não poderiam ser extrapolados para prever o comportamento de fratura; por exemplo, sob algumas circunstâncias metais normalmente dúteis se fraturavam abruptamente e com muito pouca deformação plástica. Foram escolhidas condições de teste de impacto para representar aquelas mais severas em relação ao potencial para fratura (isto é: (1) deformação numa temperatura relativamente baixa, (2) uma alta taxa de deformação e (3) um estado de tensão triaxial (que pode ser introduzido pela presença de um entalhe).

#### Técnicas de Teste de Impacto

Dois testes padronizados, o **Charpy** e o **Izod**, foram projetados e ainda são usados para medir a **energia de impacto**, às vezes também denominada *tenacidade de entalhe*. A técnica Charpy entalhe em V (CEV ou "CVN", em inglês) é a mais comumente usada nos Estados Unidos da América. Tanto para Charpy quanto para Izod, a amostra tem a forma de uma barra de seção quadrada, na qual é usinado um entalhe em V (Figura 8.13a). O aparato para realizar testes de impacto com entalhe em V é ilustrado na Figura 8.13b. A carga é aplicada como um golpe de impacto a partir de um martelo de pêndulo que é liberado a partir de uma posição engatilhada numa altura fixa  $h$ . A amostra é posicionada na base como mostrado. Ao ser liberado, uma aresta de faca montada no pêndulo bate e fratura a amostra no entalhe, que age como um ponto de concentração de tensão para este golpe de impacto em alta velocidade. O pêndulo continua sua oscilação, subindo até uma altura máxima  $h'$ , que é inferior a  $h$ . A absorção de energia, computada a partir da diferença entre  $h$  e  $h'$ , é a medida da energia de impacto. A diferença principal entre as

técnicas Charpy e Izod reside na maneira como a amostra é suportada, como ilustrado na Figura 8.13b. Além disso, estes são denominados testes de impacto à luz da maneira como a carga é aplicada. Variáveis incluindo tamanho e forma da amostra bem como configuração e profundidade do entalhe influenciam os resultados do teste.

Tanto os testes de tenacidade à fratura por deformação plana quanto estes testes de impacto determinam as propriedades de fratura de materiais. Os primeiros são quantitativos em natureza, no sentido de que a propriedade específica do material é determinada (isto é,  $K_{Ic}$ ). Os resultados dos testes de impacto, por outro lado, são mais qualitativos e são de menor uso para propósitos de projeto. As energias de impacto são de interesse principalmente num sentido relativo e para fazer comparações - valores absolutos são de pouca significância. Tentativas têm sido feitas para correlacionar tenacidade à fratura por deformação plana e energias Charpy de Entalhe em V (CEV ou "CVN", em inglês), com apenas limitado sucesso. Testes de tenacidade à fratura por deformação plana não são tão simples de realização quanto testes de impacto; além disso, equipamento e amostras são mais caros.

### **Transição Dútil-a-Frágil**

Uma das funções principais dos testes Charpy e Izod é determinar se um material experimenta ou não uma transição dútil-a-frágil com o abaixamento da temperatura e, se este for o caso, a faixa de temperatura na qual ela ocorre. A transição dútil-a-frágil está relacionada à dependência em relação à temperatura da medida absorção de energia de impacto. Esta transição é representada para um aço pela curva A na Figura 8.14. Em temperaturas maiores a energia CEV (ou "CVN") é relativamente grande, em correlação com o modo de fratura dútil. À medida em que a temperatura é abaixada, a energia de impacto decresce repentinamente ao longo de uma relativamente estreita faixa de temperatura, abaixo da qual a energia tem um valor constante mas de valor pequeno; isto é, o modo de fratura é frágil.

Alternativamente, aparência da superfície de falha é indicativa da natureza da fratura e pode ser usada em determinações de temperatura de transição. Para fratura dútil, esta superfície aparenta fibrosa (ou de caráter cizalhante); ao contrário, superfície totalmente frágil têm uma textura granular (ou caráter de clivagem). Ao longo da transição dútil-a-frágil, existem as características de ambos os tipos de fratura (Figura 8.15). Frequentemente, a porcentagem de fratura cizalhante é graficada como uma função da temperatura - curva B na figura 8.14.

Para muitas ligas existe uma faixa de temperatura na qual ocorre a transição dútil-a-frágil (Figura 8.14); isto apresenta alguma dificuldade na especificação de uma única temperatura de transição dútil-a-frágil. Nenhum critério explícito foi estabelecido e assim esta temperatura é às vezes

definida como aquela temperatura na qual a energia CEV (ou "CVN") assume algum valor (por exemplo, 20 J ou 15 ft-lb), ou correspondente a alguma dada aparência de fratura (por exemplo, 50% fratura fibrosa). Os assuntos se complicam mais ainda porquanto uma diferente temperatura de transição pode ser obtida para cada um desses critérios. Talvez a mais conservadora temperatura de transição dútil-a-frágil é aquela na qual a superfície de fratura se torna 100% fibrosa; nesta base, a temperatura de transição é aproximadamente 110°C (230°F) para aço liga que é o assunto da Figura 8.14.

Estruturas construídas a partir de ligas que exibem este comportamento dútil-a-frágil deveriam ser usadas apenas em temperaturas acima da temperatura de transição, a fim de evitar falha frágil e catastrófica. Exemplos clássicos deste tipo de falha ocorreram, com desastrosas consequências, durante a Segunda Guerra Mundial quando um número de navios de transporte soldados, fora de combate, repentinamente e precipitadamente se partiram ao meio. Estes vasos foram construídos com um aço liga que tinha adequada ductilidade em testes de tração à temperatura ambiente de sala (aprox. 25°C). As fraturas dúteis ocorreram em temperaturas ambientes relativamente baixas, cerca de 4°C (40°F), na vizinhança da temperatura de transição da liga. Cada trinca de fratura se originou em algum ponto de concentração de tensão, provavelmente em cantos vivos ou defeitos de fabricação, cujas trincas se propagaram ao redor de toda a barrigueira ("girth") dos navios que se partiram.

Nem todas as ligas metálicas apresentam uma transição dútil-a-frágil. Aquelas tendo estruturas cristalinas CFC (incluindo ligas à base de alumínio e à base de cobre) remanescem dúteis mesmo em temperaturas extremamente baixas. Entretanto, ligas CCC e HC experimentam esta transição. Para estes materiais a temperatura de transição é sensível tanto à composição da liga quanto à sua microestrutura. Por exemplo, o decréscimo do tamanho médio de grão de aços resulta num abaixamento da temperatura de transição. Também, o teor de carbono tem uma influência decisiva sobre o comportamento da energia CEV(ou "CVN")-temperatura de um aço, como indicado na Figura 8.16.

A maioria das cerâmicas e polímeros experimentam a transição dútil-a-frágil. Para materiais cerâmicos, a transição ocorre apenas em temperaturas elevadas, ordinariamente acima de 1000°C (1850°F). Este comportamento, no que se relaciona a polímeros, é discutido na Seção 16.9.

## **FADIGA**

**Fadiga** é uma forma de falha que ocorre em estruturas submetidas a tensões dinâmicas e flutuantes (por exemplo, pontes, aeronaves e componentes de máquinas). Sob estas circunstâncias é possível para a falha ocorrer num nível de tensão consideravelmente inferior ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática. O termo "fadiga" é usado porque este tipo de falha normalmente ocorre após um prolongado período de ciclagem de tensão ou deformação. Fadiga é importante porquanto ele é a maior causa simples de falha metais, estimada como compreendendo aproximadamente 90% de todas as falhas metálicas; polímeros e cerâmicas (exceto

par vidros) são também susceptíveis a este tipo de falha. Além disto, ela é catastrófica e traiçoeira, ocorrendo muito repentinamente e sem aviso.

Falhas de fadiga é do tipo frágil em natureza mesmo em metais normalmente dúteis, no sentido de que existe muito pouca, se é que exista alguma, deformação plástica bruta associada com a falha. O processo ocorre pela iniciação e propagação de trincas e ordinariamente a superfície de fratura é perpendicular à direção de uma tensão de tração aplicada.

## 8.7 - TENSÕES CÍCLICAS

A tensão aplicada pode ser axial (tração-compressão), flexiva (dobramento), ou de torsão (torsiva) em natureza. Em geral, 3 diferentes modos flutuantes de tensão-tempo são possíveis. Um está representado esquematicamente por uma regular e senoidal dependência em relação ao tempo na Figura 8.17a, onde a amplitude é simétrica ao redor de uma média de nível zero de tensão, por exemplo, alterando a partir de uma tensão máxima de tração ( $\sigma_{\max}$ ) para uma tensão compressiva mínima ( $\sigma_{\min}$ ) de igual magnitude; isto é referido como um *ciclo de tensão revertido*. Um outro tipo denominado *ciclo de tensão repetido*, é ilustrado na Figura 8.17b; os máximos e mínimos são assimétricos em relação ao nível de tensão zero. Finalmente, o nível de tensão pode variar randomicamente em amplitude e frequência, como exemplificado na Figura 8.17c.

Também indicada na Figura 8.17b estão vários parâmetros usados para caracterizar o ciclo de tensão flutuante. A amplitude da tensão se alterna ao redor de uma *tensão média*  $\sigma_m$ , definida como a média das tensões máxima e mínima no ciclo, ou

$$\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) / 2 \quad (8.11)$$

Além disso, a *faixa de tensão*  $\sigma_r$  é justo a diferença entre  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_{\min}$ , isto é,

$$\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (8.12)$$

A amplitude da tensão  $\sigma_a$  é justo a metade desta faixa de tensão, ou

$$\sigma_a = \sigma_r / 2 = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) / 2 \quad (8.13)$$

Finalmente, a razão de tensão  $R$  é justo a razão de mínima e máxima amplitudes de tensão:

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} \quad (8.14)$$

Por convenção, tensões de tração são positivas e tensões de compressão são negativas. Por exemplo, para ciclo de tensão revertido, o valor de  $R$  é -1.

## 8.8 - A CURVA S-N



Tal como com as outras características mecânicas, as propriedades de fadiga de materiais podem ser determinadas a partir de testes simulativos de laboratório. Um aparelho de teste deveria ser projetado para duplicar de maneira tão próxima quanto possível as condições de tensão de serviço (nível de tensão, frequência de tempo, modelo de tensão, etc.). Um diagrama esquemático de um aparelho de teste de rotação-dobramento, comumente usado para testes de fadiga, é mostrado na Figura 8.18; as tensões de compressão e tração são impostas sobre a amostra enquanto ela simultaneamente se dobra e roda. Testes são também frequentemente conduzidos usando um ciclo alternativo de de tensão uniaxial tração-compressão.

Uma série de testes são começados submetendo uma amostra à ciclagem da tensão numa relativamente grande amplitude de tensão máxima ( $\sigma_{\max}$ ), usualmente da ordem de 2/3 do limite de resistência à tração estática; o número de ciclos para a falha é encontrada. Este procedimento é repetido em outras amostras em progressivamente decrescentes amplitudes de tensão máxima. Dados são graficados na forma de tensão  $S$  versus o logaritmo do número  $N$  de ciclos para falha para cada uma das amostras. Os valores de  $S$  são normalmente tomados como amplitudes de tensão ( $\sigma_a$ , Equação 8.13); ocasionalmente, valores de  $\sigma_{\max}$  ou  $\sigma_{\min}$  podem ser usados.

São observados dois distintos tipos de comportamento  $S-N$ , que são representados esquematicamente nas Figuras 8.19. Conforme estes gráficos indicam, quanto maior a magnitude da tensão, tanto menor número de ciclos o material é capaz de suportar antes da fratura. Para algumas ligas ferrosas (à base de ferro) e ligas de titânio, a curva  $S-N$  (Figura 8.19a) se torna horizontal em maiores valores de  $N$ ; ou, existe um nível de tensão limite, chamado **limite de fadiga** (também às vezes conhecido como *limite de resistência à fadiga* ["*endurance limit*"]) abaixo do qual falha por fadiga não ocorrerá. Este limite de fadiga representa o mais alto valor de tensão flutuante que não causará falha para um número essencialmente infinito de ciclos. Para muitos aços, limites de fadiga variam entre 35 e 60% do limite de resistência à tração.

A maioria das ligas não-ferrosas (por exemplo, de alumínio, cobre, magnésio) não têm um limite de fadiga, uma vez que a curva  $S-N$  continua a sua tendência para baixo em valores crescentemente maiores de  $N$  (Figura 8.19b). Assim fadiga finalmente ocorrerá independente da magnitude da tensão. Para estes materiais, a resposta de fadiga é especificada como **resistência à fadiga**, que é definida como o nível de tensão na qual falha ocorrerá para algum especificado número de ciclos (por exemplo,  $10^7$  ciclos). A determinação da resistência à fadiga é também demonstrada na Figura 8.19b.

Um outro importante parâmetro que caracteriza um comportamento de fadiga de um material é a **vida em fadiga**  $N_f$ . Ela é o número de ciclos para causar falha num especificado nível de tensão, como tomado a partir do gráfico  $S-N$  (Figura 8.19b).

Desafortunadamente, existe sempre considerável dispersão em dados de fadiga, isto é, uma variação no valor  $N$  medido para um número de amostras testadas no mesmo nível de tensão.

Isto pode conduzir a uma significativa incerteza quando vida em fadiga e/ou limite(ou resistência) de fadiga estiver sendo considerado. A dispersão em resultados é uma consequência da sensibilidade da fadiga a um número de teste e de parâmetros de teste que são impossíveis de controlar precisamente. Estes parâmetros incluem fabricação da amostra e preparação da superfície, variáveis metalúrgicas, alinhamento da espécie no aparelho, tensão média e frequência de teste.

Curvas  $S-N$  similares às aquelas mostradas na figura 8.19 representam curvas de "melhor ajuste" que foram traçadas através dos pontos dos dados de valor médio. É um pouco difícil de perceber que aproximadamente metade das amostras testadas realmente falharam em níveis de tensão que ficam aproximadamente 25% abaixo da curva (como determinado com base nos tratamentos estatísticos).

Foram desenvolvidas várias técnicas estatísticas que são usadas para especificar vida em fadiga e limite de fadiga em termos de probabilidades. Um meio conveniente de representar dados tratados desta maneira é com uma série de curvas de probabilidade constante, várias das quais estão graficadas na Figura 8.20. O valor de  $P$  associado a cada curva representa a probabilidade de falha. Por exemplo, numa tensão de 30000 psi, nós esperamos que 1% das amostras falhem ao redor de  $10^6$  ciclos e 50% falhem ao redor de  $2 \times 10^7$  ciclos, e assim por diante. Dever-se-ia lembrar que curvas  $S-N$  representadas na literatura são normalmente valores médios, a menos que doutra forma especificado.

Os comportamentos de fadiga representados nas Figuras 8.19a e 8.19b pode ser classificados em 2 domínios. Um associado a relativamente altas cargas que produz não apenas deformação elástica mas também alguma deformação plástica durante cada ciclo. Consequentemente, vidas em fadiga são relativamente pequenas; este domínio é denominado *fadiga de baixo-ciclo* e ocorre com menos de cerca de  $10^4$  ou  $10^5$  ciclos. Para menos níveis de tensão onde deformações são totalmente elásticas, tem-se vidas mais longas. Isto é chamado *fadiga de alto-ciclo* porquanto um relativamente grande número de ciclos é requerido para produzir a falha por fadiga. Fadiga de alto-ciclo está associado com vidas em fadiga maiores do que  $10^4$  a  $10^5$  ciclos.

## 8.9 - INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DE TRINCA

O processo de falha por fadiga é caracterizado pelos 3 distintos estágios: (1) iniciação de trinca, onde uma pequena trinca se forma em algum ponto de alta concentração de tensão; (2) propagação de trinca, durante a qual esta trinca avança incrementalmente com cada ciclo de tensão; e (3) falha final, que ocorre muito rapidamente uma vez a trinca avançante tenha atingido um tamanho crítico. A vida em fadiga  $N_f$ , o número total de ciclos para fadiga, portanto pode ser tomado como a soma do número de ciclos para iniciação de trinca  $N_i$  e para propagação de trinca  $N_p$ .

$$N_f = N_i + N_p \quad (8.15)$$

A contribuição do estágio final de falha à vida total em fadiga é significativa de vez que ela ocorre tão rapidamente. Porções de  $N_i$  e de  $N_p$  em relação à vida total dependem do particular material e das condições de teste. Em baixos níveis de tensão (isto é, para fadiga de alto-ciclo), uma grande

fração da vida em fadiga é utilizada na iniciação da trinca. Com o aumento do nível de tensão,  $N_i$  decresce e trincas se formam mais rapidamente. Assim para fadiga de baixo-ciclo (altos níveis de tensão), o estágio de propagação predomina (isto é,  $N_p > N_i$ ).

Trincas associadas com falha por fadiga quase sempre iniciam-se (ou nucleiam-se) na superfície de um componente em algum ponto de concentração de tensão. Sítios de nucleação de trinca incluem arranhões de superfície, filetes agudos, rasgo de chaveta, fios de rosca, dentes e similares. Em adição, carregamento cíclico pode produzir descontinuidades superficiais microscópicas resultantes de degraus de escorregamento de discordâncias que podem agir como elevadores de tensão e, portanto, como sítios de iniciação de trinca.

Uma vez uma trinca estável tenha se nucleado, ela então se propagará inicialmente de maneira muito lenta e, em metais policristalinos, ao longo dos planos cristalográficos de alta tensão cizalhante; isto é às vezes denominado *propagação de estágio I* (Figura 8.21). Este estágio pode constituir uma grande ou pequena fração da vida total em fadiga dependendo do nível de tensão e da natureza da amostra de teste; altas tensões e presença de entalhes favorecem um estágio I de vida-curta. Em metais policristalinos, trincas normalmente se estendem através de apenas alguns grãos durante este estágio de propagação. A superfície de fadiga que é formada durante o estágio I de propagação tem uma aparência plana e não-característica.

Eventualmente, acontece um segundo estágio de propagação (estágio II) onde a taxa de extensão da trinca aumenta dramaticamente. Além disso, neste ponto existe também uma mudança em direção de propagação para uma que é grosseiramente perpendicular à tensão de tração aplicada (vide Figura 8.21). Durante este estágio de propagação, procede-se o crescimento da trinca por um processo repetitivo de embotamento (cegueira da aresta viva) plástico e afiamento (criação de aresta viva) na ponta da trinca, um mecanismo ilustrado na Figura 8.22. No começo do ciclo de tensão (carga zero), a ponta da trinca tem a forma de um entalhe duplo (Figura 8.22a). Quando a tensão de tração é aplicada (Figura 8.22b), ocorre deformação localizada em cada um destes entalhes da ponta ao longo de planos de escorregamento que estão orientados em ângulos de 45° em relação ao plano da trinca. Com o crescente alargamento da trinca, a ponta avança por continuada deformação cizalhante e a adoção de uma configuração embotada (Figura 8.22c). Durante a compressão, as direções de deformação cizalhante na ponta da trinca são revertidas (Figura 8.22d) até que, no auge do ciclo, uma nova ponta aguda duplamente entalhada tenha se formado (Figura 8.22e). Assim a ponta da trinca terá avançado um entalhe em distância durante o curso de um ciclo completo. Este processo é repetido em cada subsequente ciclo até que eventualmente seja alcançada uma dimensão crítica de trinca que precipite o estágio final de falha e aconteça a falha catastrófica.

A região de uma superfície de fratura que se formou durante o estágio II de propagação pode ser caracterizada por 2 tipos de marcas denominadas *marcas de praia* ("*beachmarks*") e *estriações* ("*striations*"). Ambas estas características indicam a posição da ponta da trinca em algum ponto no tempo e aparecem como estrias concêntricas que se expandem para fora a partir

dos sítios de iniciação da trinca, frequentemente num forma circular ou semi-circular. Marcas-de-praia (às vezes denominadas marcas de concha-de-mexilhão, "clamshell marks") são de dimensões macroscópicas (Figura 8.23) e podem ser observadas com a olho nu. Estas marcas são encontradas em componentes que experimentaram interrupções durante o estágio II de propagação - por exemplo, uma máquina que operou apenas durante as horas normais de (expediente) trabalho. Cada banda de marca-de-praia representa um período de tempo ao longo do qual ocorreu o crescimento de trinca.

Por outro lado, estriações de fadiga são microscópicas em tamanho e só observáveis com o microscópio eletrônico (quer MET (ou "TEM") quer MEV (ou "SEM")). A Figura 8.24 é uma fractografia eletrônica que mostra esta característica. Cada estriação é pensada como representando a distância de avanço da frente da trinca durante um único ciclo de carregamento. A largura de estriação depende da faixa de tensão e cresce com o aumento da mesma.

Neste ponto dever-se-ia enfatizar que embora tanto as marcas-de-praia quanto estriações sejam características de superfícies de fratura por fadiga tendo aparências semelhantes, elas, não obstante, são diferentes, tanto em origem quanto em tamanho. Podem existir literalmente milhares de estriações dentro de uma única marca-de-praia.

Às vezes, a causa da falha pode ser deduzida após exame das superfícies de falha. A presença de marcas-de-praia e/ou estriações numa superfície de fratura confirma que a causa da fratura foi fadiga. Não obstante, a ausência de uma ou ambas não exclui a fadiga como a causa da falha.

Um comentário final a respeito das superfícies de falha por fadiga: Marcas-de-praia e estriações não aparecerão naquela região sobre a qual ocorre falha rápida. Em vez disto, falha rápida pode ser ou dútil ou frágil; evidência de deformação plástica estará presente para falha dútil e ausente em falha frágil. Esta região de falha pode ser notada na Figura 8.25.

## 8.10 - TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA

Mesmo embora medidas possam ser tomadas para minimizar a possibilidade de falha por fadiga, trincas e sítios de nucleação de trinca sempre existirão em componentes estruturais. Sob a influência de tensões cíclicas, trincas se formarão inevitavelmente e crescerão; este processo, se não for impedido, pode ultimamente conduzir à falha. A intenção da presente discussão é desenvolver um critério pelo qual vida em fadiga possa ser prevista com base nos parâmetros do material e dos estados de tensão. Princípios de mecânica de fratura (Seção 8.5) serão empregados porquanto o tratamento envolve determinação de um comprimento máximo de trinca que pode ser tolerado sem induzir à falha. Dever-se-ia notar que esta discussão relaciona-se ao domínio de fadiga de alto-ciclo,

isto é, para vidas em fadiga maiores do que cerca de  $10^4$  a  $10^5$  ciclos.

Resultados de estudos de fadiga mostraram que a vida de um componente estrutural pode ser relacionada à taxa de crescimento de trinca. Durante o estágio II de propagação, trincas podem crescer a partir de um tamanho dificilmente perceptível até algum comprimento crítico. São disponíveis técnicas experimentais que são empregadas para monitorar comprimento de trinca durante o estressamento (tensionamento) cíclico. Dados são registrados e a seguir graficados como comprimento de trinca  $a$  versus o número de ciclos  $N$ .<sup>3</sup> Um gráfico típico é mostrado na Figura 8.26, onde estão incluídas curvas de dados gerados em 2 diferentes níveis de tensão; o comprimento inicial de trinca  $a_o$  para ambos os conjuntos de testes é o mesmo. A taxa de crescimento de trinca  $da/dN$  é tomado como a inclinação de algum ponto da curva. Vale a pena notar dois importantes resultados: (1) inicialmente, taxa de crescimento é pequena, mas cresce com o aumento do comprimento da trinca; e (2) taxa de crescimento é acentuada com o crescente nível de tensão aplicada e para um específico comprimento de trinca ( $a_1$  na Figura 8.26).

---

<sup>3</sup> O símbolo  $N$  no contexto de Seção 8.8 representa o número de ciclos para falha por fadiga; na presente discussão ele denota o número de ciclos associado a um comprimento de trinca anterior à fratura.

---

Taxa de propagação de trinca de fadiga é uma função não apenas do nível de tensão e do tamanho de trinca mas também de variáveis do material. Matematicamente, esta taxa pode ser expressa em termos de fator de intensidade de tensão  $K$  (desenvolvido usando mecânica de fratura na Seção 8.5) e toma a forma

$$da/dN = A (\Delta K)^m \quad (8.16)$$

Os parâmetros  $A$  e  $m$  são constantes para o particular material, que também dependerão do ambiente, frequência e razão de tensão ( $R$  na equação 8.14). O valor de  $m$  normalmente varia entre 1 e 6.

Além disso,  $\Delta K$  é a faixa do fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, isto é

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (8.17a)$$

ou, a partir da Equação 8.6 ,

$$\Delta K = Y \Delta \sigma (\pi a)^{1/2} = Y (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) (\pi a)^{1/2} \quad (8.17b)$$

De vez que crescimento de trinca se interrompe ou se torna desprezível para uma porção de compressão do ciclo de tensão, se  $\sigma_{\min}$  for compressiva, então  $K_{\min}$  e  $\sigma_{\min}$  são tomados como zero; isto é,  $\Delta K = K_{\max}$  e  $\Delta \sigma = \sigma_{\max}$ . Também note-se que  $K_{\max}$  e  $K_{\min}$  na Equação 8.17a representam fatores de intensidade, não tenacidade à fratura  $K_I$  nem tenacidade à fratura por

deformação plana  $K_{Ic}$  .

Comportamento típico de taxa de crescimento de trinca de fadiga de materiais está representado esquematicamente na Figura 8.27 como logaritmo da taxa de crescimento de trinca  $da/dN$  versus o logaritmo da faixa do fator intensidade de tensão  $\Delta K$  . A curva resultante tem uma forma sigmoidal que pode ser dividida em 3 distintas regiões, denominadas I, II e III. Na região I (em baixos níveis de tensão e/ou pequenos tamanhos de trinca), trincas pré-existent não crescerão com carga cíclica. Além disso, associado com a região III está o crescimento de trinca acelerado, que ocorre justo antes da fratura rápida.

A curva é essencialmente linear na região II, que é consistente com Equação 8.16. Isto pode ser confirmado tomando-se o logaritmo de ambos os lados desta expressão, o que conduz a

$$\log (da/dN) = \log [ A (\Delta K)^m] \quad (8.18a)$$

$$\log (da/dN) = m \log \Delta K + \log A \quad (8.18b)$$

De fato, de acordo com a Equação 8.18b, um segmento de linha reta resulta quando dados de  $\log (da/dN)$  versus  $\log \Delta K$  são graficados; a inclinação e o intercepto correspondem aos valores de  $m$  e  $\log A$  , respectivamente, que podem ser determinados a partir de dados de teste que tenha sido representados na maneira da Figura 8.27. A Figura 8.28 é um tal gráfico para uma liga Ni-Mo-V. Pode ser notada a linearidade dos dados que verifica a correlação da lei da potência da Equação 8.16. Além disso, a inclinação fornece um valor de 3 para  $m$ ;  $A$  é aproximadamente  $1,8 \times 10^{-14}$ , como tomado a partir do intercepto extrapolado para  $da/dN$  em polegada/ciclo e  $\Delta K$  em psi/ (polegada)<sup>1/2</sup>.

Uma das metas da análise de falha é ser capaz de prever vida em fadiga para alguns componentes, dados os seus constrangimentos em serviço e os dados de teste de laboratório. Nós agora somos capazes de desenvolver uma expressão analítica para  $N_f$  por integração da Equação 8.16. É necessário antes fazer um rearranjo como se segue:

$$dN = da / [A(\Delta K)^m] \quad (8.19)$$

que pode ser integrada como

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{a_o}^{a_c} da / [A (\Delta K)^m] \quad (8.20)$$

Os limites da segunda integral estão entre o comprimento inicial da falha(defeito)  $a_o$  , que pode ser medida usando técnicas de exame não-destrutivas e o comprimento crítico da trinca  $a_c$  determinado a partir de testes de tenacidade à fratura.

Substituição da expressão para  $\Delta K$  (Equação 8.17b) conduz a

$$N_f = \int_{a_0}^{a_c} da / [A (Y \Delta \sigma)^m (\pi a)^{m/2}]$$

$$= \{ 1 / [A \pi^{m/2} (\Delta \sigma)^m] \int_{a_0}^{a_c} \{ da / [Y^m a^{m/2}] \} \} \quad (8.21)$$

Aqui é suposto que  $\Delta \sigma$  (ou  $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ ) é constante; além disso, em geral  $Y$  dependerá do comprimento da trinca  $a$  e portanto não pode ser removido a partir de dentro da integral.

Uma palavra de cautela: Equação 8.21 presume a validade da Equação 8.16 ao longo de toda a vida do componente, que pode ou não manter-se verdadeira. Portanto, esta expressão deveria ser tomada apenas como uma estimativa de  $N_f$ .

## PROBLEMA EXEMPLO 8.2

### 8.11 - FATORES QUE AFETAM A VIDA EM FADIGA

Como mencionado na Seção 8.8, o comportamento de fadiga de materiais de engenharia é altamente sensível a um número de variáveis. Alguns destes fatores incluem nível de tensão médio, projeto geométrico, efeitos superficiais, variáveis metalúrgicas, bem como o ambiente. Esta seção é devotada à discussão destes fatores e, em adição, a medidas que podem ser tomadas para melhorar a resistência à fadiga componentes estruturais.

#### Tensão Média

A dependência da vida em fadiga em relação à amplitude da tensão está representada no gráfico  $S-N$ . Tais dados são tomados para uma tensão média constante  $\sigma_m$ , às vezes para a situação de ciclo revertido ( $\sigma_m = 0$ ). Tensão média, entretanto, também afetará a vida em fadiga, cuja influência pode ser representada por uma série de curvas  $S-N$ , cada uma medida numa diferente  $\sigma_m$ ; isto é esboçado esquematicamente na Figura 8.29. Como pode ser notado, o aumento do nível de tensão média conduz a um decréscimo na vida em fadiga.

#### Efeitos de Superfície

Para muitas situações de carregamento comuns, a tensão máxima dentro de um componente ou estrutura ocorre tal como na sua superfície. Consequentemente, a maioria das trincas conduzindo à falha por fadiga se origina em posições da superfície, especificamente em sítios de amplificação de tensão. Portanto, tem sido observado que a vida em fadiga é especialmente sensível à condição e configuração da superfície do componente. Numerosos fatores influenciam a resistência à fadiga, a apropriada administração dos mesmos conduzirão a uma melhoria na vida em fadiga. Estes incluem critérios de projeto bem como vários tratamentos superficiais.

**Fatores de Projeto.** O projeto de um componente pode ter significativa influência sobre suas características de fadiga. Qualquer entalhe ou descontinuidade geométrica pode agir como um elevador de tensão e sítio de iniciação de trinca de fadiga; estes fatores de projeto incluem ranhuras, buracos, rasgos de chaveta, adoçamento e assim por diante. Quando mais aguda for a descontinuidade (isto é, quanto menor for o raio de curvatura), tanto mais severo é a concentração de tensão. A probabilidade de falha por fadiga pode ser reduzida evitando-se (quando possível) estas irregularidades estruturais ou fazendo-se modificações de projeto pelas quais mudanças bruscas de contorno conduzindo a arestas vivas são eliminadas - por exemplo, exigindo adoçamentos arredondados com grandes raios de curvatura no ponto onde exista uma mudança de diâmetro para uma árvore rotativa (Figura 8.30).

**Tratamentos de Superfície.** Durante operações de usinagem, pequenos arranhões e ranhuras são invariavelmente introduzidos na superfície da peça de trabalho por ação de ferramenta cortante. Estas marcas de superfície podem limitar a vida em fadiga. Tem sido observado que melhorando o acabamento da superfície por polimento melhorará significativamente a vida em fadiga.

Um dos mais efetivos métodos de aumentar o desempenho de fadiga é impondo tensões residuais compressivas dentro de uma fina camada superficial externa. Assim uma tensão de tração superficial de origem externa será parcialmente anulada e reduzida em magnitude pela tensão compressiva residual. O efeito líquido é que a probabilidade de formação de trinca e portanto de falha por fadiga é reduzida.

Tensões residuais compressivas são comumente introduzidas mecanicamente dentro de metais dúteis por deformação plástica localizada dentro da região da superfície externa. Comercialmente, isto é às vezes realizado por um processo denominado *encruamento por jato-percussão* ("shot peening"). Partículas pequenas e duras tendo diâmetro dentro da faixa de 0,1 a 1,0 mm são projetadas em altas velocidades sobre a superfície a ser tratada. A deformação resultante induz tensões compressivas até uma profundidade entre 1/4 e 1/2 do diâmetro da partícula ("shot").

**Cementação** é uma técnica pela qual tanto a dureza superficial quanto a vida em fadiga são melhoradas para ligas de aço. Isto é realizado por um processo de carburação ou nitretação pelo qual um componente é exposto a uma atmosfera carbonosa ou nitrogenosa numa elevada temperatura. Uma camada superficial externa (ou capa, "case") rica em carbono ou nitrogênio (é introduzida por difusão atômica a partir da fase gasosa). A capa é normalmente da ordem de 1 mm de profundidade e é mais dura do que o núcleo interior do material. (A influência do teor de carbono sobre a dureza de ligas Fe-C está demonstrada na Figura 10.21a). A melhoria das propriedades de fadiga resulta da aumentada dureza dentro da capa, bem como as desejadas tensões residuais compressivas cuja formação assiste ao processo de carburação e nitretação. Uma capa externa rica em carbono pode ser observada para a engrenagem mostrada na fotografia da página 94; ela aparece como uma casca externa preta dentro do segmento seccionado. O aumento na dureza da capa é demonstrada na fotomicrografia que aparece na Figura 8.31. As escuras e alongadas formas



de diamante são indentações de microdureza Knoop. A indentação superior, que cai dentro da camada carburada, é menor do que a indentação no núcleo.

## 8.12 - EFEITOS AMBIENTAIS

Fatores ambientais podem também afetar o comportamento de fadiga dos materiais. Uns poucos comentários breves serão dados em relação a 2 tipos de falhas por fadiga assistido pelo ambiente: fadiga térmica e fadiga por corrosão.

**Fadiga térmica** é normalmente induzida em temperaturas elevadas por tensões térmicas flutuantes; tensões mecânicas a partir de uma fonte externa não precisa estar presente. A origem destas tensões térmicas é o restringimento à expansão e/ou contração dimensional que normalmente ocorreria num elemento estrutural com variações na temperatura. A magnitude de uma tensão térmica desenvolvida por uma mudança de temperatura  $\Delta T$  é dependente do coeficiente de expansão térmica  $\alpha_l$  e do módulo de elasticidade  $E$  de acordo com

$$\sigma = \alpha_l E \Delta T \quad (8.22)$$

(Os tópicos de expansão térmica e tensões térmicas são discutidas nas Seções 20.3 e 20.5). Naturalmente, tensões térmicas não aparecerão se este restringimento mecânico estiver ausente. Portanto, um meio óbvio de prevenir este tipo de fadiga é eliminar, ou pelo menos reduzir, a fonte de restringimento, assim permitindo desimpedidas mudanças dimensionais com variações de temperatura, ou escolher materiais com apropriadas propriedades físicas.

Falha que ocorre pela ação simultânea de uma tensão cíclica e ataque químico é denominada **fadiga por corrosão**. Ambientes corrosivos têm uma influência deletéria e produz menores vidas em fadiga. Mesmo a atmosfera ambiente normal afetará o comportamento de fadiga de alguns materiais. Pequenos buracos podem se formar como um resultado de reações químicas entre o ambiente e o material, servindo estes mesmos buracos como pontos de concentração de tensões e, portanto, como sítios de nucleação de trinca. Em adição, taxa de propagação de trinca é acentuada como um resultado do ambiente corrosivo. A natureza dos ciclos de tensão influenciará o comportamento de fadiga; por exemplo, abaixamento da frequência de aplicação de carga conduz a períodos mais longos durante os quais a trinca aberta estará em contato com o ambiente e a uma redução na vida em fadiga.

Existem várias abordagens para prevenção de fadiga por corrosão. Por um lado, nós podemos tomar medidas para reduzir a taxa de corrosão por alguma das técnicas discutidas no Capítulo 18, por exemplo, aplicar revestimento superficiais protetores, selecionar um material mais resistente à corrosão e reduzir a corrosividade do ambiente. E/ou seria aconselhável tomar ações para minimizar a probabilidade de falha normal por fadiga, como delineado acima, por exemplo, reduzir o nível de tensão de tração aplicada e impor tensões compressivas residuais na superfície do elemento estrutural.

## FLUÊNCIA ("CREEP")

Materiais são às vezes colocados em serviço a elevadas temperaturas e expostos a tensões mecânicas estáticas (por exemplo, rotores de turbinas em engenhos a jato e geradores de vapor d'água que experimentam tensões centrífugas, e linhas de vapor de água de alta pressão). Deformação sob tais circunstâncias é denominada **fluência** ("**creep**"). Definida como deformação permanente, dependente do tempo, de materiais quando submetidos a uma carga ou tensão constante, a fluência é normalmente um fenômeno indesejável e às vezes o fator limitante na vida de uma parte. Ela é observada em todos os tipos de materiais; para metais ela só se torna importante para temperaturas maiores do que cerca de  $0,4 T_m$  ( $T_m$  = temperatura absoluta de fusão). Polímeros amorfos, que incluem plásticos e borrachas, são especialmente sensíveis à deformação por fluência como discutido na Seção 16.6.

### 8.13 - COMPORTAMENTO GENERALIZADO DE FLUÊNCIA

Um teste típico de fluência consiste em submeter uma amostra a uma carga ou tensão constante enquanto se mantém a temperatura constante; deformação é medida e graficada como uma função do tempo decorrido. A maioria dos testes é do tipo de carga constante, que fornece informação de uma natureza de engenharia; testes de tensão constante são empregados para fornecer um melhor entendimento dos mecanismos de fluência.

A Figura 8.32 é uma representação esquemática do comportamento típico de fluência de metais sob carga constante. Ao se aplicar a carga existe uma deformação instantânea, como indicada na figura, que é principalmente elástica. A resultante curva de fluência consiste de 3 regiões, cada qual tendo a sua própria característica distintiva deformação-tempo. *Fluência primária ou transiente* ocorre primeiro, tipificada por uma continuamente decrescente taxa de fluência; isto é, a inclinação da curva diminui com o tempo. Isto sugere que o material está experimentando um aumento na resistência à fluência ou endurecimento por deformação (Seção 7.10) - deformação se torna mais difícil à medida em que o material é esticado. Para a *fluência secundária*, às vezes denominada *fluência de estado estacionário*, a taxa é constante; isto é, o gráfico se torna linear. Este é às vezes o estágio de fluência que é de mais longa duração. A constância da taxa de fluência é explicada com base num balanço entre os processos competitivos de endurecimento por deformação e recuperação, recuperação (Seção 7.11) sendo o processo pelo qual um material se torna mais macio e retém sua capacidade para experimentar deformação. Finalmente, para a *fluência terciária*, existe uma aceleração da taxa e da falha final. Esta falha é frequentemente denominada *ruptura* e resulta a partir de mudanças microestrutural e/ou metalúrgicas; por exemplo, separação de contorno de grão e a formação de trincas internas, cavidades e vazios. Também para cargas de tração, um pescoço pode se formar em algum ponto dentro da região de deformação. Tudo isto conduz a um decréscimo na área da seção reta efetiva e um aumento na taxa de deformação.

Para materiais metálicos a maioria dos testes de fluência são conduzidos em tensão uniaxial usando uma amostra tendo a mesma geometria que para os testes de tração (Figura 6.2). Por outro lado, testes de compressão uniaxial são mais apropriados para materiais frágeis; estes fornecem uma melhor medida das intrínsecas propriedades de fluência porquanto não exista nenhuma amplificação de tensão e propagação de trinca, tal como com cargas de tração. Amostras

de testes compressivos são usualmente cilindros retos ou paralelepípedos tendo razões comprimento-para-diâmetro variando a partir de 2 até 4. Para a maioria dos materiais propriedades de fluência são virtualmente independente da direção de carregamento.

Possivelmente o mais importante parâmetro a partir de um teste de fluência é a inclinação da porção secundária da curva de fluência ( $\Delta\epsilon/\Delta t$  na Figura 8.32); esta é às vezes chamada taxa de

fluência mínima ou *taxa de fluência de estado estacionário*  $\dot{\epsilon}_s$ . Ela é o parâmetro de projeto de engenharia que é considerado para aplicações de longa vida, tal como componente de uma planta de potência nuclear que é planejada para operar durante várias décadas, e quando falha ou demasiada deformação não é uma opção. Por outro lado, para muitas situações de fluência de relativamente curta vida (por exemplo lâminas de turbina em aviões militares ou bicos de motores de foguetes), *tempo de vida para a ruptura*  $t_r$  é a dominante consideração de projeto; êle também está indicado na Figura 8.32. Naturalmente, para a sua determinação, testes de fluência devem ser conduzidas até o ponto da falha; estes são denominados testes de *ruptura de fluência*. Assim um conhecimento destas características de fluência de um material permite ao engenheiro de projeto determinar sua adequacidade para uma aplicação específica.

#### 8.14 - EFEITOS DA TENSÃO E DA TEMPERATURA

Tanto temperatura quanto o nível da tensão aplicada influenciam as características de fluência (Figura 8.33). Numa temperatura substancialmente abaixo de  $0,4 T_m$  e após a deformação inicial, o esticamento é virtualmente independente do tempo. Com o aumento da tensão ou da temperatura, o seguinte será notado: (1) a deformação instantânea no tempo da aplicação de tensão aumenta; (2) a taxa de fluência em estado estacionário é aumentada; e (3) o tempo de vida de ruptura é diminuído.

Figura 8.33 - Influência da tensão  $\sigma$  e da temperatura  $T$  sobre o comportamento de fluência.

Os resultados de testes de ruptura por fluência são muito comumente apresentados como o logaritmo da tensão versus o logaritmo do tempo de vida. A Figura 8.34 é um tal gráfico para uma liga de níquel em que se pode observar a existência de uma correlação linear em cada temperatura. Para algumas ligas e ao longo de relativamente grandes faixas de tensão, não linearidade é observada.

Figura 8.34 - Logaritmo da tensão versus logaritmo do tempo de vida de ruptura para uma liga de níquel de baixo carbono nas 3 temperaturas. (A partir de *Metals Handbook: Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals*, Vol.3, 9a. Edição, D. Benjamin, Editor Senior, American Society for Metals, 1980, p.130).

Foram desenvolvidas correlações empíricas nas quais é expressa a taxa de fluência em estado estacionário como uma função da temperatura. Sua dependência em relação à tensão é escrita na forma

$$\dot{\epsilon}_s = K_1 \sigma^n \quad (8.23)$$

onde  $K_1$  e  $n$  são constantes do material. Um gráfico do logaritmo de  $\dot{\epsilon}_s$  versus o logaritmo de  $\sigma$  fornece uma linha reta com inclinação  $n$ ; isto é mostrado na Figura 8.35 para uma liga de níquel em

3 diferentes temperaturas. Claramente, um segmento de linha reta é traçado em cada temperatura.

Figura 8.35 Logarítmo da tensão versus logarítmo da taxa de fluência em estado estacionário para uma liga de níquel de baixo carbono em 3 temperaturas (A partir de *Metals Handbook: Propriedades e Seleção : Aços Inoxidáveis, Materiais Ferramentas e Metais para Propósitos Especiais*, Vol. 3, 9a. Edição, D.Benjamin, Editor Senior, American Society for Metals, 1980,p.131).

Agora, quando a influência da temperatura for incluída,

$$\dot{\epsilon}_s = K_2 \sigma^n \exp(-Q_c / RT) \quad (8.24)$$

onde  $K_2$  e  $Q_c$  são constantes;  $Q_c$  é denominado a energia de ativação para a fluência.

Vários mecanismos teóricos foram propostos para explicar o comportamento de fluência para vários materiais; 3 mecanismos envolvem difusão de vacância induzida por tensão; difusão por contorno de grão; movimento de discordâncias e deslizamento de contorno de grão. Cada um conduz a um diferente valor do expoente  $n$ , da tensão, na Equação 8.23. Foi possível elucidar o mecanismo de fluência para um material particular por comparação do seu valor experimental de  $n$  com os valores previstos pelos diferentes mecanismos. Em adição, correlações foram feitas entre a energia de ativação para fluência ( $Q_c$ ) e a energia de ativação para difusão ( $Q_d$ , na Equação 5.8).

Dados de fluência desta natureza estão representados pictorialmente para alguns sistemas bem estudados na forma de diagramas de tensão-temperatura, os quais são chamados *mapas de mecanismos de deformação*. Estes mapas indicam os regimes tensão-temperatura (ou áreas) ao longo dos quais vários mecanismos operam. Contornos de taxa constante de deformação às vezes são também incluídos. Assim algumas situações de fluência, dado o apropriado mapa de mecanismo de deformação e quaisquer 2 dos 3 parâmetros - temperatura, nível de tensão e taxa de deformação por fluência - o terceiro parâmetro pode ser determinado.

## 8.15 - MÉTODOS DE EXTRAPOLAÇÃO DE DADOS

Às vezes surge a necessidade de dados de engenharia sobre fluência que são coletados impraticável a partir de testes normais de laboratório. Isto é especialmente verdadeiro para exposições prolongadas (da ordem de anos). Uma solução deste problema envolve a realização de testes de fluência ou de ruptura por fluência em temperaturas maiores do que aquelas requeridas, a fim de diminuir os períodos de tempo e num nível de tensão comparável, e a seguir realizar uma adequada extrapolação para a condição de serviço. Um procedimento de extrapolação comumente usado emprega o parâmetro de Larson-Miller, definido como

$$T (C + \log t_r) \quad (8.25)$$

onde  $C$  é uma constante (usualmente da ordem de 20), para  $T$  em Kelvin e o tempo de vida de

ruptura  $t_r$ , em horas. O tempo de vida de ruptura de um dado material medido num específico nível de tensão variará com a temperatura de tal maneira que este parâmetro permaneça constante. Ou, os dados podem ser graficados como o logaritmo da tensão versus o parâmetro de Larson-Miller, como mostrado na Figura 8.36. Utilização desta técnica é demonstrada no seguinte problema exemplo.

Figura 8.36 Logaritmo da tensão versus o parâmetro de Larson-Miller para um ferro S-590. (A partir de F.R.Larson e J. Miller, *Trans.ASME*, 74, 765 (1952), Reimpresso por permissão de ASME).

### PROBLEMA EXEMPLO 8.3

#### 8.16 - LIGAS PARA USO EM ALTA TEMPERATURA

Existem vários fatores que afetam as características de metais. Estas incluem temperatura de fusão, módulo elástico e tamanho de grão. Em geral, quanto maior a temperatura de fusão, quanto maior o módulo elástico e quanto maior o tamanho de grão e tanto melhor é a resistência do material à fluência. Aços inoxidáveis (Seção 12.5), os metais refratários (Seção 12.11) e as superligas (Seção 12.12) são especialmente resilientes à fluência e comumente empregados em aplicações de alta temperatura de serviço. A resistência à fluência de ligas de cobalto e de níquel é melhorada por ligação por solução sólida e também pela adição de uma fase dispersa que seja virtualmente insolúvel na matriz. Em adição, técnicas de processamento avançadas tem sido utilizadas, das quais uma é a solidificação direcional, que produz quer grãos altamente alongados ou componentes de monocristal (Figura 8.37). Uma outra é a solidificação controlada unidirecional de ligas tendo composições especialmente projetadas onde resultam compósitos bifásicos.

Figura 8.37 (a) Lâmina policristalina de turbina que foi produzida por técnica convencional de fundição. Resistência à fluência em alta temperatura é melhorada como um resultado de uma estrutura granular orientada colunar. (b) produzida por sofisticada técnica de solidificação unidirecional. Resistência à fluência é adicionalmente aumentada quando lâminas de monocristal (c) são usadas (Cortesia dePratt & Whitney).

## 9. DIAGRAMAS DE FASES

### 9.1 - INTRODUÇÃO

O entendimento de diagramas de fases para sistemas de ligas é extremamente importante porque existe uma forte correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas e o desenvolvimento de microestrutura de uma liga está relacionado às características de seu diagrama de fases. Em adição, diagramas de fases fornecem valiosa informação sobre fusão, solidificação, cristalização e outros fenômenos.

Este capítulo apresenta e discute os seguintes tópicos: (1) terminologia associada com diagramas de fases e transformações de fase; (2) a interpretação de diagramas de fases; (3) alguns dos diagramas de fases binários comuns e relativamente simples, incluindo aquele para o sistema ferro-carbono; e (4) o desenvolvimento de microestruturas de equilíbrio, no resfriamento, para várias situações.

### DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS

É necessário estabelecer uma base de definições e conceitos básicos relacionados a ligas, fases e equilíbrio antes de estudar a interpretação e a utilização de diagramas de fases. O termo **componente** é frequentemente usado nesta discussão; componentes são metais puros e/ou compostos dos quais uma liga é constituída. Por exemplo, num latão de cobre-zinco, os componentes são Cu e Zn. *Soluto* e *solvente*, que são também termos comuns, foram definidos na Seção 4.3. Um outro termo usado neste contexto é **sistema**, que tem 2 significados. Primeiro, "sistema" pode referir-se a um específico corpo de material sob consideração (por exemplo, uma panela de aço líquido). Ou, ele pode relacionar à série de possíveis ligas do mesmo componente, mas sem consideração à composição da liga (por exemplo, sistema ferro-carbono).

O conceito de uma solução sólida foi introduzido na Seção 4.3. À guisa de revisão, uma solução sólida consiste de átomos de pelo menos 2 diferentes tipos; os átomos de soluto ocupam posições quer substitucionais quer intersticiais na rede do solvente, e a estrutura cristalina do solvente é mantida.

### 9.2 - LIMITE DE SOLUBILIDADE

Para muitos sistemas de ligas e alguma temperatura específica, existe uma máxima concentração de átomos soluto que podem se dissolver no solvente para formar uma solução sólida; isto é denominado um **limite de solubilidade**. A adição de soluto em excesso a este limite de solubilidade resulta na formação de uma outra solução sólida ou um composto que tenha composição distintamente diferente. Para ilustrar este conceito, considere-se o sistema açúcar-água ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ - $H_2O$ ). Inicialmente, à medida em que açúcar é adicionado à água, a solução açúcar-água ou xarope se forma. À medida em que mais açúcar é introduzido, a solução se torna mais

concentrada, até que o limite de solubilidade seja atingido ou a solução se torna saturada com açúcar. Neste ponto a solução não é mais capaz de dissolver nenhum açúcar mais e novas adições simplesmente sedimentam-se na base do recipiente. Assim, o sistema agora o sistema consiste de 2 substâncias separadas: uma solução líquida açúcar-água e cristais sólidos de açúcar não dissolvidos.

O limite de solubilidade do açúcar em água depende da temperatura da água e pode ser representado na forma gráfica num gráfico de temperatura ao longo da ordenada e composição (porcentagem em peso de açúcar) na abcissa, como mostrado na Figura 9.1. Ao longo do eixodacomposição, o aumento da concentração de açúcar é da esquerda para a direita e a porcentagem de água é lida da direita para a esquerda. Uma vez que apenas 2 componentes estão envolvidos (açúcar e água) a soma da concentrações em qualquer composição será iguala 100% em peso. O limite de solubilidade está representado na Figura 9.1 como uma linha quase vertical. Para composições e temperaturas no lado esquerdo da linha de solubilidade, existe apenas solução líquida de xarope; no lado direito da linha, coexistem xarope e açúcar sólido. O limite de solubilidade numa temperatura é a composição que corresponde à interseção da coordenada da dada temperatura e a linha do limite de solubilidade. Por exemplo, a 20°C a máxima solubilidade de açúcar em água é 65% em peso. Como a Figura 9.1 indica, o limite de solubilidade cresce levemente com a elevação da temperatura.

### 9.3 FASES

O conceito de **fase** é também crítico para o entendimento de diagramas de fases. Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea de um sistema que tem características química e físicas uniformes. Todo material puro é considerado como sendo uma fase; assim é também toda solução sólida, solução líquida e solução gasosa. Por exemplo, a solução de xarope açúcar-água justo discutida é uma fase e o açúcar sólido é uma outra. Cada uma tem diferentes propriedades físicas (uma é um líquido, a outra é um sólido); além disso, cada uma é diferente quimicamente (isto é, tem uma composição química diferente); uma é um açúcar virtualmente puro, a outra é uma solução de água e  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Se mais de uma fase estiver presente num dado sistema, cada uma terá suas propriedades distintas e existirá um limite separando as fases através do qual haverá uma descontínua e abrupta mudança em características físicas e/ou químicas. Quando 2 fases estiverem presentes num sistema, não é necessário que haja uma diferença simultaneamente em propriedades físicas e químicas; uma disparidade num ou outro conjunto de propriedades é suficiente. Quando água e gelo estiverem presentes num recipiente, existem 2 fases separadas ; elas são fisicamente dissimilares (uma é solida, a outra é um líquido) mas idênticas em composição química. Também, quando uma substância pode existirem 2 ou mais formas polimórficas ( por exemplo, tendo estruturas tanto CFC quanto CCC), cada uma destas estruturas é uma fase separada porque suas respectivas características físicas se diferem.

Às vezes, um sistema monofásico é denominado "homogêneo". Sistemas compostos de 2 ou mais fases são denominados "misturas" ou "sistemas heterogêneos". A maioria das ligas metálicas e para tal fim sistemas cerâmicos, poliméricos e compósitos são heterogêneos. Ordinariamente, as fases se interagem em tal maneira que a combinação de propriedade do sistema multifásico é diferente em relação a cada uma das fases individuais e mais atraente do que cada uma das mesmas.



## 9.4 - MICROESTRUTURA

Muitas vezes, as propriedades típicas e, em particular, o comportamento mecânico de um material depende da microestrutura. Microestrutura é assunto para observação microscópica direta, usando microscópios ótico ou eletrônico; este tópico foi tocado na Seção 4.9. Em ligas metálicas, microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, suas proporções e a maneira na qual elas estão distribuídas ou arrançadas. A microestrutura de uma liga depende de tais variáveis como os elementos de liga presentes, suas concentrações e o tratamento térmico da liga (isto é, a temperatura do tratamento, o tempo de aquecimento até a temperatura do tratamento e a taxa de resfriamento desde a temperatura do tratamento até à temperatura ambiente).

O procedimento para a preparação da amostra para exame microscópico foi brevemente delineado na Seção 4.9. Após apropriado polimento e ataque, as diferentes fases podem ser distinguidas pelas suas aparências. Por exemplo, a fotomicrografia mostrada na página 246 é de uma liga bifásica alumínio-cobre; uma das fases aparece clara, a outra fase é escura. Quando apenas uma única fase ou solução sólida estiver presente, a textura será uniforme, exceto para os contornos de grão que podem ser revelados (Figura 4.12b).

## 9.5 - EQUILÍBRIOS DE FASES

**Equilíbrio** é um outro conceito essencial. Ele é melhor descrito em termos de uma quantidade termodinâmica chamada **energia livre**. Brevemente, energia livre é uma função da energia interna de um sistema e também da randomicidade ou desordem dos átomos ou moléculas (ou entropia). Um sistema se encontra em equilíbrio se sua energia livre estiver num mínimo sob alguma especificada combinação de temperatura, pressão e composição. Num sentido macroscópico, isto significa que as características do sistema não mudam com o tempo mas sim persiste indefinidamente; isto é, o sistema é estável. Uma mudança em temperatura, pressão e/ou composição para um sistema em equilíbrio resultará num aumento na energia livre e numa possível mudança espontânea para um outro estado mediante o que a energia livre é abaixada.

O termo **equilíbrio de fase**, às vezes usado no contexto desta discussão, refere-se a equilíbrio como ele se aplica a sistemas nos quais mais do que uma fase pode existir. Equilíbrio de fase é refletido por uma constância com o tempo nas características de fases de um sistema. Talvez um exemplo melhor ilustre este conceito. Suponha-se que um xarope açúcar-água esteja contido num vaso fechado e a solução esteja em contato com açúcar sólido a 20°C. Se o sistema estiver em equilíbrio, a composição do xarope é 65%  $C_{12}H_{22}O_{11}$ -35%  $H_2O$ , em peso (Figura 9.1) e as quantidades e composições do xarope e de açúcar sólido remanescerão constantes com o tempo. Se a temperatura do sistema é repentinamente elevada - digamos, para 100°C - este equilíbrio ou balanço é temporariamente perturbado no sentido de que o limite de solubilidade foi aumentado para 80%  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (Figura 9.1). Assim, uma quantidade de açúcar sólido se dissolverá na solução de xarope. Isto continuará até que nova concentração de equilíbrio do xarope é estabelecida na temperatura maior.

Figura 9.1 - A solubilidade de açúcar ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) num xarope açúcar-água.

Este exemplo açúcar-xarope ilustrou o princípio de equilíbrio de fase usando um sistema líquido-sólido. Em muitos sistemas metalúrgicos e materiais de interesse, equilíbrios de fases envolvem justas fases sólidas. Neste sentido o estado do sistema é refletido nas características da microestrutura, que necessariamente incluem não apenas as fases presentes e suas composições mas, em adição, as quantidades relativas de fases e seus arranjos ou distribuições espaciais.

Considerações de energia livre e diagramas similares àquele da Figura 9.1 fornecem informação sobre as características de equilíbrio de um particular sistema, que é importante; mas eles não indicam o período de tempo necessário para o atingimento de um novo estado de equilíbrio. É às vezes o caso, especialmente em sistemas sólidos, que um estado de equilíbrio não é nunca atingido completamente porque a taxa de aproximação do equilíbrio é extremamente lenta; um tal sistema é dito estar em estado de não-equilíbrio ou **metaestável**. Um estado metaestável ou uma microestrutura metaestável pode persistir indefinidamente, experimentando apenas extremamente leves e quase imperceptíveis mudanças com o progresso do tempo. Às vezes, estruturas metaestáveis são de importância prática maior do que aquelas de equilíbrio. Por exemplo, alguns aços e ligas de alumínio devem suas resistências mecânicas está em suas microestruturas metaestáveis geradas durante cuidadosamente projetados tratamentos térmicos (Seção 10.5 e 11.7).

Assim, não apenas é importante o entendimento dos estados de equilíbrio e das estruturas de equilíbrio, mas também deve ser considerados a velocidade ou taxa na qual eles são estabelecidos e os fatores que afetam a taxa. Este capítulo é devotado quase que exclusivamente a estruturas de equilíbrio; o tratamento de taxas de reações e de estruturas de não-equilíbrio é deferido aos Capítulos 10 e 11.

## DIAGRAMAS DE FASES DE EQUILÍBRIO

Muito da informação sobre o controle de microestrutura ou estrutura de fase de um particular sistema de liga é convenientemente e concisamente exposto no que é chamado um **diagrama de fases**, também às vezes denominado um *diagrama de equilíbrio ou diagrama constitucional*. Muitas microestruturas se desenvolvem a partir de transformações de fase, as mudanças que ocorrem entre fases quando a temperatura é alterada (ordinariamente no resfriamento). Isto pode envolver a transição a partir de uma fase para uma outra, ou o aparecimento ou desaparecimento de uma fase. Diagramas de fases são úteis na previsão de transformações e as microestruturas resultantes, que podem ter caráter de equilíbrio ou de não-equilíbrio.

Diagramas de fase de equilíbrio representam a correlação entre temperatura e as composições e quantidades de fases em equilíbrio. Existem várias diferentes variedades; mas na presente discussão, temperatura e composição são os parâmetros variáveis, para ligas binárias. Uma liga binária é uma que contém 2 componentes. Se mais de 2 componentes estiverem presentes, diagramas de fase se tornam extremamente complexos e difíceis de representar. Os princípios de controle microestrutural com a ajuda de diagrama de fases pode ser ilustrado com ligas binárias mesmo embora, na realidade, a maioria das ligas contenham mais do que 2 componentes. Pressão externa é também um parâmetro que influencia a estrutura de fase. Entretanto, em praticidade, pressão remanesce virtualmente constante; assim, os diagramas de fases apresentados aqui são para uma pressão constante de uma atmosfera (1 atm).

## 9.6 - SISTEMAS ISOMORFOS BINÁRIOS

Possivelmente o tipo mais fácil de diagrama de fases binário para entender e interpretar é aquele caracterizado pelo sistema cobre-níquel (Figura 9.2). Temperatura é graficada ao longo da ordenada e a abcissa representa a composição da liga, em porcentagem em peso (base) e porcentagem atômica (topo) de níquel. As faixas de composição de 0%Ni (100%Cu), em peso, na extremidade horizontal esquerda até 100%Ni(0%Cu), em peso, na extremidade horizontal direita. Três diferentes regiões de fase, ou campos, aparecem no diagrama de fases, um campo alfa ( $\alpha$ ), um campo de líquido ( $L$ ) e um campo bifásico  $\alpha + L$ . Cada região é definida pela fase ou fases que existem ao longo da faixa de temperaturas e composições delimitadas pelas linhas de limites de fase.

Figura 9.2 (a) Diagrama de fases cobre-níquel. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol. 8, 8a.Edição, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973,p.294) (b) Uma porção do diagrama de fases cobre-níquel para a qual composições e quantidades de fase são determinadas no ponto  $B$ .

O líquido  $L$  é uma solução líquida composta de cobre e de níquel. A fase  $\alpha$  é uma solução sólida substitucional consistindo de átomos de Cu e de Ni e tendo uma estrutura cristalina CFC. Em temperaturas abaixo de cerca de 1080°C cobre e níquel são mutuamente solúveis no estado sólido para todas as composições. Esta solubilidade completa é explicada pelo fato de que Cu e Ni têm a mesma estrutura cristalina (CFC), raios iônicos e eletronegatividades quase idênticos e valências similares (como discutido na Seção 4.3). O sistema cobre-níquel é denominado **isomorfo** por causa desta completa solubilidade líquida e sólida dos 2 componentes.

Existem um par de comentários a respeito da nomenclatura. Primeiro, para ligas metálicas, soluções sólidas são comumente designadas por letras gregas minúsculas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.). Em relação aos limites de fase a linha que separa os campos das faes  $L$  e  $\alpha + L$  é denominada a *linha liquidus*, como indicada na Figura 9.2a; a fase líquida está presente em todas as temperaturas e composições acima desta linha. A *linha solidus* está localizada entre as regiões  $\alpha$  e  $\alpha + L$ , abaixo da qual só existe a fase  $\alpha$  sólida.

Para a Figura 9.2a, as linhas *solidus* e *liquidus* se intersectam nas 2 extremidades de composição; estas correspondem às temperaturas de fusão dos componentes puros. Por exemplo, as temperaturas de fusão de cobre puro e de níquel puro são 1085°C e 1455°C, respectivamente. O aquecimento do cobre puro corresponde a se mover para cima ao longo do eixo da temperatura no lado esquerdo do diagrama. O cobre se mantém sólido até que a sua temperatura de fusão seja atingida. A transformação sólido-a-líquido ocorre na temperatura de fusão e nenhum aquecimento adicional é possível até que esta transformação tenha se completado.

Para qualquer composição que não seja a dos componentes puros, este fenômeno de fusão ocorrerá ao longo da faixa de temperatura entre as linhas *solidus* e *liquidus*; as fases sólido  $\alpha$  e líquida estarão em equilíbrio dentro da faixa de temperatura. Por exemplo, ao se aquecer uma liga de composição em peso igual a 50%Ni-50%Cu, em peso, (Figura9.2a), a fusão se inicia a aproximadamente 1280°C; a quantidade de fase líquida cresce continuamente com a elevação da

temperatura até cerca de 1320°C, na qual a liga estará completamente líquida.

## Interpretação de Diagramas de Fases

Para um sistema binário de composição e temperatura conhecidas que esteja em equilíbrio, pelo menos 3 tipos de informação são disponíveis: (1) as fases que estão presentes; (2) as composições destas fases, e (3) as porcentagens ou frações das fases. Os procedimentos para fazer estas determinações serão demonstrados usando o sistema cobre-níquel.

**Fases presentes.** O estabelecimento de que fases estão presentes é relativamente simples. Se deve justo localizar o ponto temperatura-composição no diagrama e notar a(s) fase(s) que corresponde(m) ao campo de fase rotulado. Por exemplo, uma liga de composição em peso igual a 60%Ni e 40%Cu a 1100°C estaria localizada no ponto *A* na Figura 9.2a; de vez que este ponto se situa na região  $\alpha$ , apenas a única fase  $\alpha$  estará presente. Por outro lado, uma liga 35%Ni-65%Cu, em peso, a 1250°C (ponto *B*) consistirá das fases  $\alpha$  e líquido em equilíbrio.

**Determinação das composições de fases.** A primeira etapa na determinação de composições de fases (em termos das concentrações dos componentes) é localizar o ponto temperatura-composição no diagrama de fases. Diferentes métodos são usados para regiões monofásicas e bifásicas. Se apenas uma fase estiver presente, o procedimento é trivial: a composição desta fase é simplesmente a mesma composição global da liga. Por exemplo, considere-se a liga 60%Ni-40%Cu, em peso, a 1100°C (ponto *A*, Figura 9.2a.). Nesta composição e temperatura, apenas a fase  $\alpha$  está presente, tendo uma composição 60%Ni-40%Cu, em peso.

Para uma liga tendo composição e temperatura localizada numa região bifásica, a situação é mais complicada. Em todas as regiões bifásicas (e em regiões bifásicas apenas apenas), se pode imaginar uma série de linhas horizontais, uma em cada uma das temperaturas; cada uma destas linhas horizontais é conhecida como uma **linha de ligação** ("tie line"), ou às vezes como uma isoterma. Estas linhas de ligação se estendem através da região de 2 fases e terminam nas linhas de limite de fases em ambos os lados. Para calcular as concentrações de equilíbrio das 2 fases, o seguinte procedimento é usado:

1. Uma linha de ligação é construída através da região de 2 fases na temperatura da liga.
2. As interseções da linha de ligação com as linhas de limites de fases em cada lado são notadas.
3. Perpendiculares são traçadas a partir destas interseções ao eixo horizontal de composição, onde a composição de cada uma das respectivas fases é lida.

Por exemplo, considere-se de novo a liga 35%Ni-65%Cu, em peso, a 1250°C, localizada no ponto *B* na Figura 9.2b e situando-se na região  $\alpha + L$ . Assim o problema é determinar a composição (em % em peso de Ni e de Cu) para as fases  $\alpha$  e líquido. A linha de ligação foi construída através da região de fase  $\alpha + L$ , como mostrado na Figura 9.2b. A perpendicular a partir da interseção da linha de ligação com o limite de liquidus encontra o eixo da composição em 32% de Ni e 68% de Cu, em peso, que é a composição da fase líquida,  $C_L$ . Do mesmo modo, para a interseção solidus-linha de ligação, nós encontramos uma composição para a fase solução sólida  $\alpha$ ,  $C_a$ , de 43% de Ni e 57% de Cu, em peso.

**Determinação das Quantidades de Fases.** As quantidades relativas (como fração ou porcentagem) das fases presentes em equilíbrio podem também ser calculadas com a ajuda de diagrama de fases. Na região monofásica a liga é composta inteiramente daquela fase, isto é 100%. Para uma liga 60%Ni-40%Cu, em peso, a 1100°C (ponto A, da Figura 9.2a), apenas a fase  $\alpha$  está presente; portanto, a liga é completamente  $\alpha$  ou 100% $\alpha$ .

Se a posição da composição e temperatura estiver localizada dentro de uma região de 2 fases, a linha de ligação deve ser utilizada em conjunção com um procedimento que é às vezes conhecido como a **regra da alavanca** ("lever rule", ou regra da alavanca inversa), que é aplicada do seguinte modo:

1. A linha de ligação é construída através da região de 2 fases na temperatura da liga.
  2. A composição total da liga é localizada na linha de ligação.
  3. A fração de uma fase é calculada tomando o comprimento da linha de ligação a partir da composição global da liga até o limite de fase para a outra fase e dividindo pelo comprimento total da linha de ligação.
  4. A fração da outra fase é determinada da mesma maneira.
  5. Se as porcentagens de fases forem desejadas, cada fração deve ser multiplicada por 100.
- Quando o eixo de composição for posto em escala de porcentagem em peso, as frações de fase computadas usando a regra da alavanca são frações de massa - 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 da fração de cada fase e a massa total da liga. Ocasionalmente, se torna necessário calcular as frações volumétricas de fases, que é realizado considerando as densidades das fases, como delineado no Problema Exemplo 9.3.

No emprego da regra da alavanca, os comprimentos da linha de ligação podem ser determinados quer por medição direta a partir do diagrama de fases usando uma escala linear, de preferência em mm, ou subtraindo composições tomadas a partir do eixo das composições.

Considere-se novamente o exemplo mostrado na Figura 9.2b, no qual a 1250°C para uma liga 35%Ni-65%Cu, em peso, as fases  $\alpha$  e líquido estão presentes. O problema é calcular a fração de cada uma das fases  $\alpha$  e líquido. Foi construída a linha de ligação que foi usada para determinação das composições de  $\alpha$  e  $L$ . Seja localizada a composição global da liga ao longo a linha de ligação e denotada como  $C_o$  e representadas por  $W_L$  e  $W_a$  as frações mássicas para as respectivas fases. A partir da regra da alavanca,  $W_L$  pode ser calculada de conformidade com

$$W_L = S / (R + S) \quad (9.1a)$$

ou, por subtração de composições,

$$W_L = (C_a - C_o) / (C_a - C_L) \quad (9.1b)$$

Composição tem que ser especificada apenas em termos de um dos constituintes para uma liga binária; para o cálculo acima, a % em peso de Ni será usada (isto é,  $C_o = 35\%Ni$ , em peso,  $C_a = 43\%Ni$  e  $C_L = 32\%Ni$ ) e

$$W_L = (43 - 35) / (43 - 32) = 0,73$$

Similarmente, para a fase  $\alpha$ ,

$$W_L = R / (R+S) \quad (9.2a)$$

$$= (C_o - C_L) / (C_a - C_L) \quad (9.2b)$$

$$= (35 - 32) / (43 - 32) = 0,27$$

## PROBLEMA EXEMPLO 9.1

### DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURA EM LIGAS ISOMÓRFICAS

Neste ponto é instrutivo examinar o desenvolvimento de microestrutura que ocorre para ligas isomórficas durante a solidificação. Nós primeiro tratamos a situação na qual o resfriamento ocorre muito lentamente, no sentido de que o equilíbrio de fase é continuamente mantido.

Consideremos o sistema cobre-níquel (Figura 9.2a), especificamente uma liga de composição 35%Ni-65%Cu, em peso, enquanto ela é resfriada a partir de 1300°C. A região do diagrama de fase Ni-Cu na vizinhança desta composição está mostrada na Figura 9.3. O resfriamento de uma liga de composição acima corresponde a mover-se para baixo ao longo da linha vertical tracejada. A 1300°C, ponto *a*, a liga está completamente líquida (de composição 35%Ni-65%Cu) e tem a microestrutura representada pelo círculo inserido na figura. Quando o resfriamento se inicia, nenhuma mudança microestrutural ou de composição ocorrerá até que atinjamos a linha liquidus (ponto *b*, aproximadamente 1270°C). Neste ponto, começa a se formar o primeiro sólido  $\alpha$ , que tem uma composição ditada pela linha de ligação traçada nesta temperatura (isto é, 49%Ni-51%Cu, em peso); a composição do líquido é ainda aproximadamente 35%Ni-65%Cu, que é diferente daquela do sólido  $\alpha$ . Com o continuado resfriamento, tanto as composições quanto as quantidades relativas de cada uma das fases mudarão. As composições das fases líquido e  $\alpha$  seguirão as linhas liquidus e solidus, respectivamente. Além disso, a fração da fase  $\alpha$  aumentará com o continuado resfriamento. Também, a composição global da liga (35%Ni-65%Cu) remanesce a mesma durante o resfriamento mesmo embora exista uma redistribuição de cobre e de níquel entre as fases.

Figura 9.3 - Representação esquemática do desenvolvimento de microestrutura durante a solidificação de equilíbrio de uma liga 35%Ni-65%Cu.

A 1250°C, ponto *c* na Figura 9.3, as composições, em peso, das fases líquido e  $\alpha$  são 30%Ni-70%Cu e 43%Ni-57%Cu, respectivamente.

O processo de solidificação está virtualmente completo a 1220°C, ponto *d*; a composição do sólido é aproximadamente 35%Ni-65%Cu (a composição global da liga) enquanto que aquela do último líquido remanescente é 23%Ni-77%Cu. Ao atravessar a linha solidus, este líquido remanescente se solidificará; o produto final é então uma fase policristalina de fase  $\alpha$  que tem uma composição uniforme 35%Ni-65%Cu (ponto *e*, Figura 9.3). Subsequente resfriamento não

produzirá nenhuma alteração microestrutural ou composicional.

Condições de solidificação de equilíbrio são realizadas apenas para taxas de resfriamento extremamente lentas. A razão para isto é que com mudanças na temperatura, devem existir reajustes nas composições das duas fases de acordo com o diagrama de fases, como discutido nos parágrafos precedentes. Estes reajustes são realizados por processos difusionais, isto é, difusão nas fases tanto sólida quanto líquida e também através da interface sólido-líquido. Porquanto difusão é um fenômeno dependente do tempo (Seção 5.3), para manter equilíbrio durante o resfriamento, suficiente tempo deve ser permitido em cada temperatura para os apropriados ajustes de composição. Taxas de difusão (isto é, a magnitude dos coeficientes de difusão) são especialmente baixas para a fase sólida e, para ambas as fases, decrescem com o abaixamento da temperatura. Em virtualmente todas as situações práticas de solidificação, taxas de resfriamento são demasiado rápidas para permitir estes ajustes de composição e a manutenção de equilíbrio e resultam microestruturas outras que aquelas descritas acima.

Uma consequência importante de solidificação de não-equilíbrio para ligas isomorfais é uma distribuição não uniforme dos dois elementos dentro dos grãos, que é denominada *segregação*. A região central de cada grão, que é a primeira a se solidificar, é rica em elemento de alto ponto de fusão (por exemplo, níquel para um sistema Ni-Cu), enquanto que a concentração do elemento de baixo ponto de fusão aumenta com a posição a partir desta região para o contorno do grão; assim, são estabelecidos gradientes de concentração através dos grãos, que está esquematicamente representado na Figura 9.4. Isto é às vezes denominado uma estrutura "em camadas concêntricas", que dá origem a propriedades menores do que as ótimas. Quando uma peça fundida (solidificada em moldes) tendo uma estrutura em camadas concêntricas é reaquecida, regiões de contorno de grão se fundirão primeiro porquanto elas sejam mais ricas no componente de menor ponto de fusão. Isto produz uma repentina perda na integridade mecânica devida ao filme fino líquido que separa os grãos. Além disso, esta fusão pode começar numa temperatura abaixo da temperatura solidus de equilíbrio da liga. A estrutura em camadas concêntricas pode ser eliminada por um tratamento térmico de homogeneização realizado numa temperatura abaixo do ponto de solidus para a particular composição de liga. Durante este processo, ocorre a difusão atômica, que produz grãos composicionalmente uniformes.

Figura 9.4 - Representação esquemática de formação de camadas concêntricas num único grão. Para uma estrutura de camadas concêntricas, gradientes de concentração são estabelecidos através dos grãos; linhas tracejadas indicam contornos de concentração constante ( $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , etc..).

## PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS ISOMORFAS

Agora exploraremos brevemente como as propriedades mecânicas de ligas sólidas isomorfais são afetadas por composição quando outras variáveis estruturais (por exemplo, tamanho de grão) são mantidas constantes. Para todas as temperaturas e composições existirá apenas uma única fase sólida abaixo da temperatura de fusão do componente de mais baixo ponto de fusão. Portanto, cada componente experimentará endurecimento por solução sólida (Seção 7.9), ou um aumento na resistência mecânica ou na dureza por adições do outro componente. Este efeito é demonstrado na Figura 9.5a na forma de resistência à tração versus composição para o sistema níquel-cobre à

temperatura ambiente; em alguma composição intermediária, a curva necessariamente passa através de um máximo. Graficado na Figura 9.5b está o comportamento ductilidade (%EL)-composição, que é justo o oposto da resistência à tração; isto é, a ductilidade decresce com adições do segundo componente, e a curva exibe um mínimo.

Figura 9.5 - Para um sistema cobre-níquel, (a) resistência à tração versus composição, e (b) ductilidade (%EL) versus ductilidade. Existe uma solução sólida para todas as composições deste sistema binário.

## 9.7 - SISTEMAS EUTÉTICOS BINÁRIOS

Um outro tipo de diagrama de fase comum e relativamente simples encontrado para ligas binárias é mostrado na Figura 9.6 para o sistema cobre-prata; este é conhecido como diagrama de fase eutético binário. Um número de características deste diagrama de fase são importantes e vale a pena notá-las. Antes de mais nada, são encontradas no diagrama 3 regiões monofásicas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e líquido.

A fase  $\alpha$  é uma solução sólida rica em cobre; ela tem prata como o componente soluto e uma estrutura cristalina CFC. A fase solução sólida  $\beta$  também tem uma estrutura CFC, mas cobre é o soluto. Tecnicamente, cobre puro e prata pura são considerados como sendo fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

Figura 9.6 - Diagrama de fase cobre-prata. (Adaptado a partir de Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams, Vol.8, 8th edition, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p.253).

Assim a solubilidade de cada uma destas fases sólidas é limitada, no sentido de que em qualquer temperatura abaixo da linha *BEG* apenas uma limitada concentração de prata se dissolve em cobre (para a fase  $\alpha$ ) e, similarmente, para o cobre em prata (para a fase  $\beta$ ). O limite de solubilidade para a fase  $\alpha$  corresponde à linha de limite de fase, denominada *CBA*, entre as regiões de fases  $\alpha/(\alpha + \beta)$  e  $\alpha/(\alpha + L)$ ; ele cresce com a temperatura até um máximo [7,9 %Ag, em peso, a 780°C (1436°F)] no ponto *B*, e decresce até zero na temperatura de fusão do cobre puro, ponto *A* [1085°C (1985°F)]. Em temperatura inferior a 780°C (1436°F), a linha de limite de solubilidade sólida separando as regiões de fase  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  é denominada a **linha solvus**; o limite *AB* entre os campos de  $\alpha$  e de  $\alpha + L$  é a linha solidus, como indicado na Figura 9.6. Para a fase  $\beta$ , existem também as linhas tanto solvus quanto solidus, *HG* e *GF*, respectivamente, como mostrado. A solubilidade máxima de cobre na fase  $\beta$ , ponto *G* (8,8% em peso de Cu), também ocorre a 780°C (1436°F). Esta linha horizontal *BEG*, que é paralela ao eixo da composição e se estende entre estas posições de máxima solubilidade, pode ser considerada como sendo uma linha solidus; ela representa a mais baixa temperatura na qual uma fase líquida pode existir para qualquer liga cobre-prata que esteja em equilíbrio.

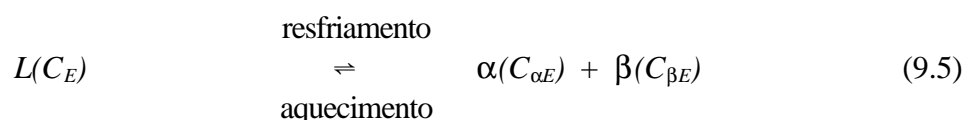
Existem também 3 regiões bifásicas no diagrama de fase do sistema cobre-prata (Figura 9.6):  $\alpha + L$ ,  $\beta + L$  e  $\alpha + \beta$ . As soluções sólidas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem para todas as composições e temperaturas dentro do campo de fase  $\alpha + \beta$ ; as fases  $\alpha + L$  e  $\beta + L$  também coexistem em suas respectivas regiões de fases. Além disso, composições e quantidade relativas



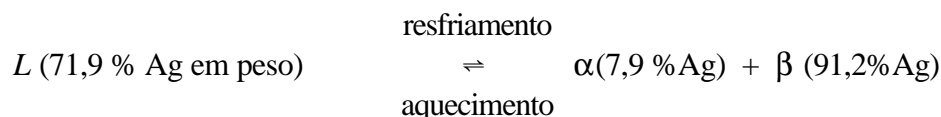
para as fases podem ser determinadas usando linhas de ligação e a regra da alavanca como delineada na seção precedente.

À medida em que prata é adicionada ao cobre, a temperatura na qual as ligas se tornam totalmente líquidas decrescem ao longo da linha liquidus, linha  $AE$ ; assim a temperatura de fusão do cobre é abaixada por adições de prata. O mesmo pode ser dito para a prata: a introdução de cobre reduz a temperatura de fusão completa ao longo da outra linha liquidus,  $FE$ . Estas linhas liquidus se encontram no ponto  $E$  do diagrama de fase, por onde também passa a linha horizontal isotérmica  $BEG$ . O ponto  $E$  é chamado um **ponto invariante** e é designado pela composição  $C_E$  e temperatura  $T_E$ ; para o sistema cobre-prata, os valores de  $C_E$  e  $T_E$  são 71,9% em peso de Ag e 780°C (1436°F), respectivamente.

Quando uma liga de composição  $C_E$  muda de temperatura e passa por  $T_E$ , ocorre uma importante reação, que pode ser escrita da seguinte maneira:



Ou, no resfriamento, uma fase líquida é transformada em 2 fases sólidas  $\alpha$  e  $\beta$  à temperatura  $T_E$ ; a reação oposta ocorre no aquecimento. Esta é chamada uma **reação eutética** (eutética significa facilmente fundida) e  $C_E$  e  $T_E$  representam a composição e temperatura eutéticas, respectivamente;  $C_{\alpha E}$  e  $C_{\beta E}$  são as respectivas composições das fases  $\alpha$  e  $\beta$  na temperatura  $T_E$ . Assim, para o sistema cobre-prata, a Equação 9.5 pode ser escrita como segue:



Às vezes, a linha solidus horizontal em  $T_E$  é chamada a *isoterma eutética*.

A reação eutética, no resfriamento, é similar à solidificação para componentes puros no sentido de que a reação se processa até o fim numa temperatura constante, ou isotermicamente em  $T_E$ . Entretanto, o produto sólido da solidificação eutética é sempre o conjunto de 2 fases, enquanto que para um componente puro apenas uma única fase se forma. Por causa desta reação eutética, diagramas de fase similares aqueles da Figura 9.6 são denominados diagramas de fase eutéticos; componentes exibindo este comportamento compreendem um sistema eutético.

Na construção de diagramas de fase binários, é importante entender que uma ou no máximo 2 fases podem estar em equilíbrio dentro de um campo de fase. Isto se aplica para os diagramas de fase da Figura 9.2a e 9.6. Para um sistema eutético, 3 fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $L$ ) pode estar em equilíbrio, mas apenas em pontos ao longo da isoterma eutética. Uma outra regra geral é que regiões monofásicas são sempre separadas entre si por uma região bifásica que consiste das 2 fases simples que ela separa. Por exemplo, o campo  $\alpha + \beta$  está situado entre as regiões de monofases  $\alpha$  e  $\beta$  na Figura 9.6.

Um outro sistema eutético comum é aquele para chumbo e estanho; o diagrama de fase (Figura 9.7) tem uma forma geral similar aquela do sistema cobre-prata. Para o sistema chumbo-prata as fases solução sólida são também designadas por  $\alpha$  e  $\beta$ ; neste caso,  $\alpha$  representa uma solução sólida de estanho em chumbo e para  $\beta$  o estanho é o solvente e chumbo é o soluto. O

ponto invariante eutético está localizado em 61,9%Sn, em peso, e 183°C (361°F). Naturalmente, composições de máxima solubilidade sólida bem como temperaturas de fusão dos componentes serão diferentes para os sistemas cobre-prata e chumbo-estanho, como pode ser observado pela comparação do seus diagramas.

Figura 9.7 - Diagrama de fase chumbo-estanho. (Adaptado a partir de Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams, Vol.8, 8th edition, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973,p.330).

Ocasionalmente, são preparadas ligas de baixo ponto de fusão tendo composições quase eutéticas. Um exemplo familiar é a solda 60-40, contendo 60%Sn e 40%Pb, em peso. Figura 9.7 indica que uma liga desta composição está completamente fundida a cerca de 185°C (365°F), o que faz deste material especialmente atrativo como uma solda de baixa temperatura, de vez que ele é facilmente fundido.

PROBLEMA EXEMPLO 9.2.

PROBLEMA EXEMPLO 9.3.

## DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURA EM LIGAS EUTÉTICAS

Dependendo da composição, vários diferentes tipos de microestrutura são possíveis para resfriamento lento de ligas pertencendo a sistemas eutéticos binários. Estas possibilidades serão consideradas em termos dos diagrama de fase chumbo-estanho, Figura 9.7.

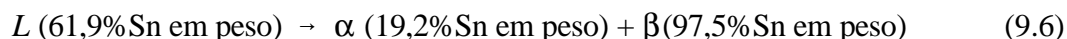
O primeiro caso é para composições variando entre um componente puro e a máxima solubilidade sólida para aquele componente à temperatura ambiente [20°C (70°F)]. Para o sistema chumbo-estanho, isto inclui ligas ricas em chumbo contendo entre 0 e cerca de 2% em peso de Sn (para a solução sólida  $\alpha$ ) e também estanho essencialmente puro, de vez que a solubilidade de chumbo em estanho(para a fase  $\beta$ ) é desprezível à temperatura ambiente. Por exemplo, considere-se uma liga de composição  $C_1$  (Figura 9.9) quando ela é resfriada a partir de uma temperatura compreendida dentro da região de fase líquida, por exemplo, 350°C; isto corresponde a mover-se para baixo ao longo da linha vertical  $ww'$  na figura. A liga remanesce totalmente líquida e a composição  $C_1$  até nós cruzarmos a linha liquidus a cerca de aproximadamente 330°C, tempo em que a fase  $\alpha$  sólida começa a se formar. Enquanto se passa através desta estreita região de fase  $\alpha + L$ , solidificação se processa da mesma maneira como descrita para a liga cobre-níquel na seção precedente; isto é, com continuado resfriamento mais sólido  $\alpha$  se forma. Além disso, são diferentes entre si as composições de líquido e de fase sólida que seguem ao longo dos limites liquidus e solidus, respectivamente. Solidificação se completa no ponto onde  $ww$  cruza a linha solidus. A liga resultante é policristalina com uma composição uniforme de  $C_1$  e nenhuma subsequente mudança ocorrerá no resfriamento até à temperatura ambiente. Esta microestrutura está representada esquematicamente pela inserção no ponto  $c$  na Figura 9.9.

Figura 9.9 - Representações esquemáticas de microestruturas de equilíbrio para liga chumbo-estanhode composição  $C_1$  à medida em que ela é resfriada a partir da região de fase líquida.

O segundo caso considerado é para composições que variam entre o limite de solubilidade à temperatura ambiente e a solubilidade máxima na temperatura eutética. Para o sistema chumbo-estanho (Figura 9.7), estas composições se estendem desde cerca de 2%Sn, em peso, até 19,2%Sn (para ligas ricas em chumbo) e desde 97,5%Sn até estanho virtualmente puro (para ligas ricas em estanho). Examinemos uma liga de composição  $C_2$  à medida em que ela é resfriada ao longo da linha vertical  $xx'$  na Figura 9.10. Para baixo até a interseção de  $xx'$  e a linha solvus, mudanças que ocorrem são similares ao caso anterior, quando nós passamos através das correspondentes regiões de fase (como demonstrado pelas inserções nos pontos  $d$ ,  $e$  e  $f$ ). Justo acima da interseção de solvus, ponto  $f$ , a microestrutura consiste de grãos  $\alpha$  de composição  $C_2$ . Ao cruzar a linha solvus, a solubilidade no sólido  $\alpha$  é excedida, o que resulta na formação de pequenas partículas de fase  $\beta$ ; estas estão indicadas na inserção de microestrutura no ponto  $g$ . Com o continuado resfriamento, estas partículas crescerão em tamanho porque a fração mássica da fase  $\beta$  cresce ligeiramente com o decrescimo da temperatura.

Figura 9.10 - Representações esquemáticas da microestrutura de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho de composição  $C_2$  à medida em que ela é resfriada a partir da região de fase líquida.

O terceiro caso envolve solidificação da composição eutética, 61,9% em peso de Sn ( $C_3$  na Figura 9.11). Considere-se uma liga tendo esta composição que é resfriada a partir de uma temperatura situada na região de fase líquida (por exemplo, 250°C) para baixo ao longo da linha  $yy'$  na Figura 9.11. À medida em que a temperatura é abaixada, nenhuma mudança ocorre até que nós atingimos a temperatura eutética, 183°C. Ao se cruzar a isotérma eutética, o líquido se transforma nas duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Esta transformação pode ser representada pela reação



na qual as composições das fases  $\alpha$  e  $\beta$  são ditadas pelos pontos extremos da isotérma eutética. Durante esta transformação deve existir necessariamente uma redistribuição dos componentes chumbo e estanho, porquanto as fases  $\alpha$  e  $\beta$  têm diferentes composições sendo que nenhuma delas é a mesma daquela do líquido. Esta redistribuição é realizada por difusão atômica.

Figura 9.11 - Representações esquemáticas das microestruturas de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho de composição eutética  $C_3$  acima e abaixo da temperatura eutética.

A microestrutura resultante consiste de camadas alternadas (às vezes denominadas lamelas) de fases  $\alpha$  e  $\beta$  que se formam simultaneamente durante a transformação. Esta microestrutura, representada esquematicamente na Figura 9.11, ponto *i*, é chamada uma **estrutura eutética** e é característica desta reação. Uma fotomicrografia desta estrutura para o eutético chumbo-estanho é mostrada na Figura 9.12. As fases  $\alpha$  e  $\beta$  se formam nestas camadas alternantes porque, para esta configuração lamelar, difusão atômica necessita apenas ocorrer ao longo de relativamente pequenas distâncias. Subsequente resfriamento da liga a partir de justo abaixo da temperatura eutética até a temperatura ambiente resultará apenas em menores variações microestruturais.

Figura 9.12 - Fotomicrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho de composição eutética. Esta microestrutura consiste de camadas alternadas de uma fase solução sólida  $\alpha$  (camadas escuras) rica em chumbo e de uma fase solução sólida  $\beta$  rica em estanho (camadas claras), 375x. (Reproduzida com permissão a partir de Metals Handbook, Vol.9, 9a.Edição, Metallography and Microstructures, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985).

O quarto e último caso microestrutural para este sistema inclui todas as composições outras que não a eutética que, quando resfriada, cruzam a isoterma eutética. Considere-se, por exemplo, a composição  $C_4$ , Figura 9.13a, que se situa no lado esquerdo do eutético; à medida em que a temperatura é abaixada, nós movemos para baixo a linha  $zz'$ , começando no ponto *j*. O desenvolvimento microestrutural entre pontos *j* e *l* é similar aquele para o segundo caso, de tal maneira que justo antes de cruzar a isoterma eutética (ponto *l*), as fases  $\alpha$  e líquido estão presentes tendo composições de aproximadamente 19,2 e 61,9%Sn em peso, respectivamente, como determinado a partir da apropriada linha. À medida em que a temperatura é baixada até justo abaixo do eutético, a fase líquida, que é de composição eutética, se transformará à estrutura eutética (isto é, lamelas alternadas de fases  $\alpha$  e  $\beta$ ); variações insignificantes ocorrerão com a fase  $\alpha$  que se formou durante o resfriamento através da região  $\alpha + L$ . Esta microestrutura está representada esquematicamente pela inserção no ponto *m* na Figura 9.13a. Assim a fase  $\alpha$  estará presente tanto na estrutura eutética quando também à medida em que a fase que se formou durante o resfriamento através do campo de fase  $\alpha + L$ . Para distinguir uma  $\alpha$  da outra, aquela que reside na estrutura eutética é denominada a **eutético**, enquanto que a outra que se formou antes da passagem pela isoterma eutética é denominada a **primário**; ambos se encontram denominados na Figura 9.13a. A fotomicrografia da Figura 9.13b é de uma liga de chumbo-estanho na qual as estruturas tanto de  $\alpha$  primário quanto de eutético estão mostradas.

Figura 9.13 (a) Representações esquemáticas das microestruturas de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho de composição  $C_4$  à medida em que ela é resfriada a partir da região de fase líquida. (b) Fotomicrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho de composição 50%Sn-50%Pb, em peso. Esta microestrutura é composta de uma fase  $\alpha$  rica em chumbo (regiões escuras grandes) dentro de uma estrutura eutética lamelar que consiste de uma fase  $\beta$  rica em estanho (camadas claras) e uma fase  $\alpha$  rica em chumbo (camadas escuras). 400x. (Reproduzida com permissão a partir de Metals Handbook, Vol.9, 9a.Edição, Metallography and Microstructures, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985).

Ao tratar com microestruturas, é às vezes conveniente usar o termo **microconstituente**, isto é, um elemento da microestrutura tendo uma estrutura identificável e característica. Por exemplo, na inserção do ponto *m*, Figura 9.13a, existem 2 microconstituintes, isto é,  $\alpha$  primário e a estrutura eutética. Assim a estrutura eutética é um microconstituente mesmo embora seja uma mistura de 2 fases, porque ela tem uma estrutura lamelar distinta, com um razão fixa das 2 fases.

É possível calcular as quantidades relativas dos microconstituintes tanto de eutético quanto de  $\alpha$  primário. De vez que o microconstituente eutético sempre se forma a partir do líquido tendo a composição eutética, este microconstituente pode ser suposto tendo uma composição de 61,9%Sn em peso. Portanto, a regra da alavanca é aplicada usando a linha de ligação entre o limite de fase  $\alpha$ -( $\alpha + \beta$ ), correspondente a 19,2%Sn em peso, e a composição eutética. Por exemplo, considere-se a composição  $C_4$  na Figura 9.14. A fração do microconstituente eutético  $W_e$  é justo a mesma fração de líquido  $W_L$  a partir do qual se transforma, ou

$$\begin{aligned} W_e &= W_L = P / (P + Q) = \\ &= (C_4 - 19,2) / (61,9 - 19,2) = (C_4 - 19,2) / 42,7 \end{aligned} \quad (9.7)$$

Figura 9.14 - Diagrama chumbo-estanho usado em cálculos para quantidades relativas dos microconstituintes  $\alpha$  primário e eutético para uma liga de composição  $C_4$ .

Além disso, a fração de  $\alpha$  primário,  $W_a$ , é justo a fração da fase  $\alpha$  que existiu antes da transformação eutética; ou, a partir da Figura 9.14,

$$\begin{aligned} W_a &= Q / (P + Q) = \\ &= (61,9 - C'_4) / (61,9 - 19,2) = (61,9 - C'_4) / 42,7 \end{aligned} \quad (9.8)$$

As frações de  $\alpha$  total,  $W_a$  (tanto eutético quanto primário) e também de  $\beta$  total,  $W_b$ , são determinadas pelo uso da regra da alavanca e uma linha de ligação que se estende *inteiramente através do campo de fase*  $\alpha + \beta$ . De novo, para uma liga tendo composição  $C'_4$ ,

$$\begin{aligned} W_a &= (Q + R) / (P + Q + R) = \\ &= (97,5 - C'_4) / (97,5 - 19,2) = (97,5 - C'_4) / 78,3 \end{aligned} \quad (9.9)$$

e

$$\begin{aligned} W_b &= P / (P + Q + R) = \\ &= (C'_4 - 19,2) / (97,5 - 19,2) = (C'_4 - 19,2) / 78,3 \end{aligned} \quad (9.10)$$

Transformações e microestruturas análogas resultam para ligas que têm composições à direita da composição eutética (isto é, entre 61,9%Sn e 97,5%Sn). Entretanto, abaixo da temperatura eutética, a microestrutura consistirá dos microconstituintes eutético e  $\beta$  primário porque no resfriamento a partir do líquido, nós passamos através do campo de fase  $\beta$  + líquido.

Quando, para o caso 4 (representado na Figura 9.13a), condições de equilíbrio não são mantidas enquanto se passa através da região de fase  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) + líquido, as seguintes consequências serão realizadas para a microestrutura ao se cruzar a isoterma eutética: (1) grãos do microconstituente primário serão em camadas concêntricas, isto é, terão uma distribuição não-uniforme de soluto através dos grãos; e (2) a fração do microconstituente eutético formado será maior do que para a situação de equilíbrio.

## 9.8 - DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO TENDO FASES OU COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS

Os diagramas de fase isomorfos e eutéticos discutidos até aqui 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 9.6 e 9.7) têm apenas duas fases sólidas,  $\alpha$  e  $\beta$ ; estas são às vezes denominadas soluções sólidas terminais, porque elas existem ao longo de faixas de composição próximas às extremidades de concentração do diagrama de fase. Para outros sistemas de ligas, **soluções sólidas intermediárias** (ou *fases intermediárias*) podem ser encontradas em outras que não as 2 composições extremas. Tal é o caso para o sistema cobre-zinco. Seu diagrama de fase (Figura 9.15) em primeiro lugar revela-se formidável porque existem alguns pontos invariantes e reações similares à eutética que ainda não haviam sido discutidos. Em adição, existem 6 diferentes soluções sólidas - 2 terminais e 4 intermediárias ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ ). (A fase  $\beta'$  é denominada uma solução sólida ordenada, uma na qual átomos de cobre e de zinco estão situados num arranjo específico e ordenado dentro de cada célula unitária). Algumas linhas de limite de fases perto da base da Figura 9.15 estão tracejadas para indicar que suas posições não foram determinadas de uma maneira exata. A razão para isto é que em baixas temperaturas, taxas de difusão são muito lentas e tempos ordinariamente longos são requeridos para atingir o equilíbrio. De novo, apenas regiões monofásicas e bifásicas são encontradas no diagrama e as mesmas regras delineadas na Seção 9.6 são utilizadas para calcular as composições de fase e as quantidades relativas de fases. Os latões comerciais são ligas de cobre-zinco ricas em cobre; por exemplo, latão para cartuchos tem uma composição de 70%Cu-30%Zn, em peso, e uma microestrutura consistindo de uma fase  $\alpha$  única.

Figura 9.15 - O diagrama de fase cobre-zinco. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8a. edição, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973,p.301).

Para alguns sistemas, compostos intermediários discretos em vez de soluções sólidas podem ser encontradas no diagrama de fase e estes compostos tem distintas fórmulas químicas ; para sistemas metal-metal, eles são chamados **compostos intermetálicos**. Por exemplo, considere-se o sistema magnésio-chumbo (Figura 9.16). O composto  $Mg_2Pb$  tem uma composição de 19%Mg em peso-81%Pb em peso (33at%Pb) e está representado como uma linha vertical no diagrama, em vez de uma região de fase de largura finita; portanto,  $Mg_2Pb$  pode existir por si mesmo somente nesta composição precisa.

Figura 9.16 - O diagrama de fase magnésio-chumbo. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8a.Edição, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973,p.315).

Vale a pena notar várias outras características para este sistema magnésio-chumbo. Primeiro, o composto  $Mg_2Pb$  se funde a aproximadamente  $550^{\circ}C$  ( $1020^{\circ}F$ ), como indicado pelo ponto *M* na Figura 9.16. Também, a solubilidade do chumbo em magnésio é bastante extensa, como indicada pela relativamente grande extensão de composição para o campo da fase  $\alpha$ . Por outro lado, a solubilidade do magnésio em chumbo é extremamente limitada. Isto está evidente a partir da muito estreita região de solução sólida terminal  $\beta$  no lado direito ou lado rico em chumbo do diagrama. Finalmente, este diagrama de fase pode ser pensado como sendo 2 diagramas eutéticos simples juntados pelas suas traseiras, um para o sistema  $Mg-Mg_2Pb$ , o outro para  $Mg_2Pb-Pb$ ; como tal, o composto  $Mg_2Pb$  é realmente considerado como sendo um componente. Esta separação de diagramas de fase complexos em unidades de componentes menores pode simplificá-los e, além disso, apressar a sua interpretação.

## 9.9 - REAÇÕES EUTETÓIDES E PERITÉTICAS

Em adição ao ponto eutético, outros pontos invariantes envolvendo 3 diferentes fases são encontrados em alguns sistemas de ligas. Um deles ocorre no sistema cobre-zinco (Figura 9.15) a  $558^{\circ}C$  ( $1036^{\circ}F$ ) e 75%Zn-25%Cu, em peso. Uma porção do diagrama de fase nesta vizinhança aparece ampliada na Figura 9.17. No resfriamento, uma fase sólida  $\delta$  transforma-se a 2 outras fases sólidas ( $\gamma$  e  $\epsilon$ ) de acordo com a reação



Figura 9.17 - Uma região do diagrama de fase cobre-zinco que foi ampliada para mostrar pontos eutetóide e peritético, denominados *E* ( $558^{\circ}C$ , 75%Zn em peso) e *P* ( $598^{\circ}C$ , 78,6%Zn em peso), respectivamente.

A reação reversa ocorre no aquecimento. Ela é denominada uma **reação eutetóide** (ou do tipo eutético) e o ponto invariante (ponto *E*, Figura 9.17) e a linha de ligação horizontal em  $558^{\circ}C$  são denominados *eutetóide* e *isoterma eutetóide*, respectivamente. A característica que distingue "eutetóide" de "eutética" é que uma fase sólida em vez de um líquido transforma-se em 2 outras fases sólidas numa única temperatura. Uma reação eutetóide é encontrada no sistema ferro-carbono (Seção 9.13), que é muito importante no tratamento térmico de aços.

A **reação peritética** é ainda uma outra reação invariante envolvendo 3 fases em equilíbrio. Com esta reação, no aquecimento, uma fase sólida se transforma numa fase líquida e numa outra fase sólida. Existe uma reação peritética para o sistema cobre-zinco (Figura 9.17, ponto *P* ) a 598°C(1108°F) e 78,6%Zn-21,4%Cu; esta reação é como se segue:



A fase sólida de baixa temperatura pode ser uma solução sólida intermediária (por exemplo,  $\epsilon$  na reação acima), ou ela pode ser uma solução sólida terminal. Existe um dos últimos peritéticos ao redor de 97%Zn em peso a 425°C(797°F), onde a fase  $\eta$  , quando aquecida, transforma-se às fases  $\epsilon$  e líquida. São encontrados no sistema Cu-Zn outros 3 peritéticos, cujas reações envolvem soluções sólidas intermediárias  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  como as fases de baixa temperatura que se transformam no aquecimento.

#### 9.10 - TRANSFORMAÇÕES DE FASE CONGRUENTES

Transformações de fase podem ser classificadas de acordo com a existência ou não de qualquer mudança na composição para a fase envolvida. Aquelas para as quais não existem nenhuma alteração de composição são ditas **transformações congruentes**. Ao contrário, para *transformações incongruentes*, pelo menos uma das fases experimentará uma mudança em composição. Exemplos de transformações congruentes incluem transformações alotrópicas (Seção 3.6) e fusão de materiais puros. Reações eutética e eutetóide, bem como a fusão de uma liga que pertence a um sistema isomorfo, todas elas representam transformações incongruentes.

Fases de solução sólida intermediárias são às vezes classificadas em função delas se fundirem congruentemente ou incongruentemente. O composto intermetálico Mg<sub>2</sub>Pb se funde congruentemente no ponto designado *M* no diagrama magnésio-chumbo, Figura 9.16. Também, para o sistema níquel-titânio, Figura 9.18, existe um ponto de fusão congruente para a solução sólida  $\gamma$  que corresponde ao ponto de tangência para os pares de linhas de liquidus e solidus, a 1312°C e 44,9%Ti em peso. Além disso, a reação peritética é um exemplo de fusão incongruente para uma fase intermediária.

Figura 9.18 - Uma porção do diagrama de fase níquel-titânio no qual é mostrado um ponto de fusão congruente para a fase solução sólida  $\gamma$  a 1312°C e 44,9%Ti em peso. (Adaptado com permissão a partir de *Metals Handbook*, Vol.8, 8a.Edição, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.).

#### 9.11 - DIAGRAMAS DE FASE CERAMICOS E TERNÁRIOS



Não é necessário supor que diagramas de fase existem apenas sistemas metal-metal; de fato, diagramas de fase que são muito úteis no projeto e processamento de sistemas cerâmicos têm sido experimentalmente determinados para um bom número destes materiais. Diagramas de fase cerâmicos são discutidos na Seção 13.5.

Diagramas de fase também foram determinados para sistemas metálicos (bem como para sistemas cerâmicos) contendo mais de 2 componentes; entretanto, sua representação e interpretação pode ser excessivamente complexa. Por exemplo, um diagrama de fase composição-temperatura ternário, ou tri-componente, em sua integridade é desenhado por um modelo tridimensional. Descrição de características do diagrama ou modelo em 2 dimensões é possível mas algo difícil.

## 9.12 - A REGRA DE FASE DE GIBBS

A construção de diagramas bem como alguns dos princípios que governam as condições para equilíbrios de fases são ditadas por lei da termodinâmica. Uma destas é a **regra de fases de Gibbs**, proposta pelo físico do século XIX J. Willard Gibbs. Esta regra representa um critério para o número de fases que coexistirão num sistema em equilíbrio e é expresso pela equação simples

$$P + F = C + N \quad (9.13)$$

onde  $P$  é o número de fases presentes (o conceito de fase é discutido na Seção 9.3). O parâmetro  $F$  é denominado o *número de graus de liberdade* ou o número de variáveis externamente controladas (por exemplo, temperatura, pressão, composição) que devem ser especificadas para definir completamente o estado do sistema. Ou, expresso de outra maneira,  $F$  é o número destas variáveis que podem ser mudadas independentemente sem alterar o número de fases que coexistem em equilíbrio. O parâmetro  $C$  na equação 9.13 representa o número de componentes no sistema. Componentes são normalmente elementos ou compostos estáveis e, no caso dos diagramas de fases, são os materiais das 2 extremidades do eixo horizontal de composição (por exemplo  $H_2O$  e  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , e Cu e Ni para os diagramas de fase das Figuras 9.1 e 9.2a, respectivamente). Finalmente,  $N$  na Equação 9.13 é o número de variáveis não-composicionais (por exemplo, temperatura e pressão).

Demonstremos a regra de fases aplicando-a a diagramas de fase temperatura-composição binários, especificamente sistema cobre-prata, Figura 9.6. De vez que a pressão é constante (1 atm), o parâmetro  $N$  é 1 - temperatura é a única variável não-composicional. Equação 9.13 agora toma a forma

$$P + F = C + 1 \quad (9.14)$$

Além disso, o número de componentes  $C$  é 2 (isto é, Cu e Ag) e

$$P + F = 2 + 1 = 3$$

ou

$$F = 3 - P$$

Considere-se o caso dos campos monofásicos do diagrama de fases (por exemplo, regiões de  $\alpha$ ,  $\beta$  e líquido). De vez que somente uma fase está presente,  $P = 1$  e

$$F = 3 - P = 3 - 1 = 2$$

Isto significa que para descrever completamente as características de qualquer liga que existe dentro de um destes campos de fase, nós devemos especificar 2 parâmetros; estes são composição e temperatura, que localiza, respectivamente, as posições horizontal e vertical da liga no diagrama de fases.

Para a situação onde 2 fases coexistem, por exemplo, regiões de fase  $\alpha + L$ ,  $\beta + L$  e  $\alpha + \beta$ , Figura 9.16, a regra de fases estipula que nós temos apenas um grau de liberdade uma vez que

$$F = 3 - P = 3 - 2 = 1$$

Assim, é necessário especificar ou a temperatura ou a composição de uma das fases para definir completamente o sistema. Por exemplo, suponha que nós decidimos especificar a temperatura para a região de fase  $\alpha + L$ , digamos,  $T_1$  na Figura 9.19. As composições das fases  $\alpha$  e líquido ( $C_a$  e  $C_L$ ) são assim ditadas pelas extremidades da linha de ligação construídas em  $T_1$  através do campo  $\alpha + L$ . As composições das fases  $\alpha$  e líquido ( $C_a$  e  $C_L$ ) são assim ditadas pelas extremidades da linha de ligação construída em  $T_1$  através do campo  $\alpha + L$ . Dever-se-ia notar que apenas a natureza das fases é importante neste tratamento e não as quantidades relativas. Isto é para dizer que a composição global da liga poderia situar-se em qualquer lugar ao longo da linha de ligação construída na temperatura  $T_1$  e ainda fornece composições  $C_a$  e  $C_L$  para as respectivas fases  $\alpha$  e líquido.

Figura 9.19 - Seção ampliada da seção rica em cobre do diagrama de fases Cu-Ag na qual a regra de fase de Gibbs para a coexistência de 2 fases (isto é,  $\alpha$  e  $L$ ) é demonstrada.

A segunda alternativa é estipular a composição de uma das fases para esta situação bifásica, que deste modo fixa completamente o estado do sistema. Por exemplo, se nós especificarmos  $C_a$  como a composição da fase  $\alpha$  que se encontra em equilíbrio com o líquido (Figura 9.19)d, então tanto a temperatura da liga ( $T_1$ ) quanto a composição da fase líquida ( $C_L$ ) são estabelecidos, de novo pela linha de ligação traçada através do campo de fase  $\alpha + L$  de maneira a dar esta composição  $C_a$ .

Para sistemas binários, quando 3 fases estiverem presentes, não há nenhum grau de liberdade, uma vez que

$$F = 3 - P = 3 - 3 = 0$$

Isto significa que as composições de todas as 3 fases bem como a temperatura são fixas. Esta condição é encontrada para o sistema eutético pela isoterma eutética; para o sistema Cu-Ag (Figura 9.6), é a linha horizontal que se estende entre os pontos  $B$  e  $G$ . Nesta temperatura,  $780^\circ\text{C}$ , os pontos nos quais cada um dos campos de fases  $\alpha$ ,  $L$  e  $\beta$  tocam a linha isoterma correspondem às respectivas composições das fases; isto é, a composição da fase  $\alpha$  é fixa em 7,9%Ag em peso, aquela do líquido em 71,9%Ag em peso e aquela da fase  $\beta$  em 91,2%Ag em peso. Assim, o equilíbrio trifásico não será representado por um campo de fase, mas sim pela única linha isoterma horizontal. Além disso, todas as 3 fases estarão em equilíbrio para qualquer composição de liga que

se situa ao longo do comprimento da isoterma eutética (por exemplo, para o sistema Cu-Ag a 780°C e composições entre 7,9 e 91,2%Ag em peso).

Um uso da regra de fases de Gibbs é na análise de condições fora de equilíbrio. Por exemplo, uma microestrutura para uma liga binária que desenvolveu ao longo de uma faixa de temperaturas e consistindo de 3 fases é uma microestrutura fora do equilíbrio; sob estas circunstâncias, 3 fases existirão somente numa única temperatura.

## O SISTEMA FERRO-CARBONO

De todos os sistemas de ligas binárias, uma que é possivelmente a mais importante é aquele para ferro e carbono. Tanto aços quanto ferros-fundidos, principais materiais estruturais em todas as culturas tecnologicamente avançadas, são essencialmente ligas ferro-carbono. Esta seção é devotada ao um estudo do diagrama de fases para este sistema e o desenvolvimento de várias possíveis microestruturas. As correlações entre tratamento térmico, microestrutura e propriedades mecânicas são exploradas nos Capítulos 10 e 11.

### 9.13 - DIAGRAMA DE FASE FERRO-CARBONETO DE FERRO (Fe-Fe<sub>3</sub>C)

Uma porção do diagrama de fase ferro-carbono é apresentada na Figura 9.20. Ferro puro, no aquecimento, experimenta 2 mudanças em estrutura cristalina antes de se fundir. À temperatura ambiente a forma estável, chamada **ferrita**, ou ferro  $\alpha$ , tem uma estrutura cristalina CCC. A ferrita experimenta uma transformação polimórfica à **austenita** CFC, ou ferro  $\gamma$ , a 912°C(1674°F). Esta austenita persiste até 1394°C(2541°F), temperatura na qual a austenita CFC se reverte de volta para a fase CCC conhecida como ferrita  $\delta$ , que finalmente se funde a 1538°C(2800°F). Todas estas mudanças são visíveis ao longo do eixo vertical esquerdo do diagrama de fases.

Figura 9.20 - O diagrama ferro-carboneto de ferro. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8a.Edição, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p.275).

O eixo de composição na Figura 9.20 se estende apenas até 6,70%C, em peso; nesta concentração o composto intermediário carboneto de ferro (ou carbeto de ferro), ou **cementita** (Fe<sub>3</sub>C), é formada, sendo ela representada por uma linha vertical no diagrama de fases. Assim o sistema ferro-carbono pode ser dividido em 2 partes: uma porção rica em ferro, como na Figura 9.20 e a outra (não mostrada) para composições entre 6,70%C e 100%C em peso (grafita pura). Na prática, todos os aços e ferros-fundidos têm teores de carbono menores do que 6,70%C, em peso; portanto, nós consideramos apenas o sistema ferro-carboneto de ferro. A Figura 9.20 seria mais apropriadamente denominada diagrama de fases Fe-Fe<sub>3</sub>C, de vez que Fe<sub>3</sub>C é agora considerado como sendo um componente. Convenção e conveniência ditam que composição seja ainda expressa em "%C em peso" em vez de "%Fe<sub>3</sub>C em peso"; 6,70%C corresponde a 100%Fe<sub>3</sub>C.

Carbono é uma impureza intersticial em ferro e forma uma solução sólida com cada uma das ferritas  $\alpha$  e  $\delta$  e também com austenita, como indicado pelos campos de monofases  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  na Figura 9.20. Na ferrita  $\alpha$  CCC, apenas pequenas concentrações de carbono são solúveis; a máxima solubilidade é 0,022%C em peso a 727°C (1341°F). A limitada solubilidade é explicada pela forma e tamanho das posições intersticiais, que torna difícil acomodar os átomos de carbono. Mesmo embora presente em relativamente baixas concentrações, o carbono afeta significativamente as propriedades mecânicas da ferrita. Esta particular fase ferro-carbono é relativamente macia, pode ser tornada magnética em temperaturas inferiores a 768°C(1414°F) e tem uma densidade de 7,88g.cm<sup>-3</sup>. Figura 9.21a é uma fotomicrografia da ferrita  $\alpha$ .

Figura 9.21 - Fotomicrografia de (a) ferrita  $\alpha$  (90x) e (b) austenita (325x). (Copyright 1971 por United States Steel Corporation).

A austenita, ou a fase  $\gamma$  do ferro, quando em liga justamente com o carbono, não é estável abaixo de 727°C(1341°F), como indicado na Figura 9.20. A máxima solubilidade de carbono na austenita, 2,11%C em peso a 1148°C(2098°F). Esta solubilidade é aproximadamente 100 vezes maior do que a máxima para a ferrita CCC, de vez que as posições intersticiais CFC têm formato tal que quando os átomos de carbono os enchem, as deformações impostas sobre os circunvizinhos átomos de ferro são muito menores. Como demonstrado nas discussões que se seguem, transformações de fase envolvendo austenita são muito importantes no tratamento térmico dos aços. De passagem, dever-se-ia mencionar que austenita é não-magnética. Figura 9.21b mostra uma fotomicrografia desta fase austenita.

A ferrita  $\delta$  é virtualmente igual à ferrita  $\alpha$ , exceto para a faixa de temperaturas na qual cada uma existe. De vez que a ferrita  $\delta$  é estável apenas em temperaturas relativamente altas, ela não é de nenhuma importância tecnológica e não é mais discutida aqui.

Cementita (Fe<sub>3</sub>C) se forma quando o limite de solubilidade de carbono no ferro  $\alpha$  é excedido abaixo de 727°C(1341) (para composições dentro da região de fase  $\alpha$  + Fe<sub>3</sub>C). Como indicado na Figura 9.20, Fe<sub>3</sub>C também coexistirá com a fase  $\gamma$  entre 727 e 1148°C (1341 e 2098°F). Mecanicamente cementita é muito dura e frágil; a resistência de alguns aços é grandemente melhorada pela sua presença.

Estritamente falando, cementita é apenas metaestável; isto é, ela remanescerá como um composto indefinidamente à temperatura ambiente. Mas se for aquecida até uma temperatura entre 650 e 700°C (1200 a 1300°F) por vários anos, ela irá mudar gradualmente ou transformar-se em ferro  $\alpha$  e carbono, na forma de grafita, que remanescerá no subsequente resfriamento até à temperatura ambiente. Assim o diagrama de fases da Figura 9.20 não é um de equilíbrio verdadeiro porque cementita não é um composto de equilíbrio. Entretanto, porquanto a decomposição da cementita é extremamente vagarosa, virtualmente todo o carbono do aço estará na forma de Fe<sub>3</sub>C em vez de grafita e o diagrama de fase ferro-carbono de ferro é, para todos os propósitos práticos, válido. Como será visto na Seção 12.6, adição de silício aos ferros-fundidos grandemente acelera esta decomposição da cementita para formar grafita.

As regiões bifásicas estão rotuladas na Figura 9.20. Pode-se notar que existe um eutético para o sistema ferro-carbono de ferro, em 4,30%C, em peso, e 1148°C(2098°F); para esta reação eutética,

resfriamento



o líquido se solidifica para formar as fases austenita e cementita. Naturalmente, resfriamento subsequente até à temperatura ambiente promoverá mudanças de fase.

Pode-se notar que existe um ponto invariante eutetóide numa composição de 0,77%C, em peso, e numa temperatura de 727°C(1341°F). Esta reação eutetóide pode ser representada por



ou, no resfriamento, a fase sólida  $\gamma$  é transformada a ferro  $\alpha$  e cementita. (Transformações de fase eutetóide foram endereçadas na Seção 9.9). As mudanças de fase eutetóide descritas pela equação 9.16 são muito importantes, sendo fundamentais para o tratamento térmico de aços, como explicado nas discussões subsequentes.

Ligas ferrosas são aquelas nas quais ferro é o principal componente, mas carbono bem como outros elementos de liga podem estar presentes. No esquema de classificação de ligas ferrosas baseadas em teor de carbono, existem 3 tipos: ferro, aço e ferro fundido. Ferro comercialmente puro contém menos do que 0,008%C, em peso, e, a partir do diagrama de fases, é composto quase que exclusivamente de fase ferrita à temperatura ambiente. As ligas ferro-carbono que contém entre 0,008 e 2,11%C, em peso, são classificadas como aços. Na maioria dos aços a microestrutura consiste das fases tanto  $\alpha$  quanto  $\text{Fe}_3\text{C}$ . No resfriamento até a temperatura ambiente, uma liga dentro desta faixa de composição deve passar através de pelo menos uma porção do campo da fase  $\gamma$ ; microestruturas distintivas são subsequentemente produzidas, como discutido abaixo. Embora um aço possa conter tanto quanto 2,11%C, em peso, na prática, raramente as concentrações de carbono excedem 1,0%C, em peso. As propriedades e várias classificações de aços são tratadas na Seção 12.5. Ferros fundidos são classificados como ligas ferrosas que contém entre 2,11 e 6,70%C, em peso. Entretanto, ferros fundidos comerciais normalmente contém menos do que 4,5%C, em peso. Estas ligas são discutidas adicionalmente na Seção 12.6.

#### 9.14 - DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM LIGAS FERRO-CARBONO

Várias das diversas microestruturas que podem ser produzidas em aços e suas correlações com o diagrama de fases ferro-carbono de ferro são agora discutidas e é mostrado que a microestrutura que se desenvolve depende tanto do teor de carbono quanto do tratamento térmico. A discussão é confinada a resfriamento muito lento de aços, no qual equilíbrio é continuamente mantido. Uma exploração mais detalhada da influência do tratamento térmico sobre a microestrutura e por fim sobre as propriedades mecânicas, está contida no Capítulo 10.

Mudanças de fase que ocorrem na passagem a partir da região  $\gamma$  para dentro do campo de fase  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  (Figura 9.20) são relativamente complexas e similares às aquelas descritas para os sistemas eutéticos na Seção 9.7. Considere-se, por exemplo, uma liga de composição eutetóide (0,77%C, em peso) quando ela é resfriada a partir de uma temperatura situada na região da fase  $\gamma$ , digamos, 800°C, isto é, começando no ponto *a* da Figura 9.22 e movendo-se para baixo ao longo da linha vertical *xx'*. Inicialmente, a liga é composta inteiramente da fase austenita, tendo uma composição de 0,77%C, em peso, e a correspondente microestrutura, são indicadas na Figura 9.22. Quando a liga for resfriada, não haverá nenhuma mudança até que se atinja a temperatura eutetóide

(727°C). Ao se cruzar esta temperatura para o ponto *b*, a austenita se transforma de acordo com a Equação 9.16. Ou, austenita contendo 0,77%C, em peso, decompõe-se para formar ferrita, que tem muito menor concentração de carbono (0,022%C, em peso), bem como a Fe<sub>3</sub>C, com um muito maior teor de carbono (6,7%C, em peso). Esta mudança de fase deve envolver a difusão de carbono porque todas as 3 fases devem ter diferentes composições.

Figura 9.22 - Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide (0,77%C) acima e abaixo da temperatura eutetóide.

A microestrutura para este aço eutetóide que é lentamente resfriado através da temperatura eutetóide é similar àquela para uma liga de composição eutética (Figuras 9.11 e 9.12), isto é, camadas alternadas de lamelas das 2 fases ( $\alpha$  e Fe<sub>3</sub>C) que se formam simultaneamente durante a transformação. Neste caso, a espessura relativa da camada é aproximadamente 8 para 1. Esta microestrutura, representada esquematicamente na Figura 9.22, ponto *b*, é chamada **perlita** porque ela tem a aparência de uma madrepérola quando vista sob o microscópio a baixas ampliações. A Figura 9.23 é uma fotomicrografia de um aço eutetóide mostrando a perlita. A perlita existe como grãos, às vezes denominados "colônias"; dentro de cada colônia as camadas estão orientadas em essencialmente a mesma direção, que variade uma colônia para uma outra. As espessas camadas claras são da fase ferrita, e a fase cementita aparece como lamelas finas em sua maioria aparecendo escuras. Muitas camadas de cementita são tão finas que limites entre fases adjacentes são indistinguíveis, quais camadas aparecem escuras nesta amplificação. Mecanicamente, perlita tem propriedades intermediárias entre a ferrita dútil e macia e a cementita dura e frágil.

Figura 9.23 - Fotomicrografia de um aço eutetóide mostrando a microestrutura de perlita consistindo de camadas alternadas de ferrita  $\alpha$  (a fase clara) e de Fe<sub>3</sub>C (camadas finas, em sua maioria com aparência escura). 500x. (Reproduzida com permissão a partir de *Metals Handbook*, Vol.9, 9a.Edição, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985).

Este arranjo alternado de camadas de Fe<sub>3</sub>C se forma porque para esta estrutura, apenas relativamente pequenos comprimentos de passos de difusão de carbono são requeridos. Além disso, subsequente resfriamento da perlita a partir do ponto *b* da Figura 9.22 produzirá relativamente insignificantes mudanças microestruturais.

### Ligas Hipoeutetóides

Microestruturas para ligas ferro-carboneto de ferro tendo composição outra que não a eutetóide são agora exploradas; estas são análogas ao quarto caso descrito na Seção 9.7 e ilustrado na Figura 9.13a para o sistema eutético. Considere-se uma composição  $C_o$  para o lado esquerdo do ponto eutetóide, entre 0,022 e 0,77%C, em peso; uma tal liga é denominada uma **liga hipoeutetóide**

(menos do que eutetóide). O resfriamento de uma liga desta composição está representado pelo movimento para baixo ao longo da linha vertical  $yy'$  na Figura 9.24. A cerca de  $875^{\circ}\text{C}$ , ponto  $c$ , a microestrutura consistirá inteiramente de grãos da fase  $\gamma$ , como mostrado esquematicamente na figura. Ao se resfriar até o ponto  $d$ , ao redor de  $775^{\circ}\text{C}$ , que está dentro da região de fase  $\alpha + \gamma$ , ambas estas fases coexistirão como na microestrutura esquemática. A maioria das pequenas partículas  $\alpha$  se forma ao longo dos contornos dos grãos  $\gamma$  originais. As composições das fases tanto  $\alpha$  quanto  $\gamma$  podem ser determinadas usando a apropriada linha de ligação; estas correspondem, respectivamente, a cerca de 0,020 e 0,50%C, em peso.

Figura 9.24 - Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono de ferro de composição hipoeutetóide  $C_o$  (contendo menos do que 0,77%C, em peso) quando ela é resfriada a partir da região da fase austenita até abaixo da temperatura eutetóide.

Enquanto se resfria uma liga através da região de fase  $\alpha + \gamma$ , a composição da fase ferrita muda com a temperatura ao longo do limite de fase  $\alpha-(\alpha+\gamma)$ , linha  $MN$ , se tornando ligeiramente mais rica em carbono. Por outro lado, a mudança em composição da austenita é mais dramática (acentuada), procedendo-se ao longo do limite  $(\alpha+\gamma)-\gamma$ , linha  $MO$ , à medida em que a temperatura é reduzida.

Resfriamento a partir do ponto  $d$  até  $e$ , justo acima do ponto eutetóide mas ainda na região de  $\alpha+\gamma$ , produzirá um aumento na fração da fase  $\alpha$  e uma microestrutura similar àquela também mostrada; as partículas de  $\alpha$  terão crescido e se tornado maior. Neste ponto, as composições das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  são determinadas pela construção de uma linha de ligação na temperatura  $T_e$ ; a fase  $\alpha$  conterá 0,022%C, em peso, enquanto que a fase  $\gamma$  será de composição eutetóide, 0,77%C, em peso.

Quando a temperatura é abaixada justo abaixo da temperatura eutetóide, para o ponto  $f$ , toda a fase  $\gamma$  que estava presente na temperatura  $T_e$  (e tendo a composição eutetóide) se transformará à perlita, de acordo com a reação da Equação 9.16. Não haverá virtualmente nenhuma mudança na fase  $\alpha$  que existiu no ponto  $e$  ao cruzar a temperatura eutetóide - ela estará normalmente presente como uma fase matriz contínua circundando as isoladas colônias de perlita. A microestrutura no ponto  $f$  se apresentará como a correspondente inserção esquemática da Figura 9.24. Assim, a fase ferrita estará presente tanto na perlita quanto também na forma da fase que se formou durante o resfriamento através da região de fase  $\alpha+\gamma$ . A ferrita que está presente na perlita é chamada *ferrita eutetóide*, enquanto que a outra, que se formou acima de  $T_e$ , é denominada **ferrita proeutetóide** (significando pré- ou anterior a eutetóide), como rotulada na Figura 9.24. A Figura 9.25 é uma fotomicrografia de um aço de 0,38%C, em peso; regiões claras e grandes correspondem à ferrita proeutetóide. Para perlita, o espaçamento entre as camadas  $\alpha$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$  varia de grão a grão; alguma perlita aparenta escura porque as muitas camadas estreitamente espaçadas não estão resolvidas na ampliação da fotomicrografia. Dever-se-ia também notar que 2 microconstituintes estão presentes nesta fotomicrografia - ferrita proeutetóide e perlita - e aquela que aparece em todas as ligas ferro-carbono hipoeutetóides que são lentamente resfriadas até uma temperatura inferior à eutetóide.

Figura 9.25 - Fotomicrografia de um aço de 0,38%C, em peso, tendo uma microestrutura

consistindo de perlita e ferrita proeutetóide. 635x. (Fotomicrografia cortesia de Republic Steel Corporation).

As quantidades relativas de  $\alpha$  proeutetóide e de perlita podem ser determinadas numa maneira similar àquela descrita na Seção 9.7 para microconstituintes primário e eutético. Nós usamos a regra da alavanca em conjunção com a linha de ligação que se estende a partir do limite de fase  $\alpha$ -( $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ), situado em (0,022%C, em peso), e a composição eutetóide (0,77%C, em peso), porquanto perlita é um produto de transformação de austenita tendo esta composição. Por exemplo, consideremos uma liga de composição  $C_o$  na Figura 9.26. Assim a fração de perlita,  $W_p$ , pode ser determinada de acordo com a relação

$$\begin{aligned} W_p &= T / (T + U) = \\ &= (C'_o - 0,022) / (0,77 - 0,022) = (C'_o - 0,022) / 0,75 \end{aligned} \quad (9.17)$$

Alem disso, a fração de proeutetóide  $\alpha$ ,  $W_{a'}$ , é calculada como segue:

$$\begin{aligned} W_{a'} &= U / (T + U) = \\ &= (0,77 - C'_o) / (0,77 - 0,022) = (0,77 - C'_o) / 0,75 \end{aligned} \quad (9.18)$$

Naturalmente, frações tanto de  $\alpha$  total (eutetóide e proeutetóide) quanto de cementita são determinadas usando a regra da alavanca e uma linha de ligação que se estende através de toda a região de fase  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ , desde 0,022 até 6,7%C, em peso.

Figura 9.26 - Uma porção do diagrama de fases Fe-Fe<sub>3</sub>C usado nos cálculos para quantidades relativas de microconstituintes proeutetóide e perlita para composições hipoeutetóide ( $C'_o$ ) e hipereutetóide ( $C'_l$ ).

## Ligas Hipereutetóides

Análogas transformações e microestruturas resultam para ligas hipereutetóides, aquelas contendo entre 0,77 e 2,11%C, em peso, que são resfriadas a partir de temperaturas situadas dentro do campo de fase  $\gamma$ . Considere-se uma liga de composição  $C_l$  na Figura 9.27 que, no resfriamento, se move para baixo ao longo da linha  $zz'$ . Num ponto  $g$  somente a fase  $\gamma$  estará presente com uma composição de  $C_l$ ; a microestrutura parecerá tal como mostrada, tendo apenas grão  $\gamma$ . No resfriamento para dentro do campo de fase  $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ , digamos, até o ponto  $h$ , a fase cementita começará se formar ao longo dos contornos de grão  $\gamma$  originais, similar à fase  $\alpha$  na Figura 9.24, ponto  $d$ . Esta cementita chamada **cementita proeutetóide** - aquela que se forma antes da reação eutetóide. Naturalmente, a composição da cementita remanesce constante (6,70%C, em peso) enquanto a temperatura muda. Entretanto, a composição da fase austenita se moverá ao longo da linha  $PO$  em direção ao ponto eutetóide. À medida em que a temperatura é abaixada através do ponto eutetóide  $i$ , toda a austenita remanescente de composição eutetóide é convertida a perlita;



assim, a resultante microestrutura consiste de perlita e cementita proeutetóide como microconstituintes (Figura 9.27). Na fotomicrografia de um aço de 1,4%C, em peso, (Figura 9.28), note-se que a cementita proeutetóide aparece clara. De vez que ela tem muito da mesma aparência daquela da ferrita proeutetóide (Figura 9.25), existe alguma dificuldade em distinguir entre aços hipoeutetóides e hipereutetóides com base na microestrutura.

Figura 9.27 - Representações esquemáticas das microestruturas de uma liga ferro-carbono de composição hipereutetóide  $C_1$  (contendo entre 0,77 e 2,1%C, em peso), à medida em que ela é resfriada a partir de uma região de fase austenita até abaixo da temperatura eutetóide.

Figura 9.28 - Fotomicrografia de um aço 1,4%C, em peso, tendo uma microestrutura consistindo de uma rede de cementita proeutetóide clara circundando as colônias de perlita. 1000x. (Copyright 1971 por United States Steel Corporation).

Quantidades relativas dos microconstituintes tanto de perlita quanto de  $\text{Fe}_3\text{C}$  proeutetóide podem ser calculadas para aços hipereutetóides numa maneira análoga àquela para materiais hipoeutetóides; a apropriada linha de ligação se estende entre 0,77 e 6,70%C, em peso. Assim para uma liga tendo composição  $C_1$  na Figura 9.26, frações de perlita  $W_p$  e de cementita proeutetóide  $W_{\text{Fe}_3\text{C}'}$  são determinadas a partir das seguintes expressões de regra da alavanca:

$$W_p = X / (V + X) = (6,70 - C'_1) / (6,70 - 0,77) = (6,70 - C'_1) / 5,93 \quad (9.19)$$

e

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}'} = V / (V + X) = (C'_1 - 0,77) / (6,70 - 0,77) = (C'_1 - 0,77) / 5,93 \quad (9.20)$$

## PROBLEMA EXEMPLO 9.4

### Resfriamento Fora do Equilíbrio

Nesta discussão sobre desenvolvimento microestrutural de ligas ferro-carbono foi suposto que, no resfriamento, condições de equilíbrio metaestável<sup>1</sup> foi continuamente mantido; isto é, suficiente tempo foi permitido em cada nova temperatura para qualquer necessário ajuste nas composições das fases e nas quantidades relativas de fases como previsto pelo diagrama de fases Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$ . Na maioria das situações estas taxas de resfriamento são impraticavelmente lentas e realmente desnecessárias; de fato, em muitas ocasiões condições de fora de equilíbrio são desejáveis. Dois efeitos de não-equilíbrio de importância prática são: (1) a ocorrência de mudanças ou transformações de fase em temperaturas outras que não aquelas previstas pelas linhas de limite de fases no diagrama de fases, e (2) a existência à temperatura ambiente de fases de não-equilíbrio que não aparecem no diagrama de fases. Ambos serão discutidos no próximo capítulo.

---

<sup>1</sup> O termo "equilíbrio metaestável" é usado nesta discussão porquanto  $\text{Fe}_3\text{C}$  é apenas um composto metaestável.

---

### 9.15 - A INFLUÊNCIA DE OUTROS ELEMENTOS DE LIGA

Adições de outros elementos de liga (Cr, Ni, Ti, etc.) causam mudanças bastante dramáticas (acentuadas) no diagrama de fases binário ferro-carbono de ferro, Figura 9.20. A extensão destas alterações das posições dos limites de fase e das formas dos campos de fase depende do particular elemento de liga e sua concentração. Uma das importantes mudanças é o deslocamento em posição do ponto eutetóide, com respeito à temperatura e concentração de carbono. Estes efeitos são ilustrados nas Figuras 9.29 e 9.30, que graficam temperatura eutetóide e composição eutetóide (%C, em peso) como uma função da concentração de vários elementos de liga. Assim, outras adições de liga alteram não apenas a temperatura da reação eutetóide mas também as frações relativas de perlita e de fase proeutetóide que se formam. Aços são normalmente ligados por outras razões, entretanto - usualmente quer para melhorar sua resistência à corrosão quer para torná-los susceptíveis a tratamento térmico (vide Capítulo 11).

Figura 9.29 - A dependência da temperatura eutetóide em relação à concentração de vários elementos de liga em aços. (Fonte: Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p.127).

Figura 9.30 - A dependência da composição eutetóide (%C, em peso) em relação ao teor de elemento de liga para vários elementos de liga em aços (Fonte: Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p.127).

## **10. TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM METAIS: Desenvolvimento de Microestrutura e Alteração de Propriedades Mecânicas**

### **10.1 - INTRODUÇÃO**

Uma razão para a versatilidade de materiais metálicos reside na larga faixa de propriedades mecânicas que eles possuem, que são acessíveis à administração por vários meios. Três mecanismos de fortalecimento foram discutidos no Capítulo 7, isto é, refinamento de grão, endurecimento por solução e endurecimento por deformação. São disponíveis técnicas adicionais por meio das quais propriedades mecânicas são confiadas às características da microestrutura.

O desenvolvimento de microestrutura em ligas tanto monofásicas quanto bifásicas ordinariamente envolve algum tipo de transformação de fase - uma alteração no número e/ou caráter das fases. A primeira porção deste capítulo é devotada a uma breve discussão de alguns dos princípios básicos que se relacionam às transformações que envolvem fases sólidas. Porquanto a maioria das transformações de fase não ocorram instantaneamente, consideração é dada à dependência do progresso da reação em relação tempo, ou **taxa de transformação**. Isto é seguido por uma discussão do desenvolvimento de microestrutura de 2 fases para ligas ferro-carbono. São introduzidos diagramas de fases modificados que permitem determinação da microestrutura que resulta a partir de um tratamento térmico específico. Finalmente, outros microconstituintes em adição à perlita são apresentados e, para cada um, as propriedades mecânicas são discutidas.

## **TRANSFORMAÇÕES DE FASES**

### **10.2 - CONCEITOS BÁSICOS**

Uma variedade de transformações de fase são importantes no processamento de materiais e, usualmente, elas envolvem alguma alteração da microestrutura. Para propósitos desta discussão, estas transformações são divididas em 3 classificações. Num grupo estão transformações simples dependentes da difusão nas quais não existem nenhuma mudança nem no número nem na composição das fases presentes. Estas incluem solidificação de um metal puro, transformações alotrópicas e recristalização e crescimento de grão (vide Seções 7.12 e 7.13).

Num outro tipo de transformação dependente da difusão, existe alguma alteração em composições de fase e às vezes no número de fases presentes; a microestrutura final ordinariamente consiste de 2 fases. A reação eutetóide, descrita pela Equação 9.16, é deste tipo; ela recebe atenção adicional na Seção 10.5.

O terceiro tipo de transformação é sem difusão, na qual uma fase metaestável é formada. Como discutida na Seção 10.5, uma transformação martensítica, que pode ser induzida em alguns aços, cai nesta categoria.

### 10.3 - A CINÉTICA DE REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO

A maioria das transformações no estado sólido não ocorre instantaneamente porque obstáculos impedem o curso da reação e a torna dependente do tempo. Por exemplo, de vez que a maioria das transformações envolve a formação de pelo menos uma nova fase que tem uma composição e/ou estrutura cristalina diferente daquela da matriz (de onde se originou), alguns rearranjos atômicos via difusão são requeridos. Difusão é um fenômeno dependente do tempo, como discutido na Seção 5.4. Um segundo tipo de impedimento à formação de uma nova fase é o aumento em energia livre associado com os contornos de fase que são criados entre as fases matriz(mãe) e produto.

Do ponto de vista microestrutural, o primeiro processo que acompanha uma transformação de fase é a **nucleação** - a formação de partículas muito pequenas (às vezes submicroscópicas), ou núcleos, da nova fase, que são capazes de crescer. Posições favoráveis para a formação destes núcleos são sítios de imperfeição, especialmente contornos de grão. O segundo estágio é o *crescimento*, no qual os núcleos aumentam de tamanho; durante este processo, naturalmente, algum volume de fase matriz desaparece. A transformação se completa se for permitida a ocorrência do crescimento de partículas de nova fase até que se atinja a fração de equilíbrio.

Como poder-se-ia esperar, a taxa de transformação é uma importante consideração no tratamento térmico de materiais, cujo estudo é às vezes denominado **cinética**. Com a maioria das investigações cinéticas, a fração de reação que ocorreu é medida como uma função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. Progresso da transformação é usualmente certificado quer pelo exame microscópico quer pela medida de alguma propriedade física (tal como a condutividade elétrica) cuja magnitude é distintiva da nova fase. Dados são graficados como a fração de material transformado versus o logaritmo do tempo; uma curva em forma de S similar àquela da Figura 10.1 representa o comportamento cinético típico para a maioria das reações de estado sólido. Estágios de nucleação e crescimento estão indicados na figura.

Figura 10.1 - Gráfico de fração reagida versus o logaritmo do tempo típico de muitas transformações de estado sólido nas quais a temperatura é mantida constante.

Para transformações no estado sólido exibindo o comportamento cinético da Figura 10.1, a fração de transformação  $y$  é uma função do tempo  $t$  como se segue:

$$y = 1 - \exp(-k t^n) \quad (10.1)$$

onde  $k$  e  $n$  são constantes independentes do tempo para uma particular reação. A expressão acima é às vezes referida como a *Equação de Avrami*.

Por convenção, a taxa de uma transformação  $r$  é tomada como o recíproco do tempo requerido para que a transformação ocorra até a sua metade,  $t_{0,5}$ , ou

$$r = 1 / t_{0,5} \quad (10.2)$$

Este  $t_{0,5}$  também está indicado na Figura 10.1.

Temperatura é uma variável num processo de tratamento térmico que está sujeita ao controle e pode ter uma profunda influência sobre a cinética e assim sobre a taxa de uma transformação. Isto é demonstrado na Figura 10.2, onde as curvas  $y$ -versus- $\log t$  em forma de S a várias temperaturas para a cristalização do cobre estão mostradas.

Figura 10.2 - Porcentagem de cristalização como uma função de tempo à temperatura constante para o cobre puro. (Reimpresso com permissão a partir de *Metallurgical Transactions*, Vol. 188, 1950, uma publicação da The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania. Adaptado a partir de B.F.Decker e D. Harker, "Recrystallization in Rolled Copper", *Trans.AIME*, 188, 1950, p.888).

Para a maioria das reações e ao longo de faixas específicas de temperaturas, a taxa aumenta com o aumento da temperatura de acordo com a expressão

$$r = A e^{-Q/RT} \quad (10.3)$$

onde

$R$  = a constante do gás

$T$  = temperatura absoluta

$A$  = uma constante independente da temperatura

$Q$  = uma energia de ativação para a particular reação

Pode-se recordar que o coeficiente de difusão tem a mesma dependência em relação à temperatura (Equação 5.8). Processos cujas taxas exibem esta correlação com a temperatura são às vezes denominados **termicamente ativados**.

$$D = D_o \exp ( - Q_d / RT ) \quad (5.8)$$

$D_o$  = um preexponencial independente da temperatura ( $m^2/s$ )

$Q_d$  = a **energia de ativação** para difusão (J/mol, cal/mol, ou eV/átomo)

$R$  = a constante do gás, 8,31 J/mol.K, 1,987 cal/mol.K, ou  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomo

$T$  = temperatura absoluta (K)

#### 10.4 - TRANSFORMAÇÕES MULTIFÁSICAS

Transformações de fase podem ser produzidas em sistemas de ligas metálicas pela variação da temperatura, composição e pressão externa; entretanto, mudanças de temperatura por meio de tratamentos térmicos são as mais convenientemente usadas para induzir transformações de fases. Isto corresponde a cruzar um limite de fases no diagrama de fases composição-temperatura quando uma liga de dada composição é aquecida ou resfriada.

Durante uma transformação de fase, uma liga caminha em direção ao estado de equilíbrio

que é caracterizada pelo diagrama de fases em termos das fases produto, suas composições e quantidades relativas. A maioria das transformações requer algum tempo finito para se completar e a velocidade ou taxa é às vezes importante na correlação entre o tratamento térmico e o desenvolvimento de microestrutura. Uma limitação dos diagramas de fase é sua incapacidade de indicar o período de tempo requerido para o atingimento do equilíbrio.

A taxa de caminhamento ao equilíbrio para sistemas sólidos é tão lenta que estruturas de equilíbrio verdadeiro são raramente alcançadas. Condições de equilíbrio são mantidas somente se aquecimento ou resfriamento é realizado em taxas extremamente lentas e impraticáveis. Para resfriamentos outros que não o de equilíbrio, as transformações são deslocadas para temperaturas menores do que aquelas indicadas pelo diagrama de fases; para o aquecimento, o deslocamento é para temperaturas maiores do que as indicadas pelo diagrama de fases. Estes fenômenos são denominados **superresfriamento** e **superaquecimento**, respectivamente. O grau de cada um depende da taxa de variação da temperatura; quanto mais rápido o resfriamento ou o aquecimento, tanto maior o superresfriamento ou o superaquecimento. Por exemplo, para taxas normais de resfriamento a reação eutetóide ferro-carbono é tipicamente deslocada 10 a 20°C (18 a 36°F) abaixo da temperatura de transformação de equilíbrio.

Para muitas ligas tecnologicamente importantes, o estado (ou microestrutura) preferido(a) é um(a) metaestável, intermediário(a) entre os estados inicial e o de equilíbrio; ocasionalmente, uma estrutura bem deslocada do equilíbrio é desejada. Torna-se assim imperativo investigar a influência de tempo sobre as transformações de fase. Esta informação cinética é, em muitas instâncias, de maior valor do que um conhecimento do estado final de equilíbrio.

## **MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS E DE PROPRIEDADE EM LIGAS FERRO-CARBONO**

Alguns dos princípios cinéticos básicos de transformações em estado sólido são agora estendidos e aplicados especificamente a ligas ferro-carbono em termos de correlação entre tratamento térmico, o desenvolvimento de microestrutura e propriedades mecânicas. Este sistema foi escolhido porque êle é familiar e porque uma grande variedade de microestruturas e propriedades mecânicas são possíveis para ligas (ou aços) ferro-carbono.

### **10.5 - DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÕES ISOTÉRMICAS**

#### **Perlita**

Considere-se de novo uma reação eutetóide ferro-carboneto de ferro



que é fundamental ao desenvolvimento de microestrutura de aços. No resfriamento, austenita, tendo

uma concentração de carbono intermediária, transforma-se a uma fase ferrita, tendo um muito menor teor de carbono e também à cementita, com muito maior concentração de carbono. Para átomos de carbono se segregarem seletivamente na fase cementita, difusão é necessária. A Figura 10.3 ilustra esquematicamente mudanças microestruturais que acompanham esta reação eutetóide quando a perlita é formada: a direção da difusão do carbono é indicada pelas setas. Átomos de carbono se difundem para longe das regiões de ferrita e dirigindo-se para as camadas de cementita, para dar uma concentração de 6,70%C em peso, à medida em que a perlita se estende do contorno de grão para o dentro dos grãos de austenita não reagida. A perlita em camadas se forma porque os átomos de carbono precisam se difundir apenas distâncias mínimas com esta estrutura.

Figura 10.3 - Representação esquemática da formação de perlita a partir de austenita; direção de difusão de carbono indicada por setas.

Temperatura desempenha um importante papel na transformação da austenita-à-perlita. A dependência em relação à temperatura de uma liga ferro-carbono de composição eutetóide conforme indicado na Figura 10.4, que grafica curvas em forma de S da porcentagem de transformação versus o logaritmo do tempo em 3 diferentes temperaturas. Para cada curva, dados foram coletados após resfriamento rápido de uma amostra composta de 100% de austenita à temperatura indicada; aquela temperatura foi mantida constante através de todo o curso da reação.

Figura 10.4 - Uma liga ferro-carbono de composição eutetóide (0,77%C, em peso), fração reagida isotermicamente versus o logaritmo do tempo para a transformação da austenita à perlita.

Um modo mais conveniente de representar a dependência desta transformação tanto em relação ao tempo quanto em relação à temperatura é a porção da base da Figura 10.5. Aqui, os eixos vertical e horizontal são, respectivamente, temperatura e o logaritmo do tempo. Duas curvas sólidas são graficadas; uma representa o tempo requerido em cada temperatura para o início ou partida da transformação; a outra é para a conclusão da transformação. A curva tracejada corresponde a 50% da transformação completa. Estas curvas foram geradas a partir de uma série de gráficos da porcentagem de transformação versus o logaritmo do tempo tomado ao longo de uma faixa de temperatura. A curva em forma de S [para 675°C(1247°F)], na porção superior da Figura 10.5, ilustra como a transferência de dados é feita.

Figura 10.5 - Demonstração de como um diagrama de transformação isotérmica (base) é gerado a partir de medições de porcentagem de transformação-versus-logaritmo do tempo (topo). (Adaptado a partir de H.Boyer,Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977,p.369).

Na interpretação destes diagramas, note-se primeiro que a temperatura eutetóide [727°C (1341°F)] é indicada por uma linha horizontal; em temperaturas acima da eutetóide e para todos os tempos, apenas austenita existirá, como indicado na figura. A transformação austenita-à-perlita

ocorrerá apenas se uma liga for superresfriada até abaixo da temperatura eutetóide; como indicado pelas curvas, os tempos necessários para a transformação começar e depois terminar dependem da temperatura. As curvas de início e término são aproximadamente paralelas e elas se aproximam da linha eutetóide assintoticamente. À esquerda da curva de início de transformação, apenas austenita (que é instável) estará presente, enquanto que à direita da curva de término, existirá apenas perlita. No meio, austenita se encontra em processo de transformação à perlita e, assim, ambos os microconstituintes estarão presentes.

De acordo com a Equação 10.2, a taxa de transformação numa particular temperatura é inversamente proporcional ao tempo requerido para que a reação ocorra até 50% de toda a transformação (portanto, até a linha tracejada da Figura 10.5). Isto é, quanto menor for este tempo, tanto maior a taxa de transformação. Assim, a partir da Figura 10.5, em temperaturas justo abaixo da temperatura eutetóide (correspondente a justo um ligeiro superresfriamento) muito longos tempos (da ordem de  $10^5$  s) são requeridos para 50% de transformação e, portanto, a taxa de reação é muito lenta. A taxa de transformação aumenta com o decréscimo da temperatura de tal maneira que a  $540^\circ\text{C}$  ( $1000^\circ\text{F}$ ) apenas 3 s são requeridos para a reação alcançar 50% da transformação completa.

Este comportamento taxa-temperatura é uma aparente contradição da Equação 10.3, que estipula que a taxa *aumenta* com a elevação da temperatura. A razão para esta disparidade é que ao longo desta faixa de temperatura (isto é,  $540$  a  $727^\circ\text{C}$ ), a taxa de transformação é controlada pela taxa de nucleação de perlita e a taxa de nucleação decresce com a elevação da temperatura (isto é, menos superresfriamento). Este comportamento pode ser explicado pela Equação 10.3, na qual a energia de ativação  $Q$  é uma função da temperatura e cresce com a elevação da mesma. Nós vamos encontrar que em temperaturas menores a transformação de decomposição da austenita é controlada por difusão e que o comportamento da taxa é como previsto pela Equação 10.3, com uma energia de ativação independente da temperatura.

Várias restrições são impostas ao uso de diagramas tais como os da Figura 10.5. Primeiro, este gráfico particular é válido apenas para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide; para outras composições, as curvas terão diferentes configurações. Em adição, estes gráficos são precisos apenas para transformações nas quais a temperatura da liga é mantida constante ao longo de toda a duração da reação. Condições de temperatura constante são denominadas *isotérmicas*; assim, gráficos tais como aqueles da Figura 10.5 são referidos como **diagramas de transformações isotérmicas**, ou às vezes como gráficos *tempo-temperatura-transformação* (ou *T-T-T*).

Uma curva real de tratamento térmico isotérmico ( $ABCD$ ) é superposto sobre o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono na Figura 10.6. Um resfriamento muito rápido de austenita para uma temperatura é indicado pela linha aproximadamente vertical  $AB$  e o tratamento isotérmico a esta temperatura está representado pelo segmento horizontal  $BCD$ . Naturalmente, o tempo aumenta da esquerda para a direita ao longo desta linha. A transformação da austenita à perlita começa na interseção, ponto  $C$  (após aproximadamente 3,5 s) e se completou ao redor de 15 s, correspondendo ao ponto  $D$ . A Figura 10.6 também mostra microestruturas esquemáticas em vários tempos durante o progresso da reação.

Figura 10.6 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono eutetóide, com superposta curva de tratamento térmico isotérmico ( $ABCD$ ). Microestruturas antes, durante e depois da transformação austenita-à-perlita são mostradas. (Adaptada a partir de H.Boyer, Editor,



*Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977,p.28)a.

A razão entre as espessuras das camadas de ferrita e de cementita na perlita é aproximadamente 8 para 1. Entretanto, a espessura absoluta da camada depende da temperatura na qual a transformação isotérmica foi deixada ocorrer. Em temperaturas justo abaixo da temperatura eutetóide, camadas relativamente espessas das fases tanto de ferrita- $\alpha$  quanto de  $\text{Fe}_3\text{C}$  são produzidas; esta microestrutura é chamada **perlita grossa** e a região na qual ela se forma está indicada no lado direito da curva de término na Figura 10.6. Nestas temperaturas, taxas de difusão são relativamente altas, de tal maneira que durante a transformação ilustrada na Figura 10.3 átomos de carbono podem se difundir a distâncias relativamente longas, o que resulta na formação de lamelas espessas. Com o decréscimo da temperatura, as camadas se tornam progressivamente mais finas porquanto a taxa de difusão do carbono decresce. A estrutura em camadas finas produzida na vizinhança de  $540^\circ\text{C}$  é denominada **perlita fina**; esta é também indicada na Figura 10.6. A ser discutida na Seção 10.7 é a dependência das propriedades mecânicas em relação à espessura das lamelas. Fotomicrografias das perlitas grossa e fina para uma composição eutetóide são mostradas na figura 10.7.

Figura 10.7 - Fotomicrografias de (a) perlita grossa e (b) perlita fina. 300x. (A partir de K.M. Ralls, et al., *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 361. Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Para ligas ferro-carbono de outras composições, uma fase proeutetóide (quer de ferrita quer de cementita) coexistirá com a perlita, como discutido na Seção 9.14. Assim curvas adicionais correspondendo a uma transformação proeutetóide também devem ser incluídas no diagrama de transformação isotérmica. Uma porção de um tal diagrama para uma liga de 1,13%C em peso é mostrada na Figura 10.8.

Figura 10.8 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com 1,13%C em peso: A, austenita; C, cementita proeutetóide; P, perlita. (Adaptado a partir de H.Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977,p.33).

## Bainita

Em adição à perlita, existem outros microconstituintes que são produtos da transformação da austenita; um destes é chamado **bainita**. A microestrutura da bainita consiste das fases ferrita e cementita e, assim, processos difusionais se encontram envolvidos em sua formação. Bainita forma-se como agulhas ou placas, dependendo da temperatura da transformação; os detalhes

microestruturais da bainita são tão finos que sua resolução é possível apenas usando microscopia eletrônica. A Figura 10.9 é uma micrografia eletrônica que mostra um agulha de bainita (posicionada diagonalmente a partir da posição esquerda baixa para direita alta); ela é composta de uma matriz de ferrita e partículas alongadas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . A fase que circunda a agulha é martensita, o tópico para o qual uma subsequente seção é dirigida.

Figura 10.9 - Micrografia eletrônica de transmissão de réplica mostrando a estrutura da bainita. Uma agulha de bainita passa do canto esquerdo baixo para o canto direito alto, que consiste de partículas alongadas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  dentro de uma matriz de ferrita. A fase circundando a agulha de bainita é martensita. (Reproduzida com permissão a partir de *Metals Handbook*, Vol.8, 8a.Edição, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Materials Park, Oh, 1973.).

A dependência da transformação da bainita em relação ao tempo pode também ser representada no diagrama de transformação isotérmica. Ela ocorre em temperaturas abaixo daquelas nas quais a perlita se forma; curvas de início, término e de meia-reação são justas extensões daquelas para a transformação perlítica, como mostrado na figura 10.10, o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide, que foi estendida para temperaturas mais baixas. Todas as 3 curvas têm forma de C e têm um "nariz" no ponto  $N$ , onde a taxa de transformação é máxima. Como se pode notar, enquanto a perlita se forma acima do nariz - isto é, dentro da faixa de temperatura que vai aproximadamente de 540 a 727°C (1000 a 1341°F) - a bainita é o produto da transformação para tratamentos isotérmicos em temperaturas entre cerca de 215 e 540°C (420 e 1000°F). As transformações perlíticas e bainíticas são realmente competitivas entre si e uma vez alguma porção de uma liga tenha se transformado quer à perlita quer à bainita, transformação para o outro microconstituente não é possível sem o reaquecimento para formar a austenita.

Figura 10.10 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide, incluindo transformações austenita-à-perlita ( $A-P$ ) e austenita-à-bainita ( $A-B$ ). (Adaptado a partir de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977,p.28).

De passagem, dever-se-ia mencionar que a cinética da transformação da bainita (abaixo do nariz na Figura 10.10) obedece a Equação 10.3; isto é, a taxa ( $1 / t_{0.5}$ , Equação 10.2) aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura. Além disso, a cinética de muitas transformações de estado sólido são representadas por esta característica curva em forma de C (Figura 10.10).

## Esferoidita

Se um aço tendo microestruturas quer perlítica quer bainítica for aquecido até uma temperatura

abaixo da temperatura eutetóide e aí mantido durante um tempo suficientemente longo - por exemplo, a cerca de 700°C (1300°F) durante 18 a 24 horas - mais uma outra microestrutura se formará. Ela é chamada **esferoidita** (Figura 10.11). Em vez de lamelas alternadas de ferrita e cementita (perlita) ou de partículas alongadas de Fe<sub>3</sub>C numa matriz de ferrita (bainita), a fase Fe<sub>3</sub>C aparece como partículas esferóides embutidas numa matriz contínua de fase  $\alpha$ . Esta transformação tem ocorrido por uma adicional difusão de carbono sem nenhuma mudança na composição ou quantidades relativas de fases ferrita e cementita. A força motriz para esta transformação é a redução da área da interface fase  $\alpha$  - Fe<sub>3</sub>C. A cinética da formação de esferoidita não está incluída nos diagramas de transformação isotérmica.

Figura 10.11 - Fotomicrografia de um aço tendo uma microestrutura de esferoidita. As partículas pequenas são cementita; a fase contínua é a ferrita- $\alpha$ . 400x. (Copyright 1971 por United States Steel Corporation).

## Martensita

Ainda um outro microconstituente ou fase chamado **martensita** é formado quando ligas ferro-carbono austenitizadas (ou resfriadas) até uma relativamente baixa temperatura (na vizinhança da temperatura ambiente). Martensita é uma estrutura monofásica de não-equilíbrio que resultaa partir de uma transformação da austenita sem difusão. Ela pode ser pensada como um produto de transformação que é competitivo com perlita e bainita. A transformação martensítica ocorre quando a taxa de resfriamento é rápido suficiente para prevenir a difusão do carbono. Qualquer difusão seja qual for resultará na formação das fases ferrita e cementita.

A transformação martensítica não é bem entendida. Entretanto, grandes números de átomos experimentam movimentos cooperativos, no sentido de que existem apenas um pequeno deslocamento de cada átomo em relação aos seus vizinhos. Isto ocorre de tal maneira que a austenita CFC experimenta uma transformação polimórfica para uma martensita tetragonal de corpo centrado (TCC ou BCT em inglês). Uma célula unitária desta estrutura cristalina (Figura 10.12) é simplesmente um cubo de corpo centrado que foi alongado ao longo de uma de suas dimensões; esta estrutura é distintamente diferente daquela da ferrita CCC. Todos os átomos de carbono permanecem como impurezas intersticiais na martensita; como tal, eles (os átomos) constituem uma solução sólida que é capaz de rapidamente se transformar a outras estruturas se aquecida até temperaturas nas quais taxas de difusão se tornam apreciáveis. Muitos aços, entretanto, retêm sua estrutura martensítica quase indefinidamente à temperatura ambiente.

Figura 10.12 - A célula unitária tetragonal de corpo centrado para aço martensítico mostrando átomos de ferro (círculos) e sítios que podem ser ocupados pelos átomos de carbono (cruzes). Para esta célula unitária tetragonal,  $c > a$ .

A transformação martensítica não é, entretanto, exclusiva de ligas ferro-carbono. Ela é encontrada em outros sistemas e é caracterizada, em parte, pela transformação sem difusão.

Uma vez que a transformação martensítica não envolve difusão, ela ocorre quase que instantaneamente; os grãos de martensita se nucleiam e crescem numa taxa muito rápida - a velocidade do som dentro da matriz de austenita. Assim a taxa de transformação martensítica, para todos os propósitos práticos, independente do tempo.

Grãos de martensita toma uma aparência em forma de placa (chapa) ou de agulha, como indicado na Figura 10.13. A fase branca na micrografia é muito provavelmente austenita (austenita retida) que não se transformou durante o rápido resfriamento. Como já foi mencionado anteriormente, martensita bem como outros microconstituintes (por exemplo, perlita) podem coexistir.

Figura 10.13 - Fotomicrografia mostrando a microestrutura da martensita. Os grãos em forma de agulha são de fase martensítica e as regiões brancas são de austenita que falhou em se transformar durante o rápido resfriamento. 1220x. (Fotomicrografia cortesia de United States Steel Corporation).

Sendo uma fase de não-equilíbrio, martensita não aparece no diagrama de fase ferro-carboneto de ferro (Figura 9.20). A transformação austenita-à-martensita é, entretanto, representada no diagrama de transformação isotérmica. De vez que a transformação martensítica é sem difusão e instantânea, ela não está desenhada neste diagrama semelhantemente às reações perlítica e bainítica. O começo desta transformação está representado por uma linha horizontal designada *M* (início ou "start" em inglês) (Figura 10.14). Duas outras linhas horizontais e tracejadas, rotuladas como *M*(50%) e *M*(90%), indica porcentagens da transformação austenita-à-martensita. As temperaturas nas quais estas linhas estão localizadas variam com a composição da liga mas, não obstante, devem ser relativamente baixas porque difusão de carbono deve virtualmente inexistir. O caráter horizontal e linear destas linhas indica que a transformação martensítica é independente do tempo; ela é uma função apenas da temperatura até à qual a liga é temperada ou rapidamente resfriada. Uma transformação deste tipo é denominada uma **transformação atérmica**.

Figura 10.14 - O diagrama de transformação isotérmica completa para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide: A, austenita; B, bainita; M, martensita; P, perlita.

Considere-se uma liga de composição eutetóide que é muito rapidamente resfriada a partir de uma temperatura acima de 727°C (1341°F) para, digamos, 165°C (330°F). A partir do diagrama de transformação isotérmica (Figura 10.14) pode-se notar que 50% da austenita se transformará imediatamente à martensita; e durante o tempo em que a temperatura for mantida constante, não haverá nenhuma transformação adicional.

A presença de elementos de liga outros que não o carbono (por exemplo, Cr, Ni, Mo e V) pode causar significativas mudanças nas posições e forma das curvas nos diagramas de transformação isotérmica. Estas incluem (1) deslocamento do nariz da transformação austenita-à-perlita para maiores tempos (e também um nariz da fase proeutetóide, se tal existir), e (2) a formação de um separado nariz da bainita. Estas alterações podem ser observadas comparando-se Figuras 10.14 e 10.15, que são os diagramas de transformações isotérmicas para aços carbono e

aços liga, respectivamente.

Figura 10.15 - Diagrama de transformações isotérmicas para um aço ligado (tipo 4340): A, austenita; B, bainita; P, perlita; M, martensita. (Adaptado a partir de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p.181).

Aços nos quais o carbono é o principal elemento são denominados **aços carbono**, enquanto que **aços ligados** contêm apreciáveis concentrações de outros elementos, incluindo aqueles citados no parágrafo precedente. O Capítulo 12 diz mais sobre a classificação de propriedades de ligas ferrosas.

#### PROBLEMA EXEMPLO 10.1

Figura 10.16 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide e tratamentos térmicos isotérmicos (a), (b) e (c) no Problema Exemplo 10.1.

Figura 10.17 - Superposição do diagrama de transformação isotérmica com aquele de transformação sob resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide. (Adaptado a partir de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p.376).

#### 10.6 - DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÃO SOB CONTÍNUO RESFRIAMENTO

Tratamentos térmicos isotérmicos não são muito práticos para serem realizados porque uma liga deve ser rapidamente resfriada a partir de uma temperatura muito alta situada acima do ponto eutetóide até uma temperatura bastante elevada e aí mantida. A maioria dos tratamentos térmicos para aços envolvem resfriamento contínuo de uma amostra até à temperatura ambiente. Um diagrama de transformação isotérmica é válida apenas para condições de temperatura constante, que deve ser modificada para transformações que ocorrem à medida em que a temperatura é constantemente mudada. Para resfriamento contínuo, o tempo requerido para uma reação se iniciar e terminar é retardado. Assim as curvas isotérmicas são deslocadas para tempos maiores e temperaturas menores, como indicado na Figura 10.17 para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide. Um gráfico contendo tais curvas de reação de início e término modificados é denominado um **diagrama de transformação sob contínuo resfriamento** (*CCT em inglês*). Algum controle pode ser mantido sobre a taxa de mudança de temperatura dependendo do ambiente de resfriamento. Duas curvas de resfriamento correspondentes a taxas moderadamente rápida e lenta estão superpostas e rotuladas na Figura 10.18, de novo para um aço eutetóide. A transformação começa após um período de tempo correspondente à interseção da curva de resfriamento com a curva de início de reação e conclui-se ao cruzar a curva de término da transformação. Os produtos microestruturais para curvas de taxa de resfriamento moderadamente rápida e lenta na Figura 10.18 são perlitas fina e grossa, respectivamente.

Figura 10.18 - Curvas de resfriamento moderadamente rápida e lenta superpostas num diagrama de transformação sob resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono eutética.

Normalmente, bainita não se formará quando uma liga de composição eutetóide ou, para aquele assunto, qualquer aço carbono comum é continuamente resfriado até à temperatura ambiente. Isto é porque toda a austenita ter-se-á transformada à perlita quando a transformação à bainita tiver se tornada possível. Assim a região representativa da transformação austenita-perlita termina justo abaixo do nariz (Figura 10.18) como indicado pela curva *AB*. Para qualquer curva de resfriamento que passa através *AB* na Figura 10.18, a transformação cessa no ponto de interseção; com continuado resfriamento, a austenita não reagida começa a se transformar à martensita ao cruzar a linha *M(start, ou início)*.

Com relação à representação da transformação martensítica, as linhas *M(start, ou início)*, *M(50%)* e *M(90%)* ocorrem em idênticas temperaturas para ambos os diagramas de transformação isotérmica e de transformação sob resfriamento contínuo. Isto pode ser verificado para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide por comparação das Figuras 10.14 e 10.17.

Para resfriamento contínuo de um aço, existe uma taxa de resfriamento rápido crítico, que representa a mínima taxa de têmpera que produzirá uma estrutura totalmente martensítica. A taxa de resfriamento crítica, quando incluída no diagrama de transformação contínua justamente não estará no nariz onde a transformação perlítica começa, como ilustrado na Figura 10.19. Como a Figura mostra também, apenas martensita existirá para taxas de têmpera maior do que a crítica; em adição, existirá uma faixa de taxas ao longo da qual tanto a perlita quanto a martensita são produzidas. Finalmente, uma estrutura totalmente perlítica se desenvolve para menores taxas de resfriamento.

Figura 10.19 - Diagrama de transformação sob resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono eutetóide e superpostas curvas de resfriamento, demonstrando a dependência da microestrutura final em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento.

Carbono e outros elementos também deslocam os narizes da perlita (bem como da fase proeutetóide) e da bainita para tempos maiores, assim decrescendo a taxa crítica de resfriamento. De fato, uma das razões para a adição de elementos de liga em aços é facilitar a formação da martensita de maneira que estruturas totalmente martensíticas podem se desenvolver em seções relativamente espessas. A Figura 10.20 mostra o diagrama de transformação sob resfriamento contínuo para o mesmo aço cujo diagrama de transformação isotérmica está apresentado na Figura 10.15. A presença do nariz da bainita explica a possibilidade de formação de bainita para um tratamento térmico sob resfriamento contínuo. Várias curvas de resfriamento superpostas na Figura 10.20 indicam a taxa crítica de resfriamento e também como o comportamento de transformação e a microestrutura final são influenciados pela taxa de resfriamento.

Figura 10.20 - Diagrama de transformação sob resfriamento contínuo para um aço-liga (tipo 4340) e várias curvas de resfriamento superpostas demonstrando a dependência da microestrutura final

desta liga em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento. ( Adaptado a partir de H.E.McGannon, Editor, *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 9a. Edição, United States Steel Coporation, Pittsburg,1971, p.1096).

Suficientemente interessante, a taxa crítica de resfriamento é diminuída mesmo na presença de carbono. De fato, ligas ferro-carbono contendo menos do que cerca de 0,25%C não são normalmente tratadas termicamente para formar martensita porque as requeridas taxas de resfriamento são demasiado rápidas não são práticas. Outros elementos de liga que são particularmente efetivas para tornarem os aços tratáveis termicamente são cromo, níquel, molibdênio, manganês, silício e tungstênio; entretanto, estes elementos devem estar em solução sólida com a austenita por ocasião da têmpera.

Em resumo, diagramas de transformação isotérmica e sob resfriamento contínuo são, num sentido, diagramas de fase nos quais o parâmetro tempo é introduzido. Cada um é experimentalmente determinado para uma liga de especificada composição, as variáveis sendo temperatura e tempo. Estes diagramas permitem a previsão da microestrutura após algum período de tempo para tratamentos térmicos à temperatura constante e sob resfriamento contínuo, respectivamente,

## 10.7 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS FERRO-CARBONO

Nós vamos discutir o comportamento mecânico de ligas ferro-carbono tendo as microestruturas discutidas até agora, isto é, perlita fina e grossa, esferoidita, bainita e martensita. Para todas, exceto martensita, 2 fases estão presentes (isto é, ferrita e cementita); e desse modo uma oportunidade para explorar várias correlações entre propriedade mecânica-microestrutura que existe para estas ligas é fornecida.

### Perlita

Cementita é muito mais dura mas mais frágil do que a ferrita. Assim, o aumento a fração de  $\text{Fe}_3\text{C}$  num aço enquanto mantém-se outros elementos microestruturais constantes resultará num material mais duro e mais forte. Isto é demonstrado na Figura 10.21a, na qual as resistências à tração e ao escoamento bem como o número de dureza Brinell são graficados como uma função porcentagem de carbono em peso (ou equivalentemente como a porcentagem de  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) para aços que são compostos de perlita fina. Todos os 3 parâmetros crescem com o aumento da concentração de carbono. Porquanto a cementita é mais frágil, o aumento do seu teor resultará num decréscimo tanto da ductilidade quanto da tenacidade (ou energia de impacto). Estes efeitos são mostrados na Figura 10.21b para os mesmos aços perlíticos finos.

Figura 10.21 (a) Resistência ao escoamento, resistência à tração e dureza Brinell versus concentração de carbono para aços carbono comuns tendo microestruturas que consistem de perlita fina. (b) Dutilidade (%EL e %AR) e energia de impacto Izod versus concentração de carbono para

aços carbono comuns tendo microestruturas que consistem de perlita fina. (Dados tomados a partir de *Metals handbook: Heat Treatment*, Vol.4, 9a. edição, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, p.9).

A espessura da camada de cada uma das fases ferrita e cementita na microestrutura também influencia o comportamento mecânico do material. Perlita fina é mais dura e mais forte do que a perlita grossa, como demonstrado na Figura 10.22a, que grafica dureza versus o teor de carbono.

Figura 10.22. (a) Durezas Brinell e Rockwell como uma função da concentração de carbono para aços carbono comuns tendo microestruturas de perlita fina e grossa bem como de esferoidita. (b) Dutilidade (%AR) como uma função da concentração de carbono para aços carbono comuns tendo microestruturas de perlita fina e grossa bem como de esferoidita. (Dados tomados a partir de *Metals Handbook: Heat Treatment*, Vol.4, 9a. edição, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, pp.9 e 17.).

As razões para este comportamento se relaciona a fenômenos que ocorrem nos contornos de fases  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>C. Primeiro, existe um grande grau de aderência entre as duas fases através de um contorno. Portanto, a forte e rígida fase cementita severamente restringe a deformação da fase ferrita mais macia na região adjacente ao contorno; assim, pode -se dizer que a cementita reforça a ferrita. O grau deste reforço é substancialmente maior em perlita mais fina porque maior será a área de interface por unidade de volume de material. Em adição, contornos de fase servem como barreiras para o movimento de discordância de mais muito parecida como aquela dos contornos de grão (Seção 7.8). Para perlita fina existem mais contornos de grão que uma discordância deve passar durante deformação plástica. Assim maior reforço; e restrição ao movimento de discordância e perlita mais fina explica maiores dureza e resistência mecânica.

Perlita grossa é mais dútil do que a perlita fina, como ilustrado na Figura 10.22b, que grafica porcentagem de redução de área versus concentração de carbono para ambos os tipos de microestrutura. Este comportamento resulta a partir da maior restrição à deformação plástica da perlita fina.

## **Esferoidita**

Outros elementos da microestrutura se relacionam à forma e distribuição das fases. Neste sentido, a fase cementita têm distintamente diferentes formas e arranjos nas microestruturas da perlita e da esferoidita (Figura 10.7 e 10.11). Ligas contendo microestruturas perlíticas têm maior resistência mecânica e dureza do que aquelas contendo microestrutura de esferoidita. Isto é demonstrado na Figura 10.22a, que compara a dureza como uma função da porcentagem em peso de carbono para esferoidita com ambos outros tipos de estrutura perlítica. Este comportamento é de novo explicado em termos de reforço nos contornos de grão e impedimento ao movimento das discordâncias através dos contornos ferrita-cementita como discutido acima. Há menos área de contorno por unidade de volume em esferoidita e, conseqüentemente, a deformação plástica não é tão constrangida, o que dá origem a um material relativamente mais macio e mais fraco. De fato, de



todos os aços, aqueles que são os mais macios e os mais fracos têm uma microestrutura de esferoidita.

Como se poderia esperar, aços esferoidizados são extremamente dúteis, muito mais do que os aços perlíticos finos ou grossos (Figura 10.22b). Em adição, eles são notavelmente tenazes porque qualquer trinca pode encontrar apenas uma muito pequena fração de partículas de cementita frágil quando ela se propaga através da matriz de ferrita dútil.

## **Bainita**

Uma vez que aços bainíticos têm uma estrutura mais fina (isto é, menores partículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  na matriz de ferrita), eles são geralmente mais fortes e mais duros do que os aços perlíticos; ainda eles exibem uma desejável combinação de resistência e ductilidade.

## **Martensita**

Das várias microestruturas que podem ser produzidas para um dado aço, martensita é a mais dura e a mais forte e, em adição, a mais frágil; ela tem, de fato, desprezível ductilidade. Sua dureza é dependente do teor de carbono, até cerca de 0,6% em peso como demonstrado na Figura 10.23, que grafica a dureza da martensita e da perlita fina como uma função da porcentagem em peso de carbono. Em contraste aos aços perlíticos, não se pensa que a resistência mecânica e a dureza da martensita estejam relacionadas à microestrutura. Em vez disto, estas propriedades são atribuídas à efetividade dos átomos de carbono intersticiais em impedir (dificultar) o movimento de discordância (como um efeito de solução sólida, Seção 7.9) e a relativamente poucos sistemas de escorregamento (ao longo dos quais as discordâncias se movem) para a estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC, ou BCC em inglês).

Figura 10.23 - Dureza como uma função da concentração de carbono para aços carbono martensíticos e perlíticos finos. (Adaptado a partir de Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p.36).

A austenita é ligeiramente mais densa do que a martensita e, portanto, durante a transformação de fase no resfriamento, há um aumento líquido de volume. Consequentemente, peças relativamente grandes que são rapidamente temperadas podem ser trincar como um resultado de tensões internas; isto se torna um problema especialmente quando o teor de carbono é maior do que cerca de 0,5% em peso.

## **10.8 - MARTENSITA REVENIDA**

No estado como temperado, martensita, além de ser muito dura, é tão frágil que ela não pode ser usada para a maioria das aplicações; também, quaisquer tensões internas que possam ter sido introduzidas durante a têmpera tem um efeito enfriecedor. A ductilidade e tenacidade da martensita podem ser aumentadas e estas tensões internas aliviadas por um tratamento térmico conhecido como *revenimento*.

O revenimento é realizado por aquecimento de um aço martensítico até uma temperatura abaixo da temperatura eutetóide por um especificado período de tempo. Normalmente, revenimento é realizado em temperaturas entre 250 e 650°C (480 e 1200°F); tensões internas, entretanto, podem ser aliviadas em temperaturas tão baixas quanto 200°C (390°F). Este tratamento térmico de revenimento permite, por processos difusionais, a formação de **martensita revenida**, de acordo com a reação



onde a monofase TCC, que é supersaturada em carbono, transforma-se à martensita revenida, composta de fases estáveis ferrita e cementita, como indicado no diagrama de fase ferro-carboneto de ferro.

A microestrutura de martensita revenida consiste de extremamente pequenas e uniformemente dispersas partículas de cementita embutidas dentro de uma matriz contínua de ferrita. Isto é similar à microestrutura de esferoidita exceto pelo fato de que as partículas de cementita são muito menores. Uma micrografia eletrônica mostrando a microestrutura da martensita revenida numa ampliação muito grande está apresentada na Figura 10.24.

Figura 10.24 - Micrografia eletrônica de martensita revenida. O revenimento foi realizado a 594°C (1100°F). As partículas pequenas são de fase cementita; a fase matriz é de ferrita- $\alpha$ . 9300x. (Copyright 1971 por United States Steel Corporation).

Martensita revenida pode ser aproximadamente tão dura e tão forte quanto a martensita, mas com substancialmente aumentadas ductilidade e tenacidade. A dureza e a resistência mecânica podem ser explicadas pela grande área de contorno de fases entre ferrita e cementita por unidade de volume que existe para partículas de cementita muito finas e numerosas. De novo, a cementita dura reforça a matriz de ferrita ao longo dos contornos de grão e estes contornos de grão também agem como barreiras para o movimento de discordâncias durante a deformação plástica. A contínua fase ferrita é também muito dútil relativamente tenaz, o que explica a melhoria destas propriedades na martensita revenida.

O tamanho das partículas de cementita influencia as propriedades mecânicas da martensita revenida; o aumento do tamanho de partícula decresce a área do contorno de fase ferrita-cementita e, conseqüentemente, resulta num material mais macio e mais fraco que é ainda um mais tenaz e mais dútil. Além disso, o tratamento térmico de revenimento determina o tamanho das partículas de cementita. Variáveis de tratamento térmico são temperatura e tempo, e a maioria dos tratamentos são processos à temperatura constante. De vez que a difusão de carbono está envolvida na transformação martensita-martensita revenida, o aumento da temperatura acelerará a difusão, a taxa de crescimento das partículas de cementita e, subseqüentemente, a taxa de amolecimento. A dependência da resistência à tração e da ductilidade em relação à temperatura de revenimento para

um aço é mostrada na Figura 10.25. Antes do revenimento, o material foi temperado em óleo para produzir a estrutura martensítica; o tempo de revenimento em cada temperatura foi de 1 h. Este tipo de dados de revenimento é ordinariamente fornecido pelo fabricante do aço.

Figura 10.25 - Resistência à tração, resistência ao escoamento e ductilidade (%AR) versus temperatura de revenimento para um aço-liga (tipo 4340) temperado em óleo. (Adaptado a partir de figura fornecida por cortesia da Republic Steel Corporation).

A dependência da dureza em relação ao tempo a várias temperaturas é apresentada na Figura 10.26 para um aço de composição eutetóide temperado em água; a escala do tempo é logarítmica. Com o aumento do tempo a dureza decresce, o que corresponde ao crescimento e coalescimento das partículas da cementita. Em temperaturas que se aproximam da eutetóide [700°C (1300°F)] e após várias horas, a microestrutura ter-se-á tornado esferoidita (Figura 10.11), com grandes esferóides de cementita embutidos dentro de uma fase contínua de ferrita. Correspondentemente, uma martensita superrevenida é relativamente macia e dútil.

Figura 10.26 - Dureza versus tempo de revenimento para um aço carbono comum eutetóide (1080) temperado em água. (Adaptado a partir de Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p.233).

## **Fragilidade de Revenido**

O revenimento de alguns aços pode resultar numa redução da tenacidade quando medido por testes de impacto (Seção 8.6); isto é denominado *fragilidade de revenido*. O fenômeno ocorre quando o aço é revenido numa temperatura acima de cerca de 575°C (1070°F) seguido por resfriamento lento até à temperatura ambiente, ou quando o revenimento é realizado numa temperatura compreendida entre aproximadamente 375 e 575°C (700 e 1070°F). Tem-se verificado que aços que são susceptíveis à fragilidade de revenido contém apreciáveis concentrações dos elementos de liga manganês, níquel ou cromo e, em adição, um ou mais dos elementos antimônio, fósforo, arsênio e estanho como impurezas em relativamente baixas concentrações.

A presença destes elementos de liga e de impurezas desloca a transição dútil-à-frágil para temperaturas significativamente mais altas; a temperatura ambiente assim situa-se abaixo desta transição no regime frágil. Tem sido observado que a propagação de trinca destes materiais fragilizados é intergranular; isto é, o passo de fratura é ao longo dos contornos dos grãos da fase austenita precursora. Além disso, tem-se verificado que elementos de liga e elementos impurezas se segregam preferencialmente nestes contornos de grão.

A fragilidade de revenido pode ser evitada por (1) controle de composição; e/ou (2) revenimento acima de 575°C ou abaixo de 375°C, seguido por têmpera até à temperatura ambiente. Além disso, a tenacidade de aços que se tornaram fragilizados pode ser melhorada significativamente pelo aquecimento até cerca de 600°C (1100°F) e a seguir rápido resfriamento até abaixo de 300°C (570°F).

## 10.9 - REVISÃO DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE DE LIGAS FERRO-CARBONO

Neste capítulo foram discutidas várias diferentes microestruturas que podem ser produzidas em ligas ferro-carbono dependendo do tratamento térmico. A Figura 10.27 sumaria os passos de transformação que produzem estas várias microestruturas. Aqui, é suposto que perlita, bainita e martensita resultam de tratamentos com resfriamento contínuo; além disso, a formação de bainita é apenas possível para aços-liga (não aços carbono comuns) como delineado acima.

Figura 10.27 - Transformações possíveis envolvendo a decomposição da austenita. Setas cheias, transformações envolvendo difusão; setas tracejadas, transformação sem difusão.

### SUMÁRIO

Os temas deste capítulo foram transformações de fase em metais - modificações na estrutura de fase ou microestrutura - e como elas podem afetar as propriedades mecânicas. Algumas transformações envolvem fenômenos de difusão, que significam que seu progresso é dependente do tempo. Para estas, alguns dos conceitos cinéticos básicos foram explorados, inclusive a relação entre o grau de completamento da reação e tempo, a noção da taxa de transformação e como a taxa depende da temperatura.

Como um assunto prático, diagramas de fases são severamente restringido em relação às transformações de ligas multifásicas porque eles não fornecem nenhuma informação sobre as taxas de transformação. O elemento de tempo é incorporado tanto no diagrama de transformação isotérmica quanto no diagrama de transformação sob resfriamento contínuo; o progresso da transformação é uma função da temperatura e o tempo decorrido é expresso para uma liga específica para os tratamentos à temperatura constante e para resfriamento contínuo, respectivamente. Diagramas de ambos os tipos foram apresentados para aços e sua utilidade em relação à previsão dos produtos microestruturais foi discutida.

Vários microconstituintes são possíveis para aços, a formação dos mesmos depende da composição e do tratamento térmico. Estes microconstituintes incluem perlitas fina e grossa e bainita, que são compostos das fases ferrita e cementita e resultam a partir da decomposição da austenita via processos difusionais. Uma microestrutura esferoidita (também consistindo das fases ferrita e cementita) pode ser produzida quando uma amostra de aço composta de quaisquer das microestruturas precedentes é termicamente tratada numa temperatura justo abaixo da eutetóide. As características mecânicas dos aços perlíticos, bainíticos e esferoidíticos foram comparadas e também explicadas em termos de seus microconstituintes.

Martensita, ainda um outro produto de transformação em aços, resulta quando austenita é resfriada muito rapidamente. Ela é uma estrutura metaestável e monofásica que pode ser produzida em aços por uma transformação sem difusão e instantânea da austenita. O progresso da transformação é dependente mais da temperatura do que do tempo e pode ser representado tanto no diagrama de transformação isotérmica quanto no diagrama de transformação sob resfriamento

contínuo. Além disso, adição de elementos de liga retardam a taxa de formação da perlita e da bainita, deste modo tornando a transformação martensítica mais competitiva. Mecanicamente, martensita é extremamente dura; aplicabilidade, entretanto, é limitada pela sua fragilidade. Um tratamento térmico de revenimento aumenta a ductilidade às custas de resistência mecânica e dureza. Durante o revenimento, a martensita se transforma à martensita revenida, que consiste das fases de equilíbrio ferrita e cementita. Fragilização de alguns aços resulta quando específicos elementos de adição ou de impurezas estiverem presentes e mediante revenimento dentro de uma definida faixa de temperatura.

## **TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES**

aço-liga	perlita fina	aço carbono comum
transformação atérmica	superresfriamento	superaquecimento
diagrama de transformação isotérmica	bainita	esferoidita
transformação de fase	perlita grossa	cinética
transformação termicamente ativada	martensita	martensita revenida
taxa de transformação	nucleação	
diagrama de transformação sob resfriamento contínuo		

## 11. PROCESSAMENTO TÉRMICO DE LIGAS METÁLICAS

### 11.1 - INTRODUÇÃO

Os capítulos anteriores discutiram um número de fenômenos que ocorrem em metais e ligas a elevadas temperaturas, por exemplo, recristalização e a decomposição da austenita. Estes são efetivos na alteração das características mecânicas quando apropriados tratamentos térmicos ou processos térmicos são empregados. De fato, o uso de tratamentos térmicos em ligas comerciais é uma prática excessivamente comum. Portanto, nós consideramos os detalhes de alguns processos, incluindo procedimentos de recozimento, os tratamentos térmicos de aços e o endurecimento por precipitação.

### PROCESSOS DE RECOZIMENTO

O termo **recozimento** refere-se a um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura elevada por um período de tempo longo e a seguir é lentamente resfriado. Ordinariamente, o recozimento é realizado para: (1) alivia tensões; (2) aumenta a maciez, ductilidade e tenacidade; e/ou (3) produz uma microestrutura específica. Uma variedade de tratamentos térmicos de recozimento são possíveis; eles são caracterizados pelas mudanças que são induzidas, que muitas vezes são microestruturais e são responsáveis para a alteração das propriedades mecânicas.

Qualquer processo de recozimento consiste de 3 estágios: (1) aquecimento até à desejada temperatura, (2) manutenção ou "encharcamento" à temperatura, e (3) resfriamento, usualmente até à temperatura ambiente. Tempo é um parâmetro importante nestes procedimentos. Durante o aquecimento e resfriamento, existem gradientes de temperatura entre as porções do lado de fora e o lado de dentro da peça; suas magnitudes dependem do tamanho e da geometria da peça. Se a taxa de mudança da temperatura é demasiado grande, podem ser induzidos gradientes de temperatura e tensões internas que podem conduzir ao empeno ou mesmo trincamento. Também, o tempo real de recozimento deve ser longo suficiente para permitir quaisquer necessárias reações de transformação. A temperatura de recozimento é também uma consideração importante; recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura, de vez que processos difusionais estão normalmente envolvidos.

### 11.2 - PROCESSO DE RECOZIMENTO

O **processo de recozimento** é um tratamento térmico que é usado para eliminar os efeitos do trabalho a frio, isto é, para amolecer e aumentar a ductilidade de um metal anteriormente endurecido por deformação. Ele é comumente utilizado durante os procedimentos de fabricação que requerem extensiva deformação plástica, a fim de permitir uma continuação da deformação sem fratura ou excessivo consumo de energia. A ocorrência de processos de recuperação e

recristalização é permitida. Ordinariamente é desejada uma microestrutura de grãos finos e, portanto, o tratamento térmico é terminado antes que ocorra um apreciável crescimento de grão. A oxidação superficial ou a formação de carepa pode ser evitada ou minimizada mediante o recozimento em temperatura relativamente baixa (mas acima da temperatura de recristalização), ou numa atmosfera não-oxidante.

### 11.3 - ALÍVIO DE TENSÃO

Tensões residuais internas podem desenvolver-se nas peças de metal em resposta ao seguinte: (1) processos de deformação plástica tais como usinagem e lixamento; (2) resfriamento não-uniforme de uma peça que foi processada ou fabricada numa temperatura elevada, tal como uma solda ou uma fundição; e (3) uma transformação de fase que é induzida pelo resfriamento onde as fases matriz e produto têm diferentes densidades. Distorção e empenamento podem resultar se as tensões residuais não forem removidas. Êles podem ser eliminados por um tratamento térmico de recozimento para **alívio de tensão** no qual a peça é aquecida até à recomendada temperatura, mantida ali durante um tempo longo suficiente para atingir uma temperatura uniforme e, finalmente, resfriada até à temperatura ambiente em ar. A temperatura de recozimento é ordinariamente uma temperatura relativamente baixa de tal maneira que os efeitos resultantes do trabalho a frio e de outros tratamentos não são afetados.

### 11.4 - RECOZIMENTO DE LIGAS FERROSAS

Vários diferentes procedimentos de recozimento são empregados para melhorar as propriedades de ligas de aço. Entretanto, antes que os mesmos sejam discutidos, algum comentário relativo à denominação de limites (contornos) de fase é necessário. A Figura 11.1 mostra a porção do diagrama de fase ferro-carboneto de ferro na vizinhança do ponto eutetóide. A linha horizontal na temperatura eutetóide, convencionalmente denominada  $A_1$ , é chamada a **temperatura crítica inferior**, abaixo da qual, nas condições de equilíbrio, toda a austenita ter-se-á transformado às fases ferrita e cementita. Os limites de fase denotados como  $A_3$  e  $A_{cm}$  representam as linhas de **temperatura crítica superior**, para aços hipoeutetóide e hipereutetóide, respectivamente. Para temperaturas e composições acima destes limites, apenas a fase austenita predominará. Conforme explicado na Seção 9.15, outros elementos de liga deslocarão o ponto eutetóide e as posições destas linhas de limite de fase.

Figura 11.1 - O diagrama de fase ferro-carboneto de ferro na vizinhança do ponto eutetóide, indicando faixas de temperatura de tratamento térmico para aços carbono comuns. (Adaptado a partir de *Metals Handbook*, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1948, p.661).

### Normalização

Aços que foram plasticamente deformados por, por exemplo, uma operação de laminação, consistem de grãos de perlita (e, muito provavelmente, uma fase proeutetóide), que

estão com forma irregular e relativamente grandes, mas variando substancialmente em tamanho. Um tratamento de recozimento chamado **normalização** é usado para refinar os grãos (isto é, para decrescer o tamanho médio de grão) e produzir uma mais uniforme e desejável distribuição de tamanho; aços perlíticos finamente granulados são mais fortes do que aqueles de granulação grosseira. Normalização é realizada por aquecimento até aproximadamente 55 a 85°C (100 a 150°F) acima da temperatura crítica, que é, naturalmente, dependente da composição, como indicada na Figura 11.1. Após suficiente tempo ter sido permitido para a liga completar a sua transformação à austenita - um procedimento denominado **austenitização** - o tratamento é encerrado por resfriamento ao ar. Uma curva de resfriamento para normalização está superposta no diagrama de transformação sob resfriamento contínuo (Figura 10.18).

### Recozimento Completo

Um tratamento térmico conhecido como **recozimento completo** é às vezes utilizado em aços de baixo e de médio teor de carbono que serão usinados ou experimentarão deformação plástica durante uma operação de conformação. A liga é austenitizada por aquecimento até 15 a 40°C (30 a 70°F) acima das linhas  $A_3$  ou  $A_1$  como indicado na Figura 11.1 até que o equilíbrio seja atingido. A liga é então resfriada no forno; isto é, o forno de tratamento térmico é desligado e tanto o forno quanto o aço resfriam até à temperatura ambiente numa mesma taxa, que leva várias horas. O produto microestrutural deste recozimento é perlita grossa (em adição a qualquer fase proeutetóide) que é relativamente macia e dútil. O procedimento de resfriamento no recozimento completo (também mostrado na Figura 10.18) é economizador de tempo; todavia resulta uma microestrutura tendo grãos pequenos e uma estrutura de grão uniforme.

### Esferoidização

Aços de médio e alto carbono tendo uma microestrutura que contém mesmo perlita grossa podem ser demasiado duros para serem convenientemente usinados ou plasticamente deformados. Estes aços, e de fato qualquer aço, pode ser tratado termicamente ou recozido para desenvolver a estrutura esferoidita como descrito na Seção 10.5. Aços esferoidizados têm uma máxima maciez e ductilidade e são facilmente usinados ou deformados. O tratamento térmico de **esferoidização** consiste de aquecimento da liga até uma temperatura justo abaixo do ponto eutetóide [linha  $A_1$  na Figura 11.1, ou ao redor de 700°C (1300°F)] na região  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  do diagrama de fases. Se a microestrutura precursora contiver perlita, tempos de esferoidização ordinariamente situar-se-ão entre 15 e 25 horas. Durante este recozimento existe um coalescimento da  $\text{Fe}_3\text{C}$  para formar as partículas esferóides (vide página 301, do livro original do Callister, edição 1991).

São ainda possíveis outros tratamentos de recozimento. Por exemplo, vidros são recozidos, como delineados na Seção 14.4, para remover tensões internas residuais que tornam o material excessivamente fraco. Em adição, alterações microestruturais e acompanhantes modificações de propriedades mecânicas de ferros fundidos, como discutido na Seção 12.6, resultam a partir do que são num sentido tratamentos de recozimento.

## TRATAMENTOS TÉRMICOS DE AÇOS



Procedimentos convencionais de tratamento térmico para produção de aços martensíticos ordinariamente envolvem resfriamento contínuo e rápido de uma amostra austenitizada em algum meio de têmpera, tal como água, óleo ou ar. As propriedades ótimas de um aço que tiver sido temperado e a seguir revenido podem ser obtidas somente se, durante o tratamento térmico de têmpera, a amostra tiver sido convertida até um alto conteúdo de martensita; a formação de qualquer perlita e/ou bainita resultará numa combinação outra que não a ótima de características mecânicas. Durante o tratamento de têmpera, é impossível resfriar a amostra numa taxa uniforme em toda a sua extensão - a superfície resfriar-se-á sempre mais rapidamente do que as regiões do interior. Portanto, a austenita transformar-se-á ao longo de uma faixa de temperaturas, fornecendo uma possível variação de microestrutura e de propriedades com a posição dentro de uma amostra.

O bem sucedido tratamento térmico de aços para produzir uma microestrutura predominantemente martensítica através de toda a seção reta depende principalmente de 3 fatores: (1) a composição da liga, (2) o tipo e caráter do meio de têmpera, e (3) o tamanho e forma da amostra. A influência de cada um destes fatores é agora considerada.

## 11.5 - TEMPERABILIDADE

A influência da composição da liga sobre a capacidade de um aço para se transformar à martensita através de um particular tratamento de têmpera está relacionada a um parâmetro denominado **temperabilidade**. Para todo diferente aço existe uma correlação específica entre as propriedades mecânicas e a taxa de resfriamento. "Temperabilidade" é um termo que é usado para descrever a capacidade de uma liga para ser temperada pela formação de martensita como um resultado de um dado tratamento térmico. Temperabilidade não é "dureza"; em vez disso, medições de dureza são utilizadas para determinar a extensão de uma transformação martensítica no interior de uma amostra. Um aço que tem uma alta temperabilidade é um que se endurece, ou forma martensita, não somente na superfície mas num grande grau através de todo o interior; em outras palavras, temperabilidade é uma medida da profundidade até onde uma liga específica pode ser endurecida.

### O Teste Jominy de Têmpera da Extremidade

Um procedimento padrão que é largamente empregado para determinar temperabilidade é o **Teste Jominy de têmpera da extremidade**. Com este procedimento, exceto para composição da liga, todos os fatores que podem influenciar a profundidade até onde uma peça se endurece (isto é, tamanho e forma da amostra e tratamento de têmpera) são mantidos constantes. Uma amostra cilíndrica de 1 polegada (25,4mm) de diâmetro e 4 pés (100mm) de comprimento é austenitizada numa temperatura prescrita durante um tempo prescrito. Após a remoção a partir do forno, ela é rapidamente montada numa armação fixadora como esquematizada na Figura 11.2a. A extremidade interior é temperada por um jato de água de especificadas vazão (taxa de escoamento) e temperatura. Assim, a taxa de resfriamento é um máximo na extremidade temperada e decresce com a posição a partir deste ponto ao longo do comprimento da amostra. Após a peça ter-se resfriado até à temperatura ambiente, uma estreita superfície plana de cerca de 0,015 polegadas (0,4mm) de profundidade a partir da circunferência original é criada por lixamento ao longo do comprimento da amostra e medições de dureza Rockwell são feitas nas primeiras 2 polegadas (50

mm) ao longo do referido plano (Figura 11.2b); para a primeira 0,5 polegada, as leituras de dureza são tomadas a intervalos de 1/16 de polegada (1,6mm), e para as remanescentes 1,5 polegadas, a cada 1/8 de polegada (3,2mm). Uma curva de temperabilidade é produzida quando a dureza for graficada como uma função da posição a partir da extremidade temperada.

Figura 11.2 - Diagrama esquemático da amostra para Teste Jominy de Têmpera da Extremidade (a) montada durante o processo de têmpera e (b) após ter sido submetido ao teste de dureza a partir da extremidade temperada ao longo da superfície aplainada. (Adaptada a partir de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*. Copyright 1978 por McGraw-Hill Book Company, New York).

## Curvas de Temperabilidade

Uma típica curva de temperabilidade está representada na Figura 11.3. A extremidade temperada é resfriada muito rapidamente e exibe a dureza máxima; 100% de martensita é o produto nesta posição para muitos e muitos aços. A taxa de resfriamento decresce com a distância a partir da extremidade temperada, e a dureza também decresce, como indicado na figura. Com a diminuição da taxa de resfriamento mais tempo é dado para a difusão do carbono e a formação de uma maior proporção de perlita mais macia, que pode ser misturada com a martensita e a bainita.

Figura 11.3 - Gráfico típico de temperabilidade de dureza Rockwell C como uma função da distância a partir da extremidade temperada.

Temperabilidade é uma medida qualitativa da taxa na qual a dureza cai com a distância a partir da extremidade temperada. Um aço que é altamente temperável reterá grandes valores de dureza até distâncias relativamente longas; um aço pouco temperável não fará isso. Também, cada aço tem sua própria curva de temperabilidade.

Às vezes, é conveniente relacionar dureza à taxa de resfriamento em vez de relacioná-la à posição a partir da extremidade temperada de uma amostra padrão Jominy. Taxa de resfriamento [tomada a 700°C (1300°F)] é ordinariamente mostrada no eixo horizontal superior de um diagrama de temperabilidade; esta escala está incluída com os gráficos de temperabilidade apresentados aqui. Esta correlação entre posição e taxa de resfriamento é a mesma para aços carbono e muitos aços liga porque a taxa de transferência de calor é aproximadamente independente da composição. De passagem, taxa de resfriamento ou posição a partir da extremidade temperada está especificada em termos de distância Jominy, uma unidade de distância Jominy sendo 1/16 de polegada (1,6mm).

Pode-se traçar uma correlação entre posição ao longo da amostra Jominy e transformações sob resfriamento contínuo. Por exemplo, Figura 11.4 é um diagrama de transformação contínua para uma liga eutetóide ferro-carbono sobre o qual se encontram superpostas as curvas de resfriamento em 4 diferentes posições, e correspondentes microestruturas que resultam para cada. A curva de temperabilidade para esta liga está também incluída.

Figura 11.4 - Correlação da temperabilidade e a informação de resfriamento contínuo para uma liga

ferro-carbono de composição eutetóide. (Adaptada a partir de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling*.

As curvas de temperabilidade para 5 diferentes aços todos tendo 0,40%C em peso, ainda diferentes quantidade de outros elementos de liga, são mostrada na Figura 11.5. Uma amostra é de aço carbono comum (1040); as outras 4 são de aços-liga (4140, 4340, 5140 e 8640). As composições dos 4 aços-liga estão incluídos na figura. O significado dos números de designação da liga (por exemplo, 1040) é explicado no Capítulo 12. Vários detalhes na figura são dignos de nota. Primeiro, todas as 5 ligas têm durezas idênticas na extremidade temperada (57 HRC); dureza é uma função apenas do teor de carbono, que é o mesmo para todas estas ligas.

Figura 11.5 - Curvas de temperabilidade para 5 diferentes aços, cada qual contendo 0,4% de C em peso. As composições aproximadas de ligas (% em peso) são as seguintes: 4340 - 1,85%Ni, 0,80%Cr e 0,25%Mo; 4140 - 1,0%Cr, e 0,20%Mo; 8640 - 0,55%Ni, 0,50%Cr e 0,20%Mo; 5140 - 0,85%Cr; 1040 é um aço não-ligado. (Adaptado a partir de uma figura cortesia fornecida pela Republic Steel Corporation).

Provavelmente o fato mais significativo destas curvas é a forma, que se relaciona à temperabilidade. A temperabilidade do aço carbono comum 1040 é baixa porque a dureza decresce rapidamente (até cerca de 30 HRC) após uma distância Jominy relativamente pequena (1/4 polegada ou 6,4mm). À guisa de contraste, os decréscimo de dureza para os outros 4 aços-liga são distintamente mais graduais. Por exemplo, numa distância Jominy de 2 polegadas (50mm), as durezas dos aços-liga 4340 e 8640 são aproximadamente 50 e 32 HRC, respectivamente; assim, destas 2 ligas, a 4340 é mais temperável. Uma amostra de aço carbono 1040 temperada em água endurecer-se-ia até uma pequena profundidade abaixo da superfície, enquanto que para os outros 4 aços-liga a alta dureza de têmpera persistiria até uma profundidade muito maior.

Os perfis de dureza na Figura 11.5 são indicativos da influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura. Na extremidade temperada, onde a taxa de têmpera é aproximadamente 600°C/s (1100°F/s), 100% de martensita está presente em todas as 5 ligas. Para taxas de resfriamento menores do que cerca de 70°C/s (125°F/s) ou distâncias Jominy maiores do que cerca de 1/4 polegada (6,4mm), a microestrutura do aço 1040 é predominantemente perlítica, com alguma ferrita proeutetóide. Entretanto, as microestruturas dos 4 aços-liga consistem principalmente de uma mistura de martensita e bainita; o teor de bainita aumenta com o decréscimo da taxa de resfriamento.

Esta disparidade no comportamento de temperabilidade para as 5 ligas na Figura 11.5 é explicada pela presença de níquel, cromo e molibdênio nos aços-liga. Estes elementos de liga retardam as reações austenita-à-perlita e/ou austenita-à-bainita, como explicado acima; isto permite que se forme mais martensita para uma particular taxa de resfriamento, fornecendo uma maior dureza. O eixo do lado direito da Figura 11.5 mostra a fração aproximada de martensita que está presente em várias durezas para estas ligas.

As curvas de temperabilidade também dependem do teor de carbono. Este efeito está demonstrado na Figura 11.6 para uma série de aços-liga nos quais apenas a concentração de

carbono é variada. A dureza e a posição Jominy crescem com o aumento da concentração de carbono.

Figura 11.6 - Curvas de temperabilidade para 4 séries de ligas 8600 de indicados teores de carbono. (Adaptado a partir de figura cortesia fornecida pela Republic Steel Corporation).

Também, durante a produção industrial de aço, existe sempre uma ligeira e inevitável variação em composição e tamanho médio de grão de uma batelada para uma outra. Isto resulta em alguma dispersão nos medidos dados de temperabilidade, que frequentemente são graficados como uma banda representando os valores máximo e mínimo que poderia ser esperados para uma particular liga. Uma tal banda de temperabilidade é graficada na Figura 11.7 para um aço 8640. Um H seguindo a especificação da designação para uma liga (por exemplo, 8640H) indica que a composição e características da liga são tais que sua curva de temperabilidade cairá dentro de uma especificada banda (faixa).

Figura 11.7 - A banda de temperabilidade para um aço 8640 indicando os limites máximo e mínimo. (Adaptado a partir da figura cortesia fornecida pela Republic Steel Corporation).

## 11.6 - INFLUÊNCIA DO MEIO DE TÊMPERA, DO TAMANHO DE AMOSTRA E DA GEOMETRIA DA AMOSTRA

O tratamento precedente 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 extração de energia calorífica, que é uma função da característica do meio de têmpera em contato com a superfície da amostra, bem como do tamanho e geometria da amostra.

A "severidade da têmpera" é um termo às vezes usado para indicar a taxa de resfriamento: quanto mais rápido o resfriamento, tanto mais severa será a têmpera. Dos 3 mais comuns meios de têmpera - água, óleo e ar - água produz a têmpera mais severa, seguida pelo óleo, que é mais efetivo do que o ar. O grau de agitação de cada meio também influencia a taxa de remoção de calor. O aumento da velocidade do meio de têmpera através da superfície da amostra melhora a efetividade da têmpera. As têmperas em óleo são adequadas para o tratamento térmico de muitos aços. De fato, para aços de maior teor de carbono, uma têmpera em água é demasiado severa porque podem produzir trincamento e empenamento. Resfriamento ao ar de aços-carbono austenitizados ordinariamente produz uma estrutura quase que totalmente perlítica.

Durante a têmpera de uma amostra de aço, energia calorífica deve ser transportada para a superfície antes que ela possa ser dissipada no meio de têmpera. Como uma consequência, a taxa de resfriamento dentro e através do interior de uma estrutura de aço varia com a posição e depende da geometria e tamanho. Figuras 11.8a e 11.8b mostram a taxa de têmpera [ a 700°C (1300°F)] como uma função do diâmetro para barras cilíndricas em 4 posições radiais (superfície, a 3/4 do raio, a meio-raio e no centro). A têmpera é em água medianamente agitada (Figura 11.8a) e óleo (Figura 11.8b); a taxa de resfriamento é também expressa como distância Jominy equivalente, de

vez que estes dados são às vezes usados em conjunção com curvas de temperabilidade. Diagramas similares àsquelas da Figura 11.8 têm também sido geradas para geometria outras que cilíndricas (por exemplo, placas planas).

Figura 11.8 Taxa de resfriamento como uma função de diâmetro, ( em 4 posições: na superfície, a 3/4 do raio, a meio raio (1/2 R) e centro) para barras cilíndricas temperadas em medianamente agitados meios: (a) água e (b) óleo. Posições Jominy equivalentes estão incluídas ao longo do eixo basal. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Properties and Selection, Irons and Steels*, Vol.1, 9a.Edição, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p.492).

Uma utilidade de tais diagramas é na previsão de dureza transversal ao longo da seção reta de uma amostra. Por exemplo, Figura 11.9a compara as distribuições de dureza radial de amostras cilíndricas de aços-carbono(1040) e de aços-liga (4140); ambos têm um diâmetro de 2 polegadas (50mm) e foram temperadas em água. A diferença em temperabilidade é evidente a partir destes 2 perfis. O diâmetro da amostra também influencia a distribuição de dureza, como demonstrado na Figura 11.9b, que gráfica os perfis de dureza para cilindros de aço 4140 de 2 e 4 polegadas (50 e 100 mm) de diâmetro. O Exemplo 11.1 ilustra como estes perfis de dureza são determinados.

Figura 11.9. Perfis radiais de dureza para (a) amostras cilíndricas de 2 polegadas (50 mm) de diâmetro de aços 1040 e 4140 em água medianamente agitada, e (b) amostras cilíndricas de 2 e 4 polegadas (50 e 100 mm) de diâmetro de aço 4140 temperadas em água medianamente agitada.

Até onde a forma da amostra estiver concerne, de vez que a energia calorífica é dissipada ao meio de têmpera na superfície da amostra, a taxa de resfriamento para um particular meio de tratamento de têmpera depende da razão entre a área da superfície e a massa da amostra. Quanto maior for esta razão, tanto maior será a taxa de resfriamento e, conseqüentemente, tanto mais profundo o seu efeito. Formas irregulares com arestas e cantos têm maiores razões superfície-para-massa do que formas regulares e arredondadas (por exemplo, esferas e cilindros) e são assim mais susceptíveis a endurecimento por têmpera.

Existe uma multiplicidade de aços que são susceptíveis a um tratamento térmico martensítico e um dos mais importantes critérios no processo de seleção é a temperabilidade. Curvas de temperabilidade, quando utilizadas em conjunção com gráficos tais como aqueles da Figura 11.8 para vários meios de têmpera, podem ser usados para determinar se um particular aço é adequado para uma particular aplicação. Ou, de maneira oposta, pode-se determinar se um procedimento de têmpera é apropriado para uma liga. Para partes que estão envolvidas em aplicações de relativamente altas tensões, um mínimo de 80% de martensita deve ser produzido através de todo o interior como uma conseqüência do procedimento de têmpera. Apenas um mínimo de 50% é requerido para partes moderadamente tensionadas.

#### EXEMPLO 11.1

Figura 11.10 Use de dados de temperabilidade na geração de perfis de dureza. (a) A taxa de resfriamento em água no centro de uma amostra de 2 polegadas (50mm) de diâmetro é determinada. (b) A taxa de resfriamento é convertida à uma dureza HRC para um aço 1040. (c) A dureza Rockwell é graficada no perfil radial de dureza.

## ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

A resistência mecânica e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de partículas extremamente pequenas uniformemente dispersas de uma segunda fase dentro da matriz da fase original; isto deve ser realizado por apropriados tratamento térmicos. O processo é chamado **endurecimento por precipitação** porque as pequenas partículas de uma nova fase são denominadas "precipitados". "Endurecimento por envelhecimento" é também usado para designar este procedimento porque a resistência mecânica se desenvolve com o tempo, ou à medida em que a liga se envelhece. Exemplos de ligas que são endurecidas por tratamentos de precipitação incluem alumínio-cobre, alumínio-silício, cobre-berílio, cobre-estanho, e magnésio-alumínio; algumas ligas ferrosas são também endurecíveis por precipitação.

Endurecimento por precipitação e tratamento de aço para formar martensita revenida são fenômenos totalmente diferentes, mesmo embora os procedimentos de tratamento térmico sejam similares; portanto, os processos não deveriam ser confundidos. A diferença principal reside nos mecanismos pelos quais endurecimento e fortalecimento são encontrados. Isto deveria ficar claro ao se explicar o endurecimento por precipitação.

### 11.7 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Porquanto o endurecimento por precipitação resulta do desenvolvimento de partículas de uma nova fase, uma explicação do procedimento de tratamento térmico é facilitada pelo uso de um diagrama de fase. Mesmo embora, na prática, muitas ligas endurecíveis por precipitação contenham 2 ou mais elementos de liga, a discussão é simplificada por referência a um sistema binário. O diagrama de fase deve ser da forma mostrada pelo sistema hipotético A-B da Figura 11.11.

Figura 11.11 - Diagrama de fase hipotético para uma liga endurecível por precipitação de composição  $C_o$ .

Duas características requeridas devem ser mostradas pelos diagramas de fases de sistemas de ligas para endurecimento por precipitação: um apreciável máximo de solubilidade de um componente no outro, da ordem de vários porcentos; e um limite de solubilidade que decresça rapidamente em concentração do componente principal com a queda da temperatura. Ambas estas condições devem estar satisfeitas por este diagrama de fase hipotético (Figura 11.11). A solubilidade máxima corresponde ao ponto de composição  $M$ . Em adição, o contorno de limite de

solubilidade entre os campos das fases  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  decresce a partir desta concentração máxima até um valor muito baixo de teor de B em A no ponto  $N$ . Além disso, a composição da liga endurecível por precipitação deve ser menor do que a solubilidade máxima. Estas condições são necessárias mas não suficiente para que o endurecimento por precipitação ocorra num sistema de liga. Um requisito adicional é discutido abaixo.

### Tratamento Térmico de Solubilização

O endurecimento por precipitação é realizado por 2 diferentes tratamentos térmicos. O primeiro é um **tratamento térmico de solubilização** no qual todos os átomos solutos são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica. Considere-se uma liga de composição  $C_o$  na Figura 11.11. O tratamento consiste de aquecimento da liga até uma temperatura dentro do campo da fase  $\alpha$  - digamos  $T_o$  - e esperando até que toda a fase  $\beta$  que estivesse presente seja completamente dissolvida. Neste ponto, a liga consiste somente de uma fase  $\alpha$  de composição  $C_o$ . Este procedimento é seguido por um resfriamento rápido ou têmpera até à Temperatura  $T_I$ , que para muitas ligas é a temperatura ambiente, numa extensão tal que qualquer difusão e a acompanhante formação de qualquer fase  $\beta$  seja evitada. Assim, existe uma situação de não-equilíbrio na qual somente a fase  $\alpha$  solução sólida supersaturada com átomos B está presente à temperatura  $T_I$ ; neste estado a liga é relativamente macia e fraca. Além disso, para muitas ligas taxas de difusão à temperatura  $T_I$  são extremamente baixas, de tal maneira que a monofase  $\alpha$  é retida nesta temperatura por relativamente longos períodos de tempo.

### Tratamento Térmico de Precipitação

Para o segundo tratamento ou **tratamento térmico de precipitação**, a solução sólida supersaturada  $\alpha$  é ordinariamente aquecida até uma temperatura intermediária  $T_2$  (Figura 11.11) dentro da região bifásica  $\alpha + \beta$ , temperatura na qual as taxas de difusão se tornam apreciáveis. A fase precipitado  $\beta$  começa a se formar como partículas finamente dispersas de composição  $C_b$ , cujo processo é às vezes denominado "envelhecimento". Após apropriado tempo de envelhecimento à temperatura  $T_2$ , a liga é resfriada até à temperatura ambiente; normalmente, esta taxa de resfriamento não é uma importante consideração. Tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o tratamento térmico de precipitação estão representados no gráfico temperatura-versus-tempo, Figura 11.12. O caráter destas partículas  $\beta$  e, subsequentemente, a resistência mecânica e a dureza da liga, depende tanto da temperatura de precipitação  $T_2$  quanto do tempo de envelhecimento nesta temperatura. Para algumas ligas, envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de extensos períodos de tempo.

Figura 11.12 Gráfico esquemático temperatura-versus-tempo mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o tratamento térmico de precipitação para endurecimento por precipitação.

A dependência do crescimento das partículas de precipitado  $\beta$  em relação ao tempo e à temperatura sob condições de tratamento térmico isotérmico pode ser representada por curvas em

forma  $C$  semelhantes àsquelas da Figura 10.10 para a transformação eutetóide de aços. Entretanto, é mais útil e conveniente apresentar os dados como resistência à tração ou limite de escoamento à temperatura ambiente como uma função do logaritmo do tempo de envelhecimento, à temperatura constante  $T_2$ . O comportamento para uma típica liga endurecível por precipitação está representado na Figura 11.13. Com o aumento do tempo, a resistência mecânica cresce, atinge um máximo e, finalmente, decresce. Esta redução na resistência mecânica e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo é conhecida como **superenvelhecimento**. A influência da temperatura é incorporada pela superposição, num único gráfico, de curvas de uma variedade de temperaturas.

Figura 11.13 Diagrama esquemático mostrando resistência à tração e dureza como uma função do logaritmo do tempo de envelhecimento à temperatura constante durante o tratamento térmico de precipitação.

## 11.8 - MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

O endurecimento por precipitação é comumente empregado com ligas de alumínio de alta resistência mecânica. Embora um grande número destas ligas tenha diferentes proporções e combinações de elementos de liga, o mecanismo de endurecimento talvez tenha sido estudado muito e muito extensivamente para ligas alumínio-cobre. A Figura 11.14 apresenta a porção rica em alumínio do diagrama de fase da liga alumínio-cobre. A fase  $\alpha$  é uma solução sólida substitucional de cobre em alumínio, enquanto que o composto intermediário  $\text{CuAl}_2$  é designado a fase  $\theta$ . Para uma liga alumínio-cobre de, digamos, composição igual a 96% de Al - 4% de Cu, em peso, no desenvolvimento desta fase  $\theta$  de equilíbrio durante o tratamento térmico de precipitação, várias fases de transição são primeiras formadas numa sequência específica. As propriedades mecânicas são influenciadas pelo caráter das partículas destas fases de transição. Durante o estágio inicial de endurecimento (em pequenos tempos, Figura 11.13), os átomos de cobre formam cachos entre si em muito pequenos e finos discos que são apenas 1 ou 2 átomos em espessura e aproximadamente 25 átomos em diâmetro; estes formam-se em posições incontáveis dentro da fase  $\alpha$ . Os cachos, às vezes chamados zonas, são tão pequenos que eles realmente não são considerados como partículas de precipitado distintas. Entretanto, com tempo e a subsequente difusão dos átomos de cobre, zonas se tornam partículas à medida em que elas crescem em tamanho. Estas partículas de precipitado a seguir passam através de 2 fases de transição (denotadas como  $\theta''$  e  $\theta'$ ), antes da formação da fase de equilíbrio  $\theta$  (Figura 11.15c). Partículas de fase de transição para uma liga de alumínio 7150 endurecida por precipitação estão mostradas na micrografia eletrônica da página 338 (do Livro Original do Callister, Edição 1991).

Figura 11.14 O lado rico em alumínio do diagrama de fases alumínio-cobre. (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8a. Edição, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973,p.259).

Figura 11.15 Esboço esquemático de vários estágios na formação da fase precipitado de equilíbrio ( $\theta$ ). (a) Solução sólida  $\alpha$  supersaturada. (b) Uma fase precipitado de transição,  $\theta''$ , (c) A fase de



equilíbrio  $\theta$ , dentro da fase matriz. Tamanhos de partícula de fases reais são muitos maiores do que aqueles mostrados aqui.

Os efeitos de fortalecimento e endurecimento mostrados na Figura 11.13 resultam das inúmeras partículas destas fases de transição e metaestáveis. Como notado na figura, a resistência mecânica máxima coincide com a formação da fase  $\theta'$ , que pode ser preservada no resfriamento da liga até à temperatura ambiente. Superenvelhecimento resulta do contínuo crescimento de partícula e o desenvolvimento de fases  $\theta'$  e  $\theta$ .

O processo de fortalecimento é acelerado à medida em que a temperatura é elevada. Isto é demonstrado na Figura 11.16a, um gráfico de limite de escoamento versus o logaritmo do tempo para uma liga de alumínio 2014 em diferentes temperaturas de precipitação. Idealmente, temperatura e tempo para o tratamento térmico de precipitação deveria ser projetada para produzir uma dureza ou resistência mecânica na vizinhança do máximo. Associada com um aumento na resistência mecânica está uma redução na ductilidade. Isto é demonstrado na Figura 11.16b para a mesma liga de alumínio 2014 a várias temperaturas.

Figura 11.16 As características de endurecimento por precipitação de uma liga de alumínio 2014 (0,9%Si, 4,4%Cu, 0,8%Mn, 0,5%Mg, em peso) em 4 diferentes temperaturas de envelhecimento: (a) limite de escoamento, e (b) ductilidade (%EL). (Adaptado a partir de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol.2, 9a.Edição, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p.41).

Nem todas as ligas que satisfazem as condições supra-citadas em relação à composição e configuração do diagrama de fases são susceptíveis ao endurecimento por precipitação. Em adição, deformações de rede devem ser estabelecidas na interface precipitado-matriz. Para ligas alumínio-cobre, existe uma distorção da estrutura da rede cristalina ao redor e dentro da vizinhança de partículas destas fases de transição (Figura 11.15b). Durante a deformação plástica, movimentos de discordâncias são efetivamente impedidos como um resultados destas distorções e, conseqüentemente, a liga se torna mais dura e mais forte. À medida que a fase  $\theta$  se forma, o resultante superenvelhecimento (amolecimento e enfraquecimento) é explicado por uma redução na distância ao escorregamento que é oferecido por estas partículas de precipitado.

Ligas que experimenta apreciável endurecimento por precipitação à temperatura ambiente e após relativamente pequenos períodos de tempo devem ser temperadas até condições refrigeradas e aí armazenadas. Várias ligas de alumínio que são usadas para rebites exibem este comportamento. Elas são trabalhadas enquanto ainda macias, a seguir permitidas endurecerem por envelhecimento na temperatura ambiente. Isto é denominado **envelhecimento natural**; **envelhecimento artificial** é realizado a elevadas temperaturas.

## 11.9 - CONSIDERAÇÕES MISCELÂNEAS

Os efeitos combinados de endurecimento por deformação e endurecimento por precipitação podem ser empregados em ligas de alta resistência. A ordem destes procedimentos de endurecimento é importante na produção de ligas tendo combinação ótima de propriedades

mecânicas. Normalmente, a liga é tratada termicamente para solubilização e a seguir temperada. Isto é seguido por trabalho a frio e finalmente o tratamento térmico de endurecimento por precipitação. No tratamento final, pequena perda de resistência mecânica é experimentada como um resultado de recristalização. Se a liga for endurecida por precipitação antes do trabalho a frio, mais energia deve ser gasta em sua deformação; em adição, trincamento pode também resultar por causa da redução na ductilidade que acompanha o endurecimento por precipitação.

Muitas e muitas ligas endurecidas por precipitação são limitadas em sua temperatura máxima de serviço. Exposição a temperaturas nas quais ocorre o envelhecimento pode conduzir a uma perda de resistência mecânica devido ao superenvelhecimento.

## SUMÁRIO

Alguns dos tratamentos térmicos que são usados para amoldar das propriedades mecânicas de ligas metálicas foram discutidas neste capítulo. A exposição a uma temperatura elevada por longos períodos de tempo seguida por resfriamento até à temperatura ambiente numa taxa relativamente baixa é denominada recozimento; vários tratamentos de recozimento específicos foram discutidos brevemente. Durante o processo de recozimento, uma peça trabalhada a frio é tornada mais macia e mesmo mais dútil como uma consequência da recristalização. Tensões residuais internas que tenham sido introduzidas são eliminadas durante um recozimento para alívio de tensão. Para ligas ferrosas, normalização é usada para refinar e melhorar a estrutura de grão. As características de fabricação podem ser também melhoradas por tratamentos de recozimento completo (pleno) e de esferoidização que produzem microestruturas consistindo de perlita grossa e esferoidita, respectivamente.

Para aços de alta resistência mecânica, a melhor combinação de características mecânicas pode ser realizada se uma microestrutura predominantemente martensítica for desenvolvida ao longo de toda a seção reta; isto é convertido para martensita revenida durante um tratamento térmico de revenimento. Temperabilidade é um parâmetro usado para determinar a influência de composição sobre a susceptibilidade à formação de uma estrutura predominantemente martensítica para alguns tratamentos térmicos específicos. Determinação da temperabilidade é realizada pelo testes padronizado Jominy de extremidade temperada, a partir do qual curvas de temperabilidade são geradas.

Outros fatores também influenciam a extensão na qual a martensita se formará. Dos meios de têmpera mais comuns, água é o mais eficiente, seguido por óleo e ar, nesta ordem. As correlações entre taxa de resfriamento e tamanho e geometria da amostra para um específico meio de têmpera frequentemente são expressas em gráficos empíricos; 2 foram apresentados para amostras cilíndricas. Estes podem ser usados em conjunção com dados de temperabilidade para gerar perfis de dureza ao longo da seção reta.

Algumas ligas são susceptíveis ao endurecimento por precipitação, isto é, ao fortalecimento pela formação de partículas muito finas de uma segunda fase ou fase de precipitado. O controle do tamanho de partícula e subsequentemente a resistência mecânica, é realizado por 2 tratamentos térmicos. Para o segundo tratamento ou tratamento de precipitação à temperatura constante, a resistência mecânica aumenta com o tempo até um máximo e decresce a seguir por superenvelhecimento. Este processo é acelerado com a elevação da temperatura. O fenômeno de envelhecimento é explicado em termos de um aumento da resistência ao movimento de discordâncias por deformações de rede, que são estabelecidas na vizinhança destas partículas de

precipitado microscópicamente pequenas.

## **12. LIGAS METÁLICAS**

### **12.1 - INTRODUÇÃO**

É apropriado concluir o tratamento de materiais metálicos discutindo algumas das importantes ligas de engenharia em termos de seus componentes, propriedades, aplicações e técnicas de fabricação. Nós retomamos um número de conceitos e fenômenos que foram desenvolvidos nos capítulos precedentes, incluindo propriedades mecânicas, diagramas de fases e vários mecanismos de fortalecimento. A primeira seção é devotada a uma breve exploração de várias técnicas pelas quais metais são fabricados. Ligas metálicas, em virtude de sua composição, são às vezes grupadas em 2 classes - ferrosas e não-ferrosas. Ligas ferrosas, aquelas nas quais o ferro é o principal constituinte, incluem aços e ferros fundidos. Estas ligas e suas características são tratadas na segunda porção deste capítulo. As ligas não-ferrosas - todas as ligas que não sejam baseadas em ferro - são o tópico final de discussão.

Muitas vezes um problema de materiais é realmente um de selecionar aquele material que tem a correta combinação de características para uma aplicação específica. Portanto, as pessoas que envolvidas na tomada de decisão deveriam ter algum conhecimento das opções disponíveis. Esta apresentação extremamente abreviada fornece uma visão geral de algumas ligas comerciais, suas propriedades e suas limitações.

### **FABRICAÇÃO DE METAIS**

Ocasionalmente, quem dita se um material é adequado para uma aplicação é a facilidade de produção de uma desejada forma e o custo envolvido. Técnicas de fabricação de metais são os métodos pelos quais metais e ligas são conformados ou manufaturados para darem produtos úteis. Elas são precedidas por refino, por adição de elementos de liga e às vezes por processos de tratamento térmico que produzem ligas com as características desejadas.

As classificações das técnicas de fabricação incluem vários métodos de conformação de metais, lingotamento de metais, metalurgia do pó, soldagem e usinagem; invariavelmente, 2 ou mais deles devem ser usados antes que uma peça seja terminada. Os métodos escolhidos dependem de vários fatores; os mais importantes são as propriedades do metal, o tamanho e a forma da peça terminada e, naturalmente, custo. As técnicas de fabricação de metais discutidas neste capítulo são classificadas de acordo com o esquema ilustrado na Figura 12.1.

Figura 12.1 Esquema de classificação de técnicas de fabricação de metais discutidas neste capítulo.

### **12.2 - OPERAÇÕES DE CONFORMAÇÃO**

Operações de conformação são aquelas nas quais a forma de uma peça de metal é mudada por deformação plástica; por exemplo, forjamento, laminação, extrusão e estiramento são técnicas

comuns de conformação. Naturalmente, a deformação deve ser induzida por força ou tensão externa, a magnitude da qual devendo exceder o limite de escoamento do material. Muitos materiais metálicos são especialmente susceptíveis a estes procedimentos, sendo pelo menos moderadamente dúteis e capazes de alguma deformação permanente sem trincamento ou fratura.

Quando deformação é encontrada numa temperatura acima daquela na qual ocorre recristalização, o processo é denominado **trabalho a quente** (Seção 7.12); do contrário, é trabalho a frio. Com a maioria das técnicas de conformação, os procedimentos tanto a quente quanto a frio são possíveis. Para operações de trabalho a quente, grandes deformações são possíveis e as mesmas podem ser sucessivamente repetidas porque o metal remanesce macio e dútil. Também, requisitos de energia de deformação são menores do que aqueles para trabalho a frio. Entretanto, muitos e muitos metais experimentam alguma oxidação da superfície, que resulta em perda de material e uma superfície acabada final pobre. **Trabalho a frio** produz um aumento na resistência mecânica com um acompanhante decréscimo em ductilidade, de vez que o metal se endurece por deformação; vantagens sobre trabalho a frio incluem uma maior qualidade de acabamento da superfície, melhores propriedades mecânicas e uma maior variedade delas e um mais estreito controle dimensional da peça acabada. Ocasionalmente, a deformação total é executada numa série de etapas nas quais a peça é sucessivamente trabalhada a frio numa pequena quantidade e a seguir recozida por processo (Seção 11.2); entretanto, este é um procedimento caro e inconveniente.

Uma muito breve descrição das técnicas de conformação é ilustrada esquematicamente na Figura 12.2.

Figura 12.2 Deformação de metal durante (a) forjamento; (b) laminação, (c) extrusão e (d) estampagem.

## Forjamento

**Forjamento** é realizado por martelamento sobre uma única peça de metal. Uma força é aplicada sobre 2 metades de matriz tendo a forma acabada de tal forma o metal é deformado na cavidade entre as 2 referidas metades de matriz. Peças forjadas têm estruturas de grão que se destacam e a melhor combinação de propriedades mecânicas. Chaves de boca, rodas de trens e virabrequins de automotivos são artigos típicos conformados usando esta técnica.

## Laminação

**Laminação**, o mais largamente usado processo de deformação, consiste em passar uma peça de metal entre 2 rolos; uma redução na espessura resulta a partir de tensões compressivas exercidas pelos rolos. Laminação a frio pode ser usada na produção de chapa, tira e lâmina com alta qualidade de acabamento superficial. Formas circulares bem como vigas em I e trilhos de ferrovia são fabricados usando rolos ranhurados.

## Extrusão

Para **extrusão**, uma barra de metal é forçada através de um orifício numa matriz por uma força compressiva que é aplicada a um êmbolo percutor; a peça extrusada que emerge tem a desejada forma e uma reduzida área de seção reta. Produtos de extrusão incluem hastes e tubulações que têm geometrias de seção reta bastante complicadas; tubulação sem costura pode também ser extrusada.

## **Estiramento**

**Estiramento** é o puxamento de uma peça de metal através de uma matriz que tem um furo cônico por meio de uma força de tração que é aplicada no lado da saída. Resulta uma redução em seção reta, com um correspondente aumento em comprimento. A operação total de estiramento pode consistir de um número de matrizes numa sequência serial. Produtos de haste, fio e tubulação são comumente fabricados desta maneira.

## 12.3 - FUNDIÇÃO

Fundição é um processo de fabricação pelo qual um metal inteiramente liquefeito é vazado na cavidade de um molde de desejada forma; na solidificação, o metal assume a forma do molde mas experimenta alguma contração. Técnicas de fundição são empregadas quando: (1) a forma acabada é tão grande ou complicada que qualquer outro método seria impraticável, (2) qualidade e resistência não são considerações importantes (isto é, é aceito que a inevitável existência de defeitos internos e uma estrutura de grão menos desejável conduz a características mecânicas pobres), (3) uma particular liga é de utilidade tão baixa que conformação por trabalho quente ou frio seria difícil, e (4) em comparação outros processos de fabricação, fundição é a mais econômica. Além disso, a etapa final no refino mesmo de metais dúteis pode envolver um processo de fundição. Um número de diferentes técnicas de fundição são comumente empregadas, incluindo fundição em areia, fundição em matriz e fundição de investimento. Apenas um tratamento superficial de cada uma destas técnicas é oferecido.

### **Fundição em Areia**

Com fundição em areia, provavelmente o método mais comum, areia ordinária é usada como o material do molde. Um molde em 2 peças é formado pela socagem da areia ao redor de um modelo que tem a forma da pretendida peça fundida. Além disso, um *sistema de alimentação* é usualmente incorporado no molde para acelerar o escoamento do metal líquido para dentro da cavidade e minimizar os defeitos internos de fundição. Partes fundidas em areia incluem blocos de cilindros de automotivos, hidrantes de incêndio e grandes conexões de tubos.

### **Fundição em Matriz**

Na fundição em matriz, o metal líquido é forçado para dentro de um molde sob pressão e numa velocidade relativamente alta e deixado solidificar-se com a pressão mantida. Um molde (ou matriz) permanente de aço em 2 peças é empregado; quando grampeadas juntas, as 2 peças formam a

forma desejada. Quando solidificação completa tiver sido alcançada, as peças da matriz são abertas e a peça fundida ejetada. Altas taxas de fundição são possíveis, tornando este um método barato; além disso, único conjunto de matrizes pode ser usado milhares de fundições. Entretanto, esta técnica presta-se apenas para peças relativamente pequenas e a ligas de zinco, alumínio e magnésio, que têm baixas temperaturas de fusão.

### **Fundição de Investimento**

Para fundição de investimento (às vezes chamada fundição de cera perdida), o modelo é feito de uma cera ou de um plástico que tem um baixo ponto de fusão. Ao redor do modelo é vazado uma lama fluida, que se estabelece para formar um molde sólido ou investimento; usualmente se usa gesso. O molde é então aquecido, de tal maneira que o modelo se funde e é queimado, deixando para trás uma cavidade de molde tendo a desejada forma. Esta técnica é empregada quando alta precisão dimensional, reprodução de detalhe fino e um excelente acabamento são requeridos - por exemplo, na joalheria e nas coroas e embutimentos dentários. Também, lâminas para turbinas a gás e propulsores de engenho a jato são fundições de investimento.

## **12.4 - TÉCNICAS MISCELÂNIAS**

### **Metalurgia do Pó**

Ainda uma outra técnica de fabricação envolve a compactação de pó de metal, seguida por um tratamento térmico para produzir uma peça mais densa. O processo é apropriadamente chamado **metalurgia do pó**, frequentemente designada como em linguagem inglesa como P/M. A metalurgia do pó torna possível produzir uma peça virtualmente não-porosa tendo propriedades quase equivalentes às das do material matriz inteiramente denso. Este método é especialmente adequado para metais tendo baixas ductilidades, de vez que apenas pequenas deformações plásticas das partículas do pó têm que ocorrer. Metais tendo altas temperaturas de fusão são difíceis de fundir e de fundição e fabricação é expedita usando metalurgia do pó. Além disso, partes que requerem muito estreitas tolerâncias dimensionais (por exemplo, buchas e engrenagens) podem ser economicamente produzidas usando esta técnica.

### **Soldagem**

Num sentido, soldagem pode ser considerada como uma técnica de fabricação. Em **soldagem**, 2 ou mais partes metálicas são juntadas para formar uma única peça quando a fabricação como parte única é cara ou inconveniente. Metais tanto similares quanto dissimilares podem ser soldados. A ligação para ajuntamento é metalúrgica (envolvendo alguma difusão) em vez de unicamente mecânica, como ocorre com o rebiteamento ou a junção com parafuso e porca. Existe uma variedade de métodos de soldagem, incluindo soldagem a arco e soldagem a gás, bem como braçagem e soldagem com solda branca.

## LIGAS FERROSAS

Ligas ferrosas - das quais o ferro é o constituinte principal - são produzidas em maiores quantidades do que qualquer outro de metal. Elas são especialmente importantes como materiais de construção de engenharia. O largamente difundido uso é devido a 3 fatores: (1) compostos contendo ferro existem em quantidades abundantes na crosta terrestre; (2) ferro metálico e aços podem ser produzidos usando técnicas relativamente econômicas de extração, de refino, de adição de elementos de liga e de fabricação; (3) ligas ferrosas são extremamente versáteis, no sentido de que elas podem ser elaboradas sob medida para ter uma larga faixa de propriedades mecânicas e físicas. A principal desvantagem de muitas ligas ferrosas é sua susceptibilidade à corrosão. Este capítulo discute composições, microestruturas e propriedades de um número de diferentes classes de aços e ferros-fundidos. Um esquema de classificação taxonômica para as várias ligas ferrosas é apresentado na Figura 12.3.

Figura 12.3 Esquema de classificação para as várias ligas ferrosas.

### 12.5 - AÇOS

Aços são ligas ferro-carbono que podem conter apreciáveis concentrações de outros elementos de liga; existem milhares de ligas que têm diferentes composições e/ou tratamentos térmicos. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente menor do que 1,0% em peso. Alguns dos aços mais comuns são classificados de acordo com a concentração de carbono, isto é, em tipos baixo-carbono, médio-carbono e alto-carbono. Também existem sub-classes dentro de cada grupo de acordo com a concentração de outros elementos de liga. **Aços-carbono comuns** contém apenas concentrações residuais de impurezas outras que não o carbono. Para **aços-liga**, elementos de liga são intencionalmente adicionados em concentrações específicas.

#### Aços Baixo-Carbono

De todos os diferentes aços, aqueles produzidos nas maiores quantidades caem dentro da classificação baixo-carbono. Estes geralmente contêm menos do que cerca de 0,25% em peso de C e não respondem ao tratamentos térmicos que pretendam a formação de martensita; o endurecimento é realizado por um trabalho a frio. Microestruturas consistem dos constituintes ferrita e perlita. Como uma consequência, estas ligas são relativamente macias e fracas, mas têm destacadas ductilidade e tenacidade; em adição, elas são usináveis, soldáveis e, de todos os aços, são os de produção mais barata. Aplicações típicas incluem componentes do corpo do automóvel, formas estruturais (vigas I, cantoneiras de ferro em U e em L), e chapas que são usadas em tubulações, edifícios, pontes e latas de estranho. As Tabelas 12.1a e 12.1.b, respectivamente, apresentam as composições e propriedades mecânicas de vários aços-carbono de baixo carbono. Eles tipicamente têm um limite de escoamento de 40000 psi (275MPa), resistência à tração entre 60000 e 80000 psi (415 e 550 Mpa) e uma ductilidade de 25%EL (EL = elongação).



Tabela 12.1a Composições de 5 Aços-carbono de baixo-carbono e 3 Aços de Baixa-Liga e Alta Resistência Mecânica.

Tabela 12.1b Características mecânicas de Material Laminado a quente e Aplicações Típicas para vários aços-carbono de baixo-carbono e Aços de Baixa-Liga e Alta Resistência Mecânica.

Um outro grupo de aços de baixo carbono são os **aços de baixa-liga e alta resistência mecânica** (**HSLA**, em inglês). Eles contêm outros elementos de liga tais como cobre, vanádio, níquel e molibdênio em concentrações combinadas tão altas quanto 10% em peso e possuem maiores resistências mecânicas do que os aços-carbono de baixo-carbono. Muitos destes aços podem ser endurecidos por tratamento térmico, fornecendo resistências à tração maiores do que 70000 psi (480 Mpa); em adição, eles são dúteis, conformáveis e usináveis. Vários deles estão listados na Tabela 12.1. Em atmosferas normais, os aços HSLA são mais resistentes à corrosão do que os aços-carbono comuns, que eles substituíram em muitas aplicações onde a resistência estrutural é crítica (por exemplo, pontes, torres, colunas de suporte em edifícios de alta-elevação e vasos de pressão).

### **Aços Médio-Carbono**

Os aços médio-carbono têm concentrações de carbono entre cerca de 0,25 e 0,60%C em peso. Estas ligas podem ser tratadas termicamente por austenitização, têmpera e, a seguir, revenimento para melhorar suas propriedades mecânicas. Eles são muitas vezes utilizados na condição revenida, tendo microestruturas de martensita revenida. Os aços-carbono de médio-carbono têm baixas temperabilidades e só podem ser tratadas termicamente com sucesso em seções muito finas e com muito grandes taxas de resfriamento. Adição de cromo, níquel e molibdênio melhora a capacidade destas ligas de serem tratadas termicamente (Seção 11.5), dando origem a uma variedade de combinações resistência mecânica-dutibilidade. Estas ligas tratadas termicamente são mais fortes do que os aços de baixo-carbono, mas mediante um sacrifício da dutibilidade e da tenacidade. Aplicações incluem rodas de trens, trilhos de ferrovia, engrenagens, virabrequins e outras partes de máquinas e componentes estruturais de alta resistência mecânica requerendo uma combinação de alta resistência mecânica, resistência à abrasão e tenacidade.

As composições de vários destes aços médio-carbono ligados estão apresentadas na Tabela 12.2a. Algum comentário é feito a fim de lembrar os esquemas de designação que também estão incluídos. A Sociedade dos Engenheiros Automotivos (SAE), o Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI) e a Sociedade Americana para Teste e Materiais (ASTM) são responsáveis pela classificação e especificação de aços bem como de outras ligas. A designação AISI/SAE para estes aços é um número de 4 dígitos: os 2 primeiros dígitos indicam o teor do elemento de liga; os 2 últimos, a concentração de carbono. Para aços-carbono comuns, os 2 primeiros dígitos são 1 e 0; aços-liga são designados por outras combinações de 2 dígitos iniciais (por exemplo, 13, 41, 43). Os terceiro e quarto dígitos representam a porcentagem em peso de carbono multiplicado por 100. Por exemplo, um aço 1060 é um aço-carbono comum contendo 0,60%C em peso.

Tabela 12.2a Sistemas de Designação AISI/SAE e UNS e Faixas de Composição para Aço- Carbono Comum e Vários Aços Baixa-Liga.

Um sistema unificado de numeração ("UNS", em inglês) é usado para indexação uniforme tanto de ligas ferrosas quanto de ligas não-ferrosas. Cada número UNS consiste de um prefixo de uma única letra seguido por um número de 5 dígitos. A letra é indicativa da família de Metais à qual uma liga pertence. A designação UNS para estas ligas começa com um G, seguido pelo número AISI/SAE, o quinto dígito é zero. Tabela 12.2b contém as características mecânicas e aplicações típicas de vários destes aços, que foram temperados e revenidos.

Tabela 12.2b Aplicações Típicas e Faixas de Propriedades Mecânicas para Aços Carbono Comuns e Aços-Liga Temperados em Óleo e Revenidos.

### **Aços Alto-Carbono**

Os aços alto-carbono, normalmente tendo teores de carbono entre 0,60 e 1,4% em peso são os mais duros, os mais fortes e ainda os menos dúcteis os aços-carbono. Eles são quase sempre usados numa condição temperada e revenida e, como tal, são especialmente resistentes à abrasão e capazes de manter uma aresta cortante pontiaguda. Os aços para ferramentas e matrizes são aços alto-carbono, usualmente contendo cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio. Estes elementos de liga se combinam com o carbono para formar compostos de carbeto (ou carboneto) muito duros e muito resistentes ao desgaste (por exemplo,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$  e WC). Algumas composições de aços-ferramentas e suas aplicações estão listadas na Tabela 12.3. Estes aços são utilizados como ferramentas de corte e matrizes para transformação mecânica e conformação de materiais, bem como em facas, navalhas, lâminas de serra, molas e fios de alta resistência mecânica.

TABELA 12.3 Designações, Composições e Aplicações para Seis Aços-Ferramentas

### **Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão (enferrujamento) numa variedade de ambientes, especialmente o ambiente atmosférico. Seu elemento de liga predominante é o cromo; uma concentração de pelo menos 11%Cr em peso é requerida. A resistência à corrosão pode também ser melhorada por adições de níquel e de molibdênio.

Aços inoxidáveis são divididos em 3 clases com base na predominante fase constituinte da microestrutura - martensítico, ferrítico e austenítico. A Tabela 12.4 lista vários aços inoxidáveis, por classe, juntamente com composição, propriedades mecânicas típicas e aplicações. Uma larga faixa de propriedades mecânicas combinadas com excelente resistência à corrosão torna os aços inoxidáveis muito versáteis em sua aplicabilidade.

TABELA 12.4 Designações, Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Aços inoxidáveis Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos e Endurecíveis por Precipitação.

Aços inoxidáveis martensíticos são capazes de ser termicamente tratados numa tal maneira que martensita é o microconstituente principal. Adições de elementos de liga em significativas concentrações alteram acentuadamente no diagrama de fase ferro-carbono de ferro (Figura 9.20). Para aços inoxidáveis austeníticos, o campo da fase austenita (ou  $\gamma$ ) é estendido até à temperatura ambiente. Aços inoxidáveis ferríticos são compostos das fases ferrita- $\alpha$  (CCC). Aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos são endurecidos e fortalecidos por meio de trabalho a frio porque eles não são susceptíveis a tratamento térmico. Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais resistentes à corrosão por causa dos altos teores de cromo e também das adições de níquel; e eles são produzidos nas maiores quantidades. Tanto os aços inoxidáveis martensíticos quanto os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos; o aço inoxidável austenítico não é magnético.

Alguns aços inoxidáveis são frequentemente usados a elevadas temperaturas e em ambientes severos porque eles resistem à oxidação e mantêm sua integridade mecânica sob tais condições; o limite superior de temperatura em atmosferas oxidantes é cerca de 1000°C (1800°F). Equipamento empregando estes aços incluem turbinas a gás, caldeiras de vapor de alta temperatura, fornos de tratamento térmico, aeronave, mísseis e unidades de geração de potência nuclear. Também incluído na Tabela 12.4 é um aço inoxidável de ultra-alta resistência mecânica (17-7 PH) que é usualmente forte e resistente à corrosão. Fortalecimento é realizado por tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação (Seção 11.7).

## 12.6 - FERROS FUNDIDOS

Genericamente, ferros fundidos são uma classe de ligas ferrosas com teores de carbono acima de 2,1% em peso; na prática, entretanto, muitos e muitos ferros fundidos contêm entre 3,0 e 4,5% C em peso e, em adição, outros elementos de liga. Um re-exame do diagrama de fases ferro-carbono de ferro (Figura 9.20) revela que ligas dentro desta faixa de composição se tornam completamente líquidas em temperaturas entre aproximadamente 1150 e 1300°C (2100 e 2350°F), que é consideravelmente inferior àquela de fusão dos aços. Assim eles podem ser facilmente fundidos e são susceptíveis à fundição. Além disso, alguns ferros fundidos são frágeis e fundição é a técnica de fabricação mais conveniente.

Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) é um composto metaestável, e sob algumas circunstâncias ela pode dissociar-se ou decompor-se para formar ferrita- $\alpha$  e grafita, de acordo com a reação



Assim o diagrama de equilíbrio verdadeiro para ferro e carbono não é aquele apresentado na Figura 9.20, mas sim de preferência aquele mostrado na Figura 12.4. Os 2 diagramas são virtualmente idênticos no lado rico em ferro (por exemplo, temperaturas eutética e eutectóide para o sistema Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  são 1148 e 727°C, respectivamente, que se comparam com 1154 e 738°C para o sistema Fe-C);

entretanto, a Figura 12.4 estende-se até 100% de C em peso de maneira que grafita é a fase rica em carbono, em vez de cementita aos 6,7% de C em peso (Figura 9.20).

Figura 12.4 O verdadeiro diagrama de equilíbrio ferro-carbono com grafita em lugar de cementita como uma fase estável. (Adaptado a partir de *Metal Progress 1982 Materials and Processing Databook*, Copyright 1982 American Society for Metals).

Esta tendência para formar grafita é regulada pela composição e taxa de resfriamento. A formação de grafita é promovida pela presença de silício em concentrações maiores do que cerca de 1% em peso. Também, menores taxas de resfriamento durante a solidificação favorecem a grafitação (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: ferro fundido cinzento, ferro fundido nodular, ferro fundido branco e ferro fundido maleável.

### Ferro Fundido Cinzento

Os teores de carbono e de silício de **ferros fundidos cinzentos** variam entre 2,5 e 4,0% em peso e entre 1,0 e 3,0% em peso, respectivamente. Para a maioria destes ferros fundidos, a grafita existe na forma de flocos (similares aos flocos de milho), que são normalmente circundados por uma matriz de ferrita- $\alpha$  ou de perlita; a microestrutura de um ferro fundido cinzento típico é mostrada na Figura 12.5a e na página 362 (do original do Callister, edição 1991). Por causa destes flocos de grafita, uma superfície fraturada toma uma aparência cinza, donde o seu nome.

Figura 12.5 Fotomicrografias óticas de vários ferros fundidos. (a) Ferro fundido cinzento: os flocos escuros de grafita estão embutidos numa matriz de ferrita- $\alpha$ . 500x. (Cortesia de C.H. Brady, National Bureau of Standards, Washington, D.C.) (b) Ferro fundido nodular (dútil): os nódulos escuros de grafita estão circundados por uma matriz de ferrita- $\alpha$ . 200x. (Cortesia de C.H. Brady e L.C. Smith, National Bureau of Standards, Washington, D.C.) (c) Ferro fundido branco: as regiões claras de cementita estão circundadas por perlita, que tem uma estrutura em camadas de ferrita-cementita. 400x. (Cortesia de Amcast Industrial Corporation). (d) Ferro fundido maleável: rosetas (carbono de revenimento) escuras de grafita numa matriz de ferrita- $\alpha$ . 150x. (Reproduzida com permissão da Iron Castings Society, Des Plaines, IL.)

Mecanicamente, o ferro fundido cinzento é comparativamente franco e frágil em tração como consequência da sua microestrutura; as pontas dos flocos de grafita são pontiagudas e dirigidas e podem servir como pontos de concentração de tensão quando uma tensão externa de tração for aplicada. Resistência mecânica e ductilidade são muito maiores para cargas de compressão. Propriedades mecânicas típicas e composições de vários ferros fundidos cinzentos comuns estão listados na Tabela 12.5. Ferros fundidos cinzentos têm algumas características desejáveis e, de fato, são utilizados

extensivamente. Eles são muito eficientes no amortecimento de energia vibracional; isto é representado na Figura 12.6, que compara as capacidades relativas de amortecimento de aço e de ferro fundido cinzento. Estruturas basais para máquinas e equipamentos pesados que são expostos a vibrações são frequentemente construídos deste material. Em adição, ferros fundidos cinzentos exibem uma alta resistência ao desgaste. Além disso, no estado líquido de fusão eles têm uma alta fluidez à temperatura de fundição, que permite a fundição de peças tendo formas intrincadas; também, contração de fundição é baixa. Finalmente, e talvez o mais importante, ferros fundidos cinzentos são os mais baratos dos materiais metálicos.

TABELA 12.5 Designações, Propriedades Mecânicas Mínimas, Composições Aproximadas e Aplicações Típicas para Vários Ferros Fundidos Cinzento, Nodular e Maleável.

Figura 12.6 Comparação das capacidades relativas de amortecimento de vibração de (a) aço e (b) ferro fundido cinzento. (A partir de *Metals Engineering Quarterly*, Fevereiro de 1961. Copyright 1961, American Society for Metals).

Ferros fundidos cinzentos tendo microestruturas diferentes daquelas mostradas na Figura 12.5a podem ser gerados pelo ajuste de composição e/ou pelo uso de um apropriado tratamento térmico. Por exemplo, o abaixamento do teor de silício ou o aumento da taxa de resfriamento pode prevenir a completa dissociação da cementita para formar grafita (Equação 12.1). Sob estas circunstâncias a microestrutura consiste de flocos de grafita embutidos numa matriz de perlita. A Figura 12.7 compara esquematicamente as várias microestruturas de ferros fundidos obtidos pela variação da composição e do tratamento térmico.

Figura 12.7 A partir do diagrama de fases ferro-carbono, faixas de composição para ferros fundidos comerciais. Também são mostradas microestruturas que resultam a partir de uma variedade de tratamento térmicos.  $G_f$ , grafita em floco;  $G_r$ , grafita em rosetas;  $G_n$ , nódulos de grafita;  $P$ , perlita;  $\alpha$ , ferrita. (Adaptado a partir de W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.1, *Structure*, p. 195. Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons Inc.).

### Ferro Fundido Dútil (ou Nodular)

A adição uma pequena quantidade de magnésio e/ou cério para o ferro fundido cinzento antes da fundição produz uma distintamente diferente microestrutura e conjunto de propriedades mecânicas. A grafita ainda se forma, mas como nódulos ou partículas do tipo esfera em vez de flocos. A liga resultante é chamada **ferro fundido nodular** ou **ferro fundido dútil** e uma microestrutura típica é mostrada na Figura 12.5b. A fase matriz que circunda estas partículas é de perlita ou de ferrita, dependendo do tratamento térmico (Figura 12.7); ela é normalmente uma perlita para uma peça no estado bruto de fundição. Entretanto, um tratamento térmico durante várias horas a cerca de 700°C (1300°F) fornecerá uma matriz de ferrita como nesta fotomicrografia. As peças fundidas são mais fortes e muito mais dúteis

do que no caso de ferros fundidos cinzentos, como mostra uma comparação de suas propriedades mecânicas na Tabela 12.5. De fato, ferro fundido dútil tem características mecânicas que se aproximam daquelas do aço. Por exemplo, ferro fundido dútil ferrítico tem resistência à tração variando entre 55000 e 70000 psi (380 e 480 Mpa) e dutilidades (como porcentagem de elongação) de 10 a 20%. Aplicações típicas deste material incluem válvulas, corpos da bomba, virabrequins, engrenagens e outros componentes automotivos e de máquinas.

### **Ferro Fundido Branco e Ferro Fundido Maleável**

Para ferros fundidos de baixo teor de silício (contendo menos do que 1,0% de Si em peso) e altas taxas de resfriamento, a maioria do carbono existe como cementita em vez de grafita, como indicado na Figura 12.7. Uma superfície de fratura desta liga tem uma aparência branca e assim é denominado **ferro fundido branco**. Uma fotomicrografia ótica mostrando a microestrutura de ferro fundido branco é apresentada na Figura 12.5c. Seções espessas pode ter apenas uma camada superficial de ferro fundido branco que foi arrefecida (resfriamento brusco e profundo) durante o processo de fundição; ferros fundidos cinzentos se formam nas regiões interior, que se resfriam mais lentamente. Como uma consequência de grandes quantidades da fase cementita, o ferro fundido branco é extremamente duro mas também muito frágil, ao ponto de ser virtualmente não-usinável. Seu uso está limitado a aplicações que necessitam uma superfície muito dura e resistente ao desgaste e sem um alto grau de ductilidade - por exemplo, como rolos em moinho de rolos. Geralmente, ferro fundido branco é usado como um intermediário na produção de um outro ferro fundido, o **ferro fundido maleável**.

O aquecimento de ferro fundido branco até temperaturas entre 800 e 900°C (1470 e 1650°F) durante um prolongado período de tempo à temperatura do tratamento e numa atmosfera neutra (para prevenir a oxidação) causa a decomposição da cementita, formando grafita, que existe na forma de cachos ou rosetas circundadas por uma matriz de ferrita ou de perlita, dependendo da taxa de resfriamento, como indicado na figura 12.7. Uma fotomicrografia de um ferro fundido maleável é apresentado na Figura 12.5d. A microestrutura é similar àquela de um ferro fundido nodular (Figura 12.5b), que explica a relativamente alta resistência mecânica e apreciável ductilidade ou maleabilidade. Algumas características mecânicas típicas estão listadas na Tabela 12.5. Aplicações representativas incluem hastes de conexão, engrenagens de transmissão e caixa diferencial para indústria automotiva e também flanges, conexões de tubos e partes de válvulas para linha férrea, marinha e outros serviços pesados.

### **LIGAS NÃO-FERROSAS**

Aço e outras ligas ferrosas são consumidas em excedentemente grandes quantidades porque elas têm uma tal larga faixa de propriedades mecânicas, podem ser fabricadas com relativa facilidade e são economicamente produzidas. Entretanto, elas têm algumas distintivas limitações, principalmente: (1) um relativamente alta densidade, (2) uma comparativamente baixa condutividade elétrica e (3) uma inerente susceptibilidade à corrosão em alguns ambientes comuns. Assim, para muitas aplicações, é vantajoso ou mesmo necessário o uso de outras ligas tendo uma mais apropriada combinação de propriedades. Sistemas de ligas são classificados quer de acordo com o metal de base quer de acordo com alguma característica específica que um grupo de ligas compartilham. Estes capítulo discute os seguintes sistemas de metais e ligas: cobre e suas ligas, alumínio e suas ligas, magnésio e suas ligas,

titânio e suas ligas, metais refratários, as superligas, os metais nobres e as ligas miscelâneas, incluindo aquelas que contêm níquel, chumbo, estanho e zinco como metais de base.

Ocasionalmente, uma distinção é feita entre ligas fundidas e ligas trabalhadas mecânicamente. Ligas que são tão frágeis que trabalho mecânico e conformação por deformação apreciável não é possível ordinariamente são fundidas; estas são classificadas como *ligas fundidas*. Por outro lado, aquelas que são susceptíveis à deformação mecânica são denominadas *ligas trabalhadas mecanicamente*.

Em adição, a tratabilidade térmica de um sistema de liga é frequentemente mencionada. "Tratável termicamente" designa uma liga cuja resistência mecânica é melhorada por endurecimento por precipitação ou por uma transformação martensítica (normalmente a primeira), ambas as quais envolvem procedimentos específicos de tratamento térmico.

## 12.7 - COBRE E SUAS LIGAS

Cobre e ligas à base de cobre, possuindo uma desejável combinação de propriedades físicas, têm sido utilizadas numa bastante numerosa variedade de aplicações desde a antiguidade. Um cobre não ligado é tão macio e dútil que é difícil de usar; também, ele tem uma quase ilimitada capacidade de ser trabalhado a frio. Além disso, ele é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes incluindo o ambiente atmosférico, água do mar e alguns produtos químicos industriais. As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do cobre pode ser melhoradas por elementos de liga. Muitas ligas de cobre não podem ser endurecidas ou fortalecidas por procedimentos de tratamento térmico; conseqüentemente, trabalho a frio e o estabelecimento de solução sólida por adição de elementos devem ser utilizados para melhorar estas propriedades mecânicas.

As mais comuns ligas de cobre são os **latões** para os quais zinco, como uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Como pode ser observado no diagrama de fase cobre-zinco (Figura 9.15), a fase  $\alpha$  é estável para concentração até aproximadamente 35% de Zn em peso. Esta fase tem uma estrutura cristalina CFC e os latões  $\alpha$  são relativamente macios e facilmente trabalhados a frio. Ligas de latão tendo um maior teor de zinco contêm as fases tanto  $\alpha$  quanto  $\beta'$  à temperatura ambiente. A fase  $\beta'$  tem uma estrutura cristalina CCC e é mais dura e mais forte do que a fase  $\alpha$ ; conseqüentemente, ligas  $\alpha + \beta'$  são geralmente trabalhadas a quente.

Alguns dos latões comuns são latões amarelos, navais e de cartucho, metal de "muntz" e metal de douração. As composições, propriedades e usos típicos de várias destas ligas estão listadas na Tabela 12.6. Alguns dos usos comuns para ligas de latão incluem jóias de vestuário, caixas de cartucho, radiadores de automóvel, instrumentos musicais e moedas.

TABELA 12.6 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas de Oito Ligas de Cobre.

Os **bronzes** são ligas de cobre e vários outros elementos, incluindo estanho, alumínio, silício e níquel. Estas ligas são algo mais fortes do que os latões, elas ainda têm um alto grau de resistência à corrosão. A Tabela 12.6 contém várias ligas de bronze, suas composições, propriedades e aplicações. Geralmente elas são utilizadas quando, em adição à resistência à corrosão, boas propriedades de tração são requeridas.

Uma geração recente de ligas de cobre de alta resistência são cobres de berílio. Elas possuem uma destacável combinação de propriedades de resistências à tração tão altas quanto 200000 psi (1400 Mpa), excelentes propriedades elétricas e de corrosão e resistência à corrosão quando apropriadamente fabricadas; elas podem ser fundidas, trabalhadas a quente, ou trabalhadas a frio. Altas resistências mecânicas são atingidas por tratamentos de endurecimento por precipitação. Estas ligas são caras por causa das adições de berílio, que variam entre 1,0 e 2,5% em peso. Aplicações incluem mancais e buchas do elementos de aterrissagem de aviões a jato, molas e instrumentos cirúrgicos e dentais. Uma destas ligas (C17200) está incluída na Tabela 12.6.

## 12.8 - ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

Alumínio e suas ligas são caracterizadas por uma relativamente baixa densidade ( $2,7 \text{ g/cm}^3$  quando comparada com  $7,9 \text{ g/cm}^3$  para o aço), altas condutividades elétrica e térmica e uma resistência à corrosão em alguns ambientes, incluindo o ambiente atmosférico. Muitas destas ligas são facilmente conformadas em virtude da alta ductilidade; isto é evidenciado pela fina folha da lâmina de alumínio em que o material relativamente puro pode ser laminado. De vez que o alumínio tem uma estrutura FCC, sua ductilidade é retida mesmo em muito baixas temperaturas. A limitação principal do alumínio é a sua baixa temperatura de fusão [ $660^\circ\text{C}$  ( $1220^\circ\text{F}$ )], que restringe a temperatura máxima na qual ele pode ser usado.

A resistência mecânica do alumínio pode ser melhorada por trabalho a frio e por adição de elemento de liga; entretanto, ambos os processos tendem a diminuir sua resistência à corrosão. Os principais elementos de liga incluem cobre, magnésio, silício, manganês e zinco. Ligas não tratáveis termicamente consistem de uma única fase, para a qual um aumento em resistência mecânica é alcançado por fortalecimento por solução sólida. Outras são tornadas termicamente tratáveis (capazes de serem endurecidas por precipitação) como um resultado da adição de elemento de liga.

Geralmente, ligas de alumínio são classificadas ou como liga fundida ou como liga trabalhada mecanicamente. Composição para ambos os tipos é designada por um número de 4 dígitos que indica a impureza principal e em alguns casos, o nível de pureza. Para ligas fundidas, um ponto decimal é localizado entre os 2 últimos dígitos. Após estes dígitos está um hífen e a **designação básica de revenimento** - uma letra e possivelmente um número de 1 a 3 dígitos, o que indica o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual a liga terá que ser submetida. Por exemplo, F, H e O representam, respectivamente, estados como-fabricado, endurecido por deformação e recozido; T3 significa que a liga foi tratada termicamente para solubilização, trabalhada a frio e a seguir naturalmente envelhecida (endurecida por envelhecimento). Um tratamento térmico de solubilização seguido por um envelhecimento artificial é indicado por T6. A composição, propriedades e aplicações de várias ligas trabalhadas mecanicamente e fundidas estão contidas na Tabela 12.7. Algumas das aplicações mais comuns de ligas de alumínio incluem partes estruturais de aeronaves, latas de refrigerantes, carroceria de ônibus e partes automotivas (blocos de motor, pistões e "manifolds").

TABELA 12.7 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para 8 ligas de Alumínio Comuns.



Atenção recente tem sido dada a ligas de alumínio e outros metais de baixa densidade (por exemplo, Mg e Ti) como materiais de engenharia para transporte, para efetuar reduções no consumo de combustíveis. Uma importante característica destes materiais é a **resistência mecânica específica**, que é quantificada pela razão resistência à tração-massa específica. Mesmo embora uma liga de um destes metais tenha uma resistência à tração que seja inferior àquela de um material mais denso (tal como aço), num base de peso ela será capaz de suportar uma carga maior.

## 12.9 - MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

Talvez a característica mais destacada do magnésio seja a sua densidade,  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , que é a mais baixa de todos os metais estruturais; portanto, suas ligas são usadas onde peso leve é uma importante consideração (por exemplo, em componentes de aeronave). Magnésio tem uma estrutura cristalina HC, é relativamente macio e tem um baixo módulo elástico:  $6,5 \times 10^6 \text{ psi}$  ( $45 \times 10^3 \text{ Mpa}$ ). À temperatura ambiente magnésio e suas ligas são difíceis de deformar; de fato, apenas pequenos graus de trabalho a frio pode ser impostos sem recozimento. Consequentemente, a maioria das fabricações é feita por fundição ou por trabalho a quente a temperaturas entre  $200$  e  $350^\circ\text{C}$  ( $400$  a  $650^\circ\text{F}$ ). Magnésio, tal como alumínio, tem uma moderadamente baixa temperatura de fusão [ $651^\circ\text{C}$  ( $1204^\circ\text{F}$ )]. Quimicamente, magnésio e suas ligas são relativamente instáveis e especialmente susceptíveis à corrosão em ambientes marinhos. Por outro lado, as resistências à corrosão e oxidação são relativamente boas na atmosfera normal. Pós finos de magnésio entram em ignição facilmente quando aquecidos ao ar; consequentemente, cuidados deveriam ser tomados quando estiver manuseando-o neste estado.

Estas ligas são também classificadas como fundidas ou como trabalhadas mecanicamente e algumas delas são termicamente tratáveis. Alumínio, zinco, manganês e alguns terras raras são os principais elementos de liga. Um esquema de designação composição-revenimento similar àquele para as ligas de alumínio é também usado. A Tabela 12.8 lista várias ligas de magnésio comuns, suas composições, propriedades e aplicações. Estas ligas são usadas em aplicações de aeronaves e mísseis, bem como bagagem e rodas de automóveis.

TABELA 12.8 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Seis Ligas de Magnésio Comuns.

## 12.10 - TITÂNIO E SUAS LIGAS

Titânio e suas ligas são relativamente novos materiais de engenharia que possuem uma extraordinária combinação de propriedades. O metal puro tem uma relativamente baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), um alto ponto de fusão [ $1668^\circ\text{C}$  ( $3035^\circ\text{F}$ )] e um módulo elástico de  $15,5 \times 10^6 \text{ psi}$  ( $107 \times 10^3 \text{ MPa}$ ). Ligas de titânio são extremamente fortes; resistência à tração à temperatura ambiente são tão altas quanto  $200000 \text{ psi}$  ( $1400 \text{ MPa}$ ) são atingíveis, fornecendo destacáveis resistências mecânicas específicas. Além disso, as ligas são altamente dúteis e facilmente forjadas e usinadas.

A limitação principal do titânio é a sua reatividade química com outros materiais a elevadas temperaturas. Esta propriedade necessitou o desenvolvimento de técnicas não convencionais de refino, fusão e fundição; consequentemente, ligas de titânio são bastante caras. Apesar desta reatividade à alta temperatura, a resistência à corrosão de ligas de titânio às temperaturas normais é desusadamente

alta; elas são virtualmente imunes aos ambientes atmosférico, marinho e uma variedade de ambientes industriais. A Tabela 12.9 apresenta várias ligas de titânio com suas propriedades e aplicações típicas. Elas são comumente utilizadas em estruturas de aeronaves, veículos espaciais e nas indústrias de petróleo e química.

TABELA 12.9 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas de Quatro Ligas de Titânio Comuns.

### 12.11 - OS METAIS REFRATÁRIOS

Metais que têm extremamente altas temperaturas de fusão são classificados como metais refratários. Incluídos neste grupo estão nióbio (Nb), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e tântalo (Ta). Temperaturas de fusão variam entre 2468°C (4474°F) para o nióbio até 3410°C (6170°F), a temperatura de fusão mais alta de qualquer metal, para o tungstênio. Ligação interatômica nestes metais é extremamente forte, o que explica as altas temperaturas de fusão, e, em adição, grandes módulos elásticos e altas resistências mecânicas e altas durezas, tanto à temperatura ambiente quanto às elevadas temperaturas. As aplicações destes metais são variadas. Por exemplo, tântalo e molibdênio são ligados com aço inoxidável para melhorar sua resistência à corrosão. Ligas de molibdênio são utilizadas para matrizes de extrusão e partes estruturais em veículos espaciais; filamentos de lâmpadas incandescentes, tubos de raio-X e eletrodos de soldagem empregam ligas de tungstênio. Tântalo é imune ao ataque químico por virtualmente todos os ambientes à temperatura inferior a 150°C e é frequentemente usado em aplicações que requerem um tal material resistente à corrosão.

### 12.12 - AS SUPERLIGAS

As superligas têm superlativas combinações de propriedades. A maioria delas é usada em componentes de turbinas de aeronaves, que devem suportar exposição aos ambientes severamente oxidantes e altas temperaturas para razoáveis períodos de tempo. Integridade mecânica sob estas condições é crítica; neste sentido, densidade é uma importante consideração porque as tensões centrífugas são diminuídas em membros rotativos quando a densidade é reduzida. Estes materiais são classificados de acordo com o metal predominante na liga, que pode ser cobalto, níquel ou ferro. Outros elementos de liga incluem os metais refratários (Nb, Mo, W, Ta), cromo e titânio. Em adição a aplicações para turbinas, estas ligas são utilizadas em reatores nucleares e equipamentos petroquímicos.

### 12.13 - OS METAIS NOBRES

Os metais nobres ou preciosos são um grupo de 8 elementos que têm algumas características físicas em comum. Eles são altamente resistentes à oxidação e corrosão (portanto o "nobre"), caro (precioso) e também caracteristicamente macio, dútil e resistente ao calor. Os metais nobres são prata, ouro, platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio; os 3 primeiros são os mais comuns e são extensivamente usados em jóias. Prata e ouro podem ser fortalecidos por ligação por solução sólida com cobre; prata de lei é uma liga prata-cobre contendo aproximadamente 7,5% de Cu em peso. Ligas tanto de prata quanto de ouro são empregadas como materiais de restauração dentária; também, alguns

contatos elétricos em placas de circuito impresso são de ouro. Platina é usada para equipamentos de laboratório químico, como um catalizador (especialmente na fabricação de gasolina) e em termopares para medir temperaturas elevadas.

## 12.14 - LIGAS NÃO-FERROSAS MISCELÂNEAS

A discussão acima cobre a vasta maioria de ligas não ferrosas; entretanto, um número de outras são encontradas numa variedade de aplicações de engenharia e uma breve exposição destas vale a pena.

Níquel e suas ligas são altamente resistentes à corrosão em muitos ambientes, especialmente aqueles que são básicos (alcalinos). Níquel é muitas vezes coberto ou revestido sobre alguns metais que são susceptíveis à corrosão como uma medida protetora. Monel, uma liga à base de níquel contém aproximadamente 65% de Ni e 28% de Cu, em peso, (o restante é ferro), tem uma muito alta resistência mecânica e é extremamente resistente à corrosão; ela é usada em bombas, válvulas e outros componentes que estão em contato com algum ácido e soluções de petróleo. Como já mencionado, níquel é um dos principais elementos de liga em aços inoxidáveis e um dos principais constituintes nas superligas.

Chumbo, estanho e suas ligas encontram algum uso como materiais de engenharia. Ambos são mecanicamente macios e fracos, têm baixas temperaturas de fusão, são bastante resistentes à muitos ambientes de corrosão e têm temperaturas de cristalização abaixo da temperatura ambiente. Muitas soldas comuns são ligas de chumbo-estanho, que têm baixas temperaturas de fusão. Aplicações para chumbo e suas ligas incluem blindagem contra raio-X, baterias de armazenamento e algum encanamento. O uso principal do estanho é um muito fino revestimento no lado interno de latas de aços-carbono comuns (latas de estanho) que são usadas para recipientes de alimentos; este revestimento inibe reações químicas entre o aço e os produtos de alimentos.

Zinco não ligado também é um metal relativamente macio tendo uma temperatura de fusão baixa e uma temperatura de cristalização abaixo da ambiente. Quimicamente, ele é reativo num número de ambientes comuns e, portanto, susceptíveis à corrosão. Aços galvanizado é justo aço-carbono comum que foi revestido com uma fina camada de zinco; o zinco se corrói preferencialmente e protege o aço (Seção 18.9). Aplicações típicas de aço galvanizado são familiares (chapa galvanizada, arame farpado, peneira, parafusos, etc..) Aplicações comuns de liga de zinco incluem cadeados, partes automotivas (maçaneta de porta e grades) e equipamento de escritório.

## SUMÁRIO

Este capítulo começou com uma discussão de várias técnicas que podem ser aplicadas a materiais metálicos. Operações de conformação são aquelas em que uma peça de metal é conformada por deformação plástica. Quando a deformação é realizada acima da temperatura de recristalização é denominada trabalho a quente; do contrário, ela é trabalho a frio. Forjamento, laminação, extrusão e estiramento são 4 das mais comuns técnicas de conformação. Dependendo das propriedades e da forma da peça acabada, fundição pode ser o mais desejável e econômico processo de fabricação; métodos de fundição em areia, matriz e investimento foram também tratados. Adicionais procedimentos de fabricação, incluindo metalurgia do pó e soldagem, podem ser utilizados sozinhos ou em combinação

com outros métodos.

Em relação a composições, metais e ligas são classificados como ferrosos ou como não ferrosos. Ligas ferrosas (aços e ferros fundidos) são aquelas nas quais ferro é o principal constituinte. A maioria dos aços contém menos do que 1,0% de C em peso, e em adição, outros elementos de liga, que tornam-os susceptíveis ao tratamento térmico (e uma melhoria das propriedades mecânicas) e/ou mais resistente à corrosão. Aços-carbono comuns e aços de baixa liga e alta resistência mecânica, aços de médio carbono, aços ferramenta e aços inoxidáveis são os tipos mais comuns.

Ferros fundidos contém um maior teor de carbono, normalmente entre 3,0 e 4,5%, e outros elementos de liga, notavelmente silício. Para estes materiais, a maior parte do carbono existe na forma de grafita em vez de combinado com o ferro como cementita. Ferros fundidos cinzento, dútil (ou nodular) e maleáveis são os ferros fundidos mais largamente usados; os 2 últimos são razoavelmente dúteis.

Todas as outras ligas caem dentro da categoria não-ferrosa, que é adicionalmente subdividida de acordo com o metal de base ou alguma característica distintiva que é compartilhada por um grupo de ligas. A composição, propriedades típicas e aplicações de ligas de cobre, alumínio, magnésio, titânio, níquel, chumbo, estanho e zinco, bem como os metais refratários, as superligas e os metais nobres foram discutidas.

## 13. ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS

### 13.1 - INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos foram brevemente discutidos no Capítulo 1, tendo-se notado que eles são materiais inorgânicos e não-metálicos. A maioria dos materiais cerâmicos são compostos entre elementos metálicos e não-metálicos para os quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas ou predominantemente iônicas mas tendo algum caráter covalente. O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são normalmente encontradas através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima.

Até cerca de 40 anos atrás, os mais importantes materiais nesta classe eram denominados "cerâmicas tradicionais", aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila; produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas e, em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. Ultimamente, significativos progressos têm sido feitos no entendimento do caráter fundamental destes materiais e dos fenômenos que ocorrem neles que são responsáveis pelas suas únicas propriedades. Consequentemente, uma nova geração destes materiais foi desenvolvida e o termo "cerâmica" tem sido tomado com um significado muito mais amplo. Num grau ou noutro, estes materiais têm um efeito bastante dramático sobre as nossas vidas; eletrônica, computador, comunicação, aeroespacial e um grande número de outras indústrias apoiam-se no seu uso.

Este capítulo discute os tipos de estrutura cristalina e defeito de ponto atômico que são encontrados em materiais cerâmicos e, em adição, algumas de suas características mecânicas. Aplicações e técnicas de fabricação para esta classe de materiais são tratadas no próximo capítulo.

### ESTRUTURAS CERÂMICAS

De vez que a ligação atômica em materiais cerâmicos é parcialmente ou totalmente iônica, a maioria das estruturas cerâmicas pode ser pensada como sendo composta de íons eletricamente carregados em vez de átomos. Os íons metálicos, ou **cátions**, são positivamente carregados, de vez que eles cederam os seus elétrons de valência aos íons não metálicos, ou **ânions**, que são negativamente carregados. Uma vez cerâmicas são formadas de pelo menos 2 elementos, e às vezes mais, suas estruturas cristalinas são geralmente mais complexas do que aquelas de metais.

### 13.2 - ESTRUTURAS CRISTALINAS

Duas características dos íons componentes em materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura cristalina: a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes e os tamanhos relativos dos cátions e ânions. Com relação à primeira característica, o cristal deve ser eletricamente neutro;

isto é, todas as cargas positivas do cátion deve ser contrabalançada por igual número de cargas negativas do ânion. A fórmula química de um composto indica a razão de cátions para ânions, ou a composição que satisfaz este balanço de carga. Por exemplo, em fluoreto de cálcio, cada íon de cálcio tem uma carga +2 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e associado com cada íon fluoreto se encontra uma única carga negativa (F). Assim, deve existir 2 vezes mais íons F do que íons  $\text{Ca}^{2+}$ , que se encontra refletido na fórmula química  $\text{CaF}_2$ .

O segundo critério envolve os tamanhos ou os raios iônicos dos cátions e ânions,  $r_C$  e  $r_A$ , respectivamente. Uma vez que os elementos metálicos fornecem elétrons quando ionizados, cátions são ordinariamente menores do que ânions e, conseqüentemente, a razão  $r_C / r_A$  é menor do que a unidade. Cada cátion prefere ter o maior número possível de ânions como vizinhos mais próximos. Os ânions também desejam um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos.

As estruturas cristalinas cerâmicas estáveis se formam quando aqueles ânions circundando um cátion estão todos em contato com aquele cátion, como ilustrado na Figura 13.1. O número de coordenação (isto é, o número de vizinhos aniônicos mais próximos para um cátion) está relacionado à razão entre os raios iônicos do cátion e do ânion. Para um número de coordenação específico, existe uma razão crítica ou mínima para a qual este contato cátion-ânion é estabelecido (Figura 13.1), cuja razão pode ser determinada a partir de deconsiderações puramente geométricas (Vide Problema Exemplo 13.1).

Figura 13.1 - Configurações de coordenação ânio-cátion estáveis e não-estáveis. Círculos abertos representam ânions; círculos fechados denotam cátions.

Os números de coordenação e as geometrias de vizinhos mais próximos para várias razões  $r_C / r_A$  estão apresentados na Tabela 13.1. Para razões  $r_C / r_A$  menores do que 0,155 o cátion muito pequeno está ligado a 2 ânions numa maneira linear. Se  $r_C / r_A$  tiver um valor entre 0,155 e 0,255, o número de coordenação para o cátion é 3. Isto significa que cada cátion se encontra circundado por 3 ânions na forma de um triângulo equilátero, com o cátion localizado no centro. O número de coordenação é 4 para  $r_C / r_A$  entre 0,225 e 0,414; o cátion está localizado no centro de um tetraédro, com ânions em cada um dos 4 cantos. Para  $r_C / r_A$  entre 0,414 e 0,732, pode-se pensar que o cátion está situado no centro de um octaédro circundado por 6 ânions, um em cada canto, como mostrado na tabela. O número de coordenação é 8 para  $r_C / r_A$  entre 0,732 e 1,0, com os ânions em todos os cantos de um cubo e um cátion posicionado no centro. Para uma razão de raio maior do que a unidade, o número de coordenação é 12. Os números de coordenação mais comuns para materiais cerâmicos são 4, 6 e 8. Tabela 13.2 dá os raios iônicos para vários ânions e cátions que são comuns para materiais cerâmicos.

Tabela 13.1 - Números de Coordenação e Geometrias para Várias Razões de Raios Iônicos Cátio/ânion ( $r_C / r_A$ ).

Tabela 13.2 - Raios Iônicos para Vários Cátions e Ânions (para um Número de Coordenação igual a 6).

## PROBLEMA EXEMPLO 13.1

### Estruturas Cristalinas Tipo AX

Alguns dos materiais cerâmicos comuns são aqueles nos quais existem iguais números de cátion e de ânion. Estes são referidos como os compostos AX, onde A denota o cátion e X o ânion. Existem várias diferentes estruturas cristalinas para os compostos AX; cada uma é normalmente denominada de acordo com um material comum que assume a particular estrutura.

**Estrutura de Sal de Rocha.** Talvez a estrutura cristalina AX mais comum é a do tipo daquela do *cloreto de sódio* (NaCl) ou do *sal de rocha*. O número de coordenação tanto para cátions quanto para ânions é 6 e, portanto, a razão de raios iônicos se situa entre aproximadamente 0,414 e 0,732. Uma célula unitária para esta estrutura cristalina (Figura 13.2) é gerada a partir de um arranjo CFC de ânions com um cátion situado no centro do cubo e um no centro de cada uma das 12 arestas do cubo. Uma estrutura cristalina equivalente resulta a partir um arranjo cúbico de face centrada de cátions. Assim, pode-se pensar que a estrutura cristalina de sal de rocha seja constituída de 2 redes CFC interpenetrantes, uma composta de cátions e a outra composta de ânions. Alguns dos materiais cerâmicos comuns que formam esta estrutura cristalina são NaCl, MgO, MnS, LiF e FeO.

Figura 13.2 - Uma célula unitária de estrutura cristalina do sal de rocha, ou cloreto de sódio (NaCl).

**Estrutura de Cloreto de Césio.** A Figura 13.3 mostra uma célula unitária para a estrutura cristalina do *cloreto de sódio* (CsCl); o número de coordenação é 8 para ambos os tipos de íons. Os ânions estão localizados em cada um dos cantos de um cubo, enquanto que no centro do cubo se encontra um único cátion. Intertroca de ânions com cátions, e vice-versa, produz a mesma estrutura cristalina. Esta não é uma estrutura CCC porque íons de 2 diferentes tipos estão envolvidos.

Figura 13.3 - Uma célula unitária da estrutura cristalina do cloreto de césio (CsCl).

**Estrutura da Blenda de Zinco.** Uma terceira estrutura AX é uma na qual o número de coordenação é 4; isto é, todos os íons estão tetraedricamente coordenados. Isto é denominado estrutura de *blenda de zinco*, ou *esfarelita*, de acordo com o termo mineralógico para o sulfeto de zinco (ZnS). Uma célula unitária está apresentada na Figura 13.4; todas as posições dos cantos e das faces da célula cúbica estão ocupadas por átomos de S, enquanto que os átomos de Zn preenchem as posições tetraédricas interiores. Uma estrutura equivalente resulta quando as

posições dos átomos de Zn e de S forem revertidas. Assim cada átomo de Zn está ligado a 4 átomos de S e vice-versa. Na maioria das vezes, a ligação atômica é altamente covalente em compostos exibindo esta estrutura cristalina, os quais incluem ZnS, ZnTe e SiC.

Figura 13.4 - Uma célula unitária para a estrutura cristalina da blenda de zinco (ZnS).

**Estrutura Cúbica do Diamante.** Para o diamante, a estrutura cristalina é uma variante da blenda de zinco, na qual átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto de Zn quanto de S), como indicado na Figura 13.5. Assim cada carbono se liga a 4 outros carbonos e estas ligações são totalmente covalentes. Esta é apropriadamente chamada a estrutura cristalina *cúbica do diamante*, que é também encontrada para outros elementos do grupo IVA na tabela periódica [por exemplo, germânio e estanho cinza, abaixo de 13°C (55°F)].

Figura 13.5 - Uma célula unitária para a estrutura cúbica do diamante.

**Estrutura da Grafita.** Uma outra polimorfa do carbono é a grafita, que tem uma estrutura cristalina (Figura 13.6) distintamente diferente daquela do diamante. Esta estrutura é composta de camadas de átomos de carbono hexagonalmente arranjados; entre as camadas, cada átomo de carbono está ligado a 3 átomos coplanares mais próximos por fortes ligações covalentes. Ligações intercamadas são mais fracas e são do tipo da de van der Waals. Grafita é mais estável do que o diamante às temperatura e pressão ambientes. Além disso, carbono pode também existir num estado não cristalino, ou amorfo.

Figura 13.6 Estrutura Cristalina da Grafita.

Grafita é às vezes considerada como um material cerâmico mesmo embora seja um elemento, contrariamente à definição normal de cerâmica (Seção 1.3). Como uma consequência das fracas ligações de van der Waals, é fácil a clivagem interplanar, que dá origem às excelentes propriedades lubrificantes da grafita. A condutividade elétrica é relativamente alta em direções cristalográficas paralelas às folhas hexagonais.

## Estruturas Cristalinas do Tipo $A_mX_p$

Se as cargas dos cátions e ânions não forem as mesmas, pode existir um composto com a fórmula  $A_mX_p$ , onde  $m$  e/ou  $p$  são diferentes de 1. Um exemplo seria  $AX_2$ , para a qual uma estrutura cristalina comum é encontrada na *fluorita* ( $CaF_2$ ). A razão de raios iônicos  $r_C/r_A$  para  $CaF_2$  é de cerca de 0,8 que, de acordo com a Tabela 13.1, dá um número de coordenação de 8. Íons cálcio estão posicionados nos centros de cubos, com íons fluoreto nos cantos. A fórmula química mostra que o número de íons  $Ca^{2+}$  que existem é apenas a metade do número de íons F e, portanto, a



estrutura cristalina seria similar àquela do CsCl (Figura 13.3), exceto que apenas a metade das posições de centros dos cubos são ocupadas por íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Uma célula unitária consiste de 8 cubos, como indicado na Figura 13.7. Outros compostos que têm esta estrutura cristalina incluem  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  e  $\text{ThO}_2$ .

Figura 13.7 - Uma célula unitária para a estrutura cristalina da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).

## Estruturas Cristalinas do Tipo $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$

É também possível para compostos cerâmicos terem mais de um tipo de cátion; para 2 tipos de cátions (representados por A e B), suas fórmulas químicas podem ser designadas por  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ . Titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), tendo cátions tanto de  $\text{Ba}^{2+}$  quanto de  $\text{Ti}^{4+}$ , cai nesta classificação. Este material tem uma *estrutura cristalina de perovskita* e propriedades eletromecânicas bastante interessantes a serem discutidas mais tarde. Em temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$  ( $248^\circ\text{F}$ ), a estrutura cristalina é cúbica. Uma célula unitária desta estrutura é mostrada na Figura 13.8; íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão situados em todos os 8 cantos do cubo e um único cátion  $\text{Ti}^{4+}$  se encontra no centro do cubo, com íons  $\text{O}^{2-}$  localizados no centro de cada uma das 6 faces.

Figura 13.8 - Uma célula unitária para a estrutura cristalina da perovskita.

A Tabela 13.3 sumaria as estruturas cristalinas de sal de rocha, cloreto de cério, blenda de zinco, fluorita e perovskita em termos de razões de raios iônicos cátion-ânion e números de coordenação e dá exemplos para cada. Naturalmente, muitas outras estruturas cristalinas cerâmicas são possíveis.

Tabela 13.3 - Sumário de Algumas Estruturas Cristalinas Cerâmicas Comuns.

## Estruturas Cristalinas a Partir do Empacotamento Denso de Ânions

Pode-se lembrar (Seção 3.11) que para metais, planos de empacotamento denso de átomos empilhados um sobre outro geram tanto a estrutura CFC quanto a estrutura cristalina HC. Similarmente, um número de estruturas cristalinas cerâmicas podem ser consideradas em termos de planos estreitamente empacotados de íons, bem como em termos de células unitárias. Ordinariamente, planos estreitamente empacotados são compostos dos ânions grandes. Como estes planos são empilhados um em cima do outro, pequenos sítios intersticiais são criados entre eles nos quais os cátions podem residir.

Estas posições intersticiais existem em 2 diferentes tipos, como ilustrado na Figura 13.9. Um tipo, rotulado *T* na figura, é circundada por 4 átomos (3 num plano e um único no plano

adjacente); esta é denominada uma **posição tetraédrica**, uma vez que linhas retas traçadas a partir dos centros das esferas circundantes formam um tetraédro de 4 lados. O outro tipo de sítio (ou posição intersticial), denominada *O* na Figura 13.9, envolve 6 esferas iônicas, 3 em cada um dos 2 planos. Uma vez que um octaédro é produzido pela junção destes 6 centros de esferas, este sítio é chamado uma **posição octaédrica**. Assim, os números de coordenação para cátions preenchendo posições tetraédricas e octaédricas são 4 e 6, respectivamente. Além disso, para cada uma destas esferas de ânion, existirão 1 posição octaédrica e 2 posições tetraédricas.

Figura 13.9 - O empilhamento de um plano de esferas(ânions) estreitamente compactadas em cima de um outro; as posições tetraédricas e octaédricas entre os planos se encontram designados por *T* e *O*, respectivamente. (A partir de W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, e J.Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*. Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Estruturas cristalinas cerâmicas deste tipo dependem de 2 fatores: (1) empilhamento das camadas aniônicas estreitamente empilhadas (são possíveis arranjos tanto CFC quanto HC que correspondem às sequências *ABCABC....* e *ABABAB....*, respectivamente) e (2) a maneira na qual os sítios intersticiais são preenchidos com cátions. Por exemplo, considere-se a estrutura cristalina de sal de rocha discutida acima. A célula unitária tem simetria cúbica e cada cátion (íon  $\text{Na}^+$ ) tem 6 ânions  $\text{Cl}$  como íons vizinhos mais próximos, como pode ser verificado a partir da Figura 13.2. Isto é, o íon  $\text{Na}^+$  no centro tem como vizinhos mais próximos 6 íons  $\text{Cl}$  que residem nos centros de cada uma das 6 aresta do cubo. A estrutura cristalina, tendo simetria cúbica, pode ser considerada em termos de um arranjo CFC de planos aniônicos estreitamente empacotados e todos os planos são do tipo  $\{111\}$ . Os cátions residem em posições octaédricas porque eles têm como vizinhos mais próximos 6 ânions. Além disso, todas as posições octaédricas são preenchidas, uma vez que existe um único sítio octaédrico por ânion e a razão de ânions para cátions é de 1:1. Para esta estrutura cristalina, a correlação entre os esquemas da célula unitária e do empilhamento de plano aniônico estreitamente empacotado está ilustrada na figura 13.10.

Figura 13.10 - Uma seção da estrutura cristalina do sal de rocha a partir da qual um canto foi removido. O exposto plano de ânions (esferas brancas dentro do triângulo) é um plano do tipo  $\{111\}$ ; os cátions (esferas escuras) ocupam posições intersticiais octaédricas.

Outras estruturas cristalinas cerâmicas, mas não todas elas, podem ser tratadas numa maneira similar; incluídas estão as estruturas da blenda de zinco e da perovskita. A *estrutura de espinélio* é uma do tipo  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ , que é encontrada para o aluminato de magnésio ou espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Com esta estrutura, os íons  $\text{O}^{2-}$  formam uma rede CFC, enquanto que íons  $\text{Mg}^{2+}$  preenchem sítios tetraédricos e  $\text{Al}^{3+}$  residem em posições octaédricas. Cerâmicas magnéticas, ou ferritas, têm uma estrutura cristalina que é ligeira variante desta estrutura de espinélio; e as características magnéticas são afetadas pela ocupação de posições tetraédricas e octaédricas (vide Seção 21.5).

## PROBLEMA EXEMPLO 13.2.

### Cálculos de Densidade Cerâmicas

É possível calcular a densidade teórica de um material cerâmico cristalino a partir dos dados de uma célula unitária numa maneira similar àquela descrita na Seção 3.5 para metais. Neste caso, a densidade  $\rho$  pode ser determinada usando uma forma modificada da Equação 3.5, como se segue:

$$\rho = n' (\sum A_C + \sum A_A) / (V_C N_A) \quad (13.1)$$

onde

$n'$  = o número de unidades de fórmula<sup>1</sup> contidas na célula unitária

$\sum A_C$  = a soma dos pesos atômicos de todos os cátions da unidade de fórmula

$\sum A_A$  = a soma dos pesos atômicos de todos os ânions da unidade de fórmula

$V_C$  = o volume da célula unitária

$N_A$  = o número de Avogadro,  $6,023 \times 10^{23}$  unidades de fórmula/mol.

---

<sup>1</sup> Por "unidade de fórmula" nós significamos todos os íons que são incluídos na unidade de fórmula química. Por exemplo, para o  $\text{BaTiO}_3$ , uma unidade de fórmula é um íon de bário, um íon de titânio e 3 íons de oxigênio.

---

## PROBLEMA EXEMPLO 13.3

### 13.3 - CERÂMICAS DE SILICATO

Silicatos são materiais compostos principalmente de silício e oxigênio, os 2 mais abundantes elementos na crosta terrestre; consequentemente, o grosso dos solos, rochas, argilas e areias se enquadram na classificação de silicato. Em lugar de caracterização das estruturas cristalinas destes materiais em termos de células unitárias, é mais conveniente usar vários arranjos de um tetraédro de  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Figura 13.11). Cada átomo de silício está ligado a 4 átomos de oxigênio, que estão situados nos cantos do tetraédro; os átomos do silício estão posicionados no centro. De vez que esta é a unidade básica dos silicatos, ela é às vezes tratada com uma entidade negativamente carregada.

Figura 13.11 - Um tetraédro silício-oxigênio ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ).

Às vezes silicatos não são considerados como sendo iônicos porque existe um significativo caráter covalente nas ligações interatômicas Si-O, que são direcionais e relativamente fortes. Independente do caráter da ligação Si-O, existem uma carga -4 associada com todo tetraédro  $\text{SiO}_4^{4-}$ , uma vez que cada um dos 4 átomos de oxigênio requerem um elétron extra para atingir uma estrutura eletrônica estável. Várias estruturas de silicatos surgem a partir dos diferentes caminhos nos quais as unidades  $\text{SiO}_4^{4-}$  podem se combinar para dar arranjos mono-, bi- e tri-dimensionais.

## Silica

Quimicamente, o material silicato mais simples é o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Estruturalmente, ele é uma rede tri-dimensional que é gerada quando cada átomo de oxigênio do canto em cada tetraédro é compartilhado por tetraédros adjacentes. Assim, o material é eletricamente neutro e todos os átomos têm estruturas eletrônicas estáveis. Sob estas circunstâncias a razão de átomos de Si para átomos de O é de 1:2, como indicado pela fórmula química.

Se estes tetraédros são arranjados numa maneira regular e ordenada, uma estrutura cristalina é formada. Existem 3 principais formas cristalinas polimorfas de sílica: quartzo, cristobalita (Figura 13.12) e tridimita. Suas estruturas são relativamente complicadas e comparativamente abertas; isto é, os átomos estão estreitamente compactados entre si. Como uma consequência, estas sílicas cristalinas têm relativamente baixas densidades; por exemplo, à temperatura ambiente o quartzo tem uma densidade de apenas  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ . A resistência das ligações interatômicas Si-O está refletida numa relativamente alta temperatura de fusão,  $1710^\circ\text{C}$  ( $3110^\circ\text{F}$ ).

Figura 13.12 - O arranjo de átomos de silício e de oxigênio numa célula unitária de cristobalita, uma polimorfa (ou poliforma) de  $\text{SiO}_2$ .

## Vidros de Sílica

Sílica pode também existir como um sólido não cristalino ou vidro, tendo um alto grau de randomicidade atômica, que é característico do líquido; um tal material é chamado *sílica fundida* ou *sílica vítrea*. Do mesmo modo que com a sílica cristalina, o tetraédro  $\text{SiO}_4^{4-}$  é a unidade básica; além desta estrutura, existe considerável desordem. As estruturas para sílicas cristalina e não-cristalina são comparadas esquematicamente na Figura 3.21. Outros óxidos (por exemplo  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$ ) podem formar estruturas vítreas, no sentido de que a cristalização ocorre com alguma dificuldade durante o resfriamento a partir do líquido.

Os vidros inorgânicos comuns que são usados para recipientes, janelas e assim por diante, são vidros de sílica aos quais foram adicionados óxidos, tais como CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os cátions destes outros óxidos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) se ajustam na rede da sílica e modificam-na numa extensão tal que a formação de uma estrutura de vidro se torna mais provável do que a de uma cristalina. A Figura 13.13 é uma representação esquemática de um vidro de silicato de sódio.

Figura 13.13 - Representação esquemática de posições de íons num vidro de silicato de sódio.

## Os Silicatos

Para os vários minerais silicatos, 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio dos cantos dos tetraédros  $\text{SiO}_4^{4-}$  são compartilhados por outros tetraédros para formar estruturas bastantes complexas. Algumas destas, representadas na Figura 13.14, têm fórmulas  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  e assim por diante; estrutura de monocadeias são possíveis, como na Figura 13.14e. Cátions positivamente carregados tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  servem para 2 papéis. Primeiro, eles compensam as cargas negativas das unidades  $\text{SiO}_4^{4-}$  de maneira que a neutralidade elétrica seja encontrada; e, segundo, estes cátions unem ionicamente os tetraédros  $\text{SiO}_4^{4-}$  entre si.

Figura 13.14 - Cinco estruturas iônicas formadas a partir de tetraédros  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

**Silicatos Simples.** Destes silicatos, os estruturalmente mais simples envolvem tetraédros isolados (Figura 13.14a). Por exemplo, forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) tem os 2 equivalentes íons  $\text{Mg}^{2+}$  associados com cada tetraédro numa tal maneira que cada íon  $\text{Mg}^{2+}$  tenha 6 ânions oxigênio como vizinhos mais próximos.

O íon  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  é formado quando 2 tetraédros compartilham um átomo de oxigênio comum (Figura 13.14b). Akermanita ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) é um mineral tendo o equivalente a 2 íons  $\text{Ca}^{2+}$  e um íon  $\text{Mg}^{2+}$  ligados a cada unidade  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ .

**Silicatos em Camadas.** Uma estrutura bi-dimensional de folha ou em camada pode também ser produzida pelo compartilhamento de 3 íons de oxigênio em cada tetraédro (Figura 13.15); para esta estrutura a fórmula unitária que se repete pode ser representada por  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ . A carga negativa líquida está associada a átomos de oxigênio não ligados projetando-se para fora do plano da página. A eletroneutralidade é ordinariamente estabelecida por uma segunda estrutura planar de folha tendo um excesso de cátions, que se ligam a estes átomos de oxigênio não ligados da folha de  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Tais materiais são chamados silicatos em folha ou em camada e sua estrutura básica é característica das argilas e outros minerais.

Figura 13.15 - Representação esquemática da estrutura em folha bidimensional de silicato tendo uma repetida fórmula unitária  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ .

A caolinita, um dos mais comuns minerais de argilas, tem uma relativamente simples estrutura em folha bicamada de silicato. A argila caolinita tem 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 tornada eletricamente neutra por uma camada adjacente de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ . Uma monocamada desta estrutura é mostrada na Figura 13.16, que está explodida na direção vertical para fornecer uma melhor perspectiva das posições dos íons; as 2 camadas distintas estão indicadas na figura. O plano intermediário de ânions consiste de íons

$O^{2-}$  da camada de  $(Si_2O_5)^{2-}$ , bem como dos íons  $OH^-$  que fazem parte da camada  $Al_2(OH)_4^{2+}$ . Enquanto que a ligação dentro da folha em bicamada é forte e intermediária entre iônica e covalente, as folhas adjacentes são apenas fracamente ligadas entre si por fracas forças de van der Waals.

Figura 13.16 - A estrutura cristalina da argila caolinita. (Adaptada a partir de W.E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics", American Ceramic Society Bulletin, Vol.30, No.4, 1951, p.140).

Um cristal de caolinita é feito de uma série destas duplas-camadas empilhadas paralelamente entre si, que formam pequenas placas planas tipicamente menores do que 1  $\mu m$  em diâmetro e aproximadamente hexagonais. Na página 392 se encontra uma micrografia eletrônica de cristais de caolinita numa grande ampliação, mostrando as placas cristalinas hexagonais das quais algumas se encontram empilhadas uma sobre a outra.

Estas estruturas em folha de silicato não estão confinadas a argilas; outros minerais também neste grupo são talco  $[Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2]$  e a mica (por exemplo, muscovita,  $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ ], que são importantes matérias primas cerâmicas. Como poderia ser deduzido a partir das fórmulas químicas, as estruturas para alguns silicatos estão entre as mais complexas de todos os materiais inorgânicos.

#### 13.4 - IMPERFEIÇÕES EM CERÂMICAS

##### **Defeitos Atômicos Puntuais**

Defeitos atômicos envolvendo átomos hospedeiros podem existir em compostos cerâmicos. Tal como com metais, são possíveis tanto vacâncias quanto intersticiais; entretanto, uma vez que materiais cerâmicos contêm íons de pelo menos 2 tipos, defeitos para cada um dos tipos de íons podem ocorrer. Por exemplo, em NaCl, podem existir intersticiais e vacâncias de Na e intersticiais e vacâncias de Cl. É altamente improvável que existam apreciáveis concentrações de ânions intersticiais. O ânion é relativamente grande e para ajustá-lo numa pequena posição intersticial, substanciais deslocamentos nos íons circunvizinhos devem ser introduzidas. Vacâncias aniônicas e catiônicas e um intersticial de cátion estão representadas na Figura 13.17.

Figura 13.17 - Representações esquemáticas de vacâncias de cátion e de ânion e de um intersticial de cátion. (A partir de W.G. Moffatt, G.W.Pearsall e J.Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78, Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A expressão **estrutura de defeito** é às vezes usada para designar os tipos e concentrações de defeitos atômicos em cerâmicas. Uma vez que átomos existem como íons carregados, quando estruturas de defeitos são consideradas, condições de eletroneutralidade devem ser mantidas. **Eletroneutralidade** é o estado que existe quando existem iguais números de cargas positivas e negativas dos íons. Como uma consequência, defeitos em cerâmicas não ocorrem sozinhos. Um tal tipo de defeito envolve o par constituído de uma vacância de cátion e um intersticial de cátion. Isto é chamado um **defeito de Frenkel** (Figura 13.18). Pode-se pensar nele como sendo formado por um cátion deixando a sua posição normal e se movendo para um sítio intersticial. Não há nenhuma mudança em carga porque o cátion mantém a mesma carga positiva como um intersticial.

Um outro tipo de defeito encontrado em materiais AX é um par de vacância de cátion e vacância de ânion conhecido como um **defeito Schottky**, também esquematicamente diagramado na Figura 13.18. Pode-se pensar neste defeito como sendo criado pela remoção de um cátion e um ânion a partir do interior do cristal e a seguir colocando-os numa superfície externa. Uma vez que tanto cátions quanto ânions têm a mesma carga e uma vez que para cada vacância de ânion existe uma vacância de cátion, a neutralidade de carga do cristal é mantida.

Figura 13.18 - Diagrama esquemático mostrando defeitos Frenkel e Schottky em sólidos iônicos. (A partir de W.G. Moffatt, G.W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78, Copyright 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A razão de cátions para ânions não é alterada pela formação de um defeito de Frenkel ou de um defeito Schottky. Se nenhum outro defeito estiver presente, diz-se que o material é estequiométrico. **Estequiometria** pode ser definida para um composto iônico como um estado onde existe a exata razão de cátions para ânions como prevista pela fórmula química. Por exemplo, o NaCl é estequiométrico se a razão de íons  $\text{Na}^+$  para íons Cl for exatamente 1:1. Uma cerâmica é *não-estequiométrica* se houver qualquer desvio a partir desta exata razão.

Não-estequiometria pode ocorrer para algum material cerâmico no qual existirem 2 estados de valência (ou iônicos) para um dos tipos de íons. Óxido de ferro (wüstita, FeO), é um tal material, uma vez que o ferro pode estar presente nos estados tanto de  $\text{Fe}^{3+}$  quanto de  $\text{Fe}^{2+}$ ; o número de cada um destes tipos de íons depende da temperatura e da pressão de oxigênio do ambiente. A formação de um íon  $\text{Fe}^{3+}$  quebra a eletroneutralidade do cristal pela introdução de uma carga +1 em excesso, que deve ser compensada por algum tipo de defeito. Isto pode ser realizado pela formação de uma vacância de  $\text{Fe}^{2+}$  (ou a remoção de 2 cargas positivas) para cada 2 íons  $\text{Fe}^{3+}$  que são formados (Figura 13.19). O cristal não está mais estequiométrico porque existe um íon de O a mais do que íons de Fe; entretanto, o cristal remanesce eletricamente neutro. Este fenômeno é bastante comum em óxido de ferro, e, de fato, sua fórmula química é às vezes escrita como  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (onde  $x$  é alguma fração pequena e variável substancialmente menor do que a unidade) para indicar uma condição de não-estequiometria com uma deficiência de Ferro.

Figura 13.19 - Representação esquemática de uma vacância de  $\text{Fe}^{2+}$  em FeO que resulta a partir da formação de 2 íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

## Impurezas em Cerâmicas

Átomos de impureza podem formar soluções sólidas em materiais cerâmicos do mesmo modo que eles fazem em metais. Soluções sólidas dos tipos tanto substitucional quanto intersticial são possíveis. Para o tipo intersticial, o raio iônico da impureza deve ser relativamente pequeno em comparação com o ânion. De vez que existem tanto ânions quanto cátions, uma impureza substitucional substituirá o íon hospedeiro ao qual é o mais similar no sentido elétrico: se o átomo de impureza normalmente forma um cátion num material cerâmico, ele muito provavelmente substituirá o cátion hospedeiro. Por exemplo, em cloreto de sódio, íons impureza  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  muito provavelmente substituiria os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , respectivamente. Representações esquemáticas para cátion e ânion substitucionais bem como impurezas intersticiais estão mostradas na Figura 13.20. Para encontrar qualquer apreciável solubilidade sólida de átomos de impureza substitucionais, o tamanho iônico e a carga iônica deveriam ser aproximadamente iguais àqueles de íons hospedeiros. Para um íon impureza tendo uma carga diferente daquele do íon hospedeiro ao qual ele substitui, o cristal deve compensar esta diferença em carga de maneira que a eletroneutralidade seja mantida no sólido. Um meio de realizar isto é pela formação de defeitos de rede - vacâncias ou intersticiais de ambos os tipos de íons, como discutido acima.

Figura 13.20 - Representação esquemática de átomos de impureza intersticiais, ânion-substitucional e cátion-substitucional num composto iônico. (Adaptado a partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

## PROBLEMA EXEMPLO 13.4

### 13.5 - DIAGRAMAS DE FASES CERÂMICAS

Diagramas de fases têm sido experimentalmente determinadas para um grande número de sistemas cerâmicos. Para diagramas de fases binários ou bi-componentes, é frequentemente o caso em que os 2 componentes são compostos que compartilham um elemento comum, às vezes oxigênio. Estes diagramas podem ter configurações similares a sistemas metal-metal e elas são interpretadas do mesmo modo. Para uma revisão da interpretação de diagramas de fases, o leitor deve se dirigir à Seção 9.6.

#### O Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Um dos relativamente simples diagramas de fases cerâmicas é aquele encontrado no sistema óxido de alumínio-óxido de cromo, Figura 13.21. Este diagrama tem a mesma forma daquela do diagrama de fase isomorfa cobre-níquel (Figura 9.2a), consistindo de regiões de um único líquido e um único



sólido separadas por uma região bifásica sólido-líquido tendo a forma de uma lâmina. A solução sólida  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  é uma solução sólida substitucional na qual  $\text{Al}^{3+}$  substitui  $\text{Cr}^{3+}$  e vice-versa. Ela existe para todas as composições abaixo do ponto de fusão da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porquanto íons tanto de alumínio quanto de cromo têm a mesma carga bem como raios iônicos similares (0,053 e 0,062 nm, respectivamente). Além disto, tanto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quanto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  têm a mesma estrutura cristalina.

Figura 13.21 - Diagrama de fase de óxido de alumínio-óxido de cromo. (Adaptado a partir 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 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

O diagrama de fases para um sistema de óxido (Figura 13.22) é similar em muitos aspectos ao diagrama chumbo-magnésio (Figura 9.16). Existe uma fase intermediária, ou melhor, um composto chamado *espinélio*, que tem a fórmula química  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ou  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ). Mesmo embora espinélio seja um composto distinto [de composição 50 mol% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 mol% de  $\text{MgO}$  (73% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -27% em peso de  $\text{MgO}$ )], ele é representado no diagrama de fases como um campo monofásico em vez de uma linha vertical, como para  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  (Figura 9.16); isto é, existe uma faixa de composições na faixa espinélio é um composto estável. O espinélio é não-estequiométrico para composição outra que não 50 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50mol%MgO. Além disso, existe limitada solubilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $\text{MgO}$  abaixo de cerca de 1600°C (2900°F) na extremidade esquerda da Figura 13.22, que é devida principalmente à diferença em carga e raios dos íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (0,072 versus 0,053 nm). Pelas mesmas razões,  $\text{MgO}$  é virtualmente insolúvel em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como evidenciado por uma ausência de uma solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Também, são encontrados 2 eutéticos, um em cada lado do campo da fase espinélio e espinélio estequiométrico se funde congruentemente ao redor de 2100°C (3800°F).

Figura 13.22 - O diagrama de fases óxido de magnésio-óxido de alumínio; SS denota solução sólida. (Adaptado a partir de A.M.Alper, R.N. McNally, P.H. Ribbe e R.C. Doman, "The System  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, **45**, 1962, p.264; e D.M.Roy, R.Roy e E.F. Osborn, "The System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  and Influence of Carbonate and Nitrate Ions on the Phase Equilibria", *Am. J.Sci.*, **251**, 1953, p.341).

### O Sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Um outro importante sistema cerâmico binário é aquele do óxido de zircônio (zircônia) e óxido de cálcio (cálcia); uma porção deste diagrama está mostrada na Figura 13.23. O eixo horizontal se estende apenas até cerca de 31% em peso de  $\text{CaO}$  (50 mol% de  $\text{CaO}$ ), composição na qual o composto  $\text{ZrCaO}_3$  se forma. Vale a pena notar que as reações eutética (2280°C e 24,5% em peso de  $\text{CaO}$ ), eutetóide (940°C e 6,3% em peso de  $\text{CaO}$ ) e peritética (2560°C e 7,7% em peso de

CaO) são encontradas neste sistema.

Figura 13.23 - Uma porção do diagrama de fases zircônia-cálcia; SS denota solução sólida. (Adaptada a partir de "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", por P.Duwez, F.Odell and F.H.Brown, Jr., *J.Am.Ceram.Soc.*, **35**, [5], 109, (1952). Reimpresso por permissão da American Ceramic Society).

Pode-se notar também a partir da Figura 13.23 que existem neste sistema fases tendo 3 diferentes estruturas cristalinas, isto é, tetragonal, monoclínica e cúbica.  $ZrO_2$  pura experimenta uma transformação tetragonal à monoclínica a  $1000^{\circ}C$  ( $1832^{\circ}F$ ). Uma relativamente grande mudança de volume acompanha esta transformação, resultando na formação de trincas, que tornam o utensílio cerâmico inútil. Este problema foi superado pela "estabilização" da zircônia pela adição de 8 a 14% em peso de CaO para formar a fase cúbica. Tanto no aquecimento quanto no resfriamento, esta fase cúbica não experimenta nenhuma transição de fase e assim a resistência ao trincamento é significativamente melhorada.

### O Sistema $SiO_2$ - $Al_2O_3$

Comercialmente, o sistema sílica-alumina é um importante uma vez que os principais constituintes de muitos refratários cerâmicos são estes 2 materiais. Figura 13.24 mostra o diagrama de fases  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ . A forma polimórfica de sílica que é estável nestas temperaturas é denominada *crystalita*, cuja célula unitária é mostrada na Figura 13.12. Sílica e alumina não são mutuamente solúveis uma na outra, o que é evidenciado pela ausência de soluções sólidas terminais em ambas as extremidades do diagrama de fases. Também, pode ser notado que o composto intermediário *mulita*,  $3Al_2O_3$ - $2SiO_2$ , forma-se em composições de cerca de 72% em peso de  $Al_2O_3$ , que se funde incongruentemente a  $1828^{\circ}C$  ( $3322^{\circ}F$ ). Existe um eutético único a  $1587^{\circ}C$  ( $2890^{\circ}F$ ) e 7,7% em peso de  $Al_2O_3$ . Nas Seções 14.10 e 14.11, são discutidos materiais cerâmicos refratários, para os quais sílica e alumina são os principais constituintes.

Figura 13.14 - O diagrama de fases sílica-alumina. (Adaptado a partir de I.A. Aksay e J.A. Pask, *Science*, **183**, 70, 1974. Copyright 1974 por the AAAS.).

## PROPRIEDADES MECÂNICAS

Materiais cerâmicos são algo limitados em aplicabilidade por suas propriedades mecânicas, que em muitos aspectos são inferiores àsquelas de metais. A principal desvantagem é uma disposição à fratura catastrófica de uma maneira frágil com muito pouca absorção energia.

### 13.6 - FRATURA FRÁGIL DE CERÂMICAS

À temperatura ambiente, tanto a cerâmica cristalina quanto a cerâmica não-cristalina quase sempre se fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta a uma carga de tração aplicada. Os tópicos de fratura frágil e mecânica da fratura, como discutido anteriormente nas Seções 8.4 e 8.5, também se relacionam à fratura de materiais cerâmicos; eles serão revistos brevemente neste contexto.

O processo de fratura frágil consiste da formação e propagação de trincas através da seção reta de material numa direção perpendicular à carga aplicada. Crescimento de trinca em cerâmicas cristalinas é usualmente através dos grãos (isto é, transgranular) e ao longo de planos cristalográficos (ou de clivagem) específicos, planos de alta densidade atômica.

As resistências à fratura medidas de materiais cerâmicos são substancialmente menores do que previstas pela teoria das forças de ligação interatômicas. Isto pode ser explicado pela muito pequenas e onipresentes falhas (defeitos) no material que servem como elevadores de tensão - pontos nos quais a magnitude de uma tensão de tração aplicada é amplificada. O grau de amplificação da tensão depende do comprimento da trinca e raio de curvatura da ponta de acordo com a Equação 8.1, sendo o mais alto para defeitos longos e apontados. Estes elevadores de tensão podem ser diminutas trincas da superfície ou do interior (microtrincas), poros internos e cantos de grão, que são virtualmente impossível de eliminar ou controlar. Por exemplo, mesmo umidade e contaminantes na atmosfera podem introduzir trincas superficiais em fibras de vidro recém conformadas; estas trincas afetam deterioradamente a resistência mecânica. Uma concentração de tensão numa ponta de defeito pode causar a formação de uma trinca, que pode propagar-se até eventual falha.

A medida da capacidade de um material cerâmico para resistir à fratura quando uma trinca estiver presente é especificada em termos de tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura de deformação plana,  $K_{Ic}$ , como discutida na Seção 8.5, é definida de acordo com a expressão

$$K_{Ic} = Y \sigma (\pi a)^{1/2} \quad (13.2)$$

onde  $Y$  é um parâmetro adimensional que é função das geometrias tanto da amostra quanto da trinca,  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $a$  é o comprimento de uma trinca superficial ou a metade do comprimento de uma trinca interna. A propagação de trinca não ocorrerá enquanto o lado direito da equação 13.2 for menor do que a tenacidade à fratura por deformação plana do material. Valores de tenacidade à fratura por deformação plana para materiais cerâmicos são menores do que aqueles para metais; tipicamente eles estão abaixo de 9000 psi (polegada)<sup>1/2</sup> [ou, 10 MPa(m)<sup>1/2</sup>]. Valores de  $K_{Ic}$  para vários materiais cerâmicos estão incluídos na Tabela 8.1.

Sob algumas circunstâncias, a fratura de materiais cerâmicos ocorrerá por lenta propagação de trincas, quando tensões forem estáticas em natureza e o lado direito da equação 13.2 for menor do que  $K_{Ic}$ . Este fenômeno é chamado *fadiga estática*, ou *fratura retardada*; o uso do termo "fadiga" é algo enganador porquanto uma fratura possa ocorrer na ausência de tensões cíclicas (fadiga de metal foi discutida no Capítulo 8). Observou-se que este tipo de fratura é especialmente sensível às condições ambientais, especificamente quando umidade estiver presente na atmosfera. Relativamente ao mecanismo, um processo de corrosão sob tensão provavelmente ocorre nas pontas das trincas; isto é, a combinação de uma tensão de tração aplicada e dissolução de material conduz a um afinamento e a um alongamento das trincas até que, por fim, uma trinca

crece até um tamanho de rápida propagação de acordo com Equação 8.3. Além disso, a duração da aplicação da tensão que precede a fratura decresce com o aumento da tensão. Consequentemente, quando se especifica a resistência à fadiga estática, o tempo de aplicação da tensão deveria também ser estipulado. Vidros de silicados são especialmente susceptíveis a este tipo de fratura; ele tem sido também observado em outros materiais cerâmicos para incluir porcelana, cimento portland, cerâmicas de alta alumina, titanato de bário e nitreto de silício.

Existe usualmente considerável variação e dispersão na resistência à fratura para muitas amostras de um específico material cerâmico frágil. Uma distribuição de resistências à fratura para o cimento portland está mostrada na Figura 13.25. Este fenômeno pode ser explicado pela dependência da resistência à fratura em relação à probabilidade da existência de um defeito que seja capaz de iniciar uma trinca. Esta probabilidade varia de amostra a amostra do mesmo material e depende da técnica de fabricação e de qualquer subsequente tratamento. Tamanho ou volume da amostra também influencia a resistência à fratura; quanto maior a amostra tanto maior esta probabilidade de existência de defeito e tanto menor a resistência à fratura.

Figura 13.25 - Distribuição de frequência de resistências à fratura observadas para um cimento portland. (A partir de W. Weibull, *Ing. Vetensk. Akad.*, Proc. 151, No. 153, 1939).

Para tensões compressivas, não existe nenhuma amplificação de tensão associada com quaisquer defeitos existentes. Por esta razão, cerâmicas frágeis exibem muito maiores resistências em compressão do que em tração e elas são geralmente utilizadas quando condições de carga são compressivas. Também, a resistência à fratura de uma cerâmica frágil pode ser melhorada acentuadamente pela imposição de tensões compressivas residuais em sua superfície. Uma maneira de realizar isto é por revenimento térmico (Vide Seção 14.4).

Foram desenvolvidas teorias estatísticas que em conjunção com os dados experimentais são usadas para determinar o risco de fratura de um dado material; uma discussão desta está além do escopo do presente tratamento. Entretanto, devido à dispersão nas resistências à fratura medidas de materiais cerâmicos, o uso de valores médios e de fatores de segurança como discutido na Seção 6.12 não são normalmente empregados para os propósitos de projeto.

Como uma consequência do processo de fabricação, alguns sistemas cerâmicos retêm porosidade residual, que normalmente existe como poros isolados pequenos, aproximadamente esféricos. Porosidade é usualmente deletéria à resistência à fratura destes materiais por 2 razões: (1) poros reduzem área de seção reta através da qual uma carga é aplicada; e (2) eles também agem como concentradores de tensão - para um poro esférico isolado, uma tensão de tração aplicada é amplificada por um fator de 2. A influência da porosidade é bastante acentuada; experimentalmente tem sido observado que a resistência de muitas cerâmicas decresce exponencialmente com o aumento da porosidade.

### 13.7 - COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

## Módulo de Ruptura

O comportamento tensão-deformação de cerâmicas frágeis não é usualmente determinado por um teste de tração como delineado na Seção 6.2, por 2 razões. Primeiro, é difícil preparar e testar corpos de prova tendo a requerida geometria; e segundo, existe uma significativa diferença em resultados obtidos de testes conduzidos nos modos de compressão e de tração. Portanto, um mais adequado testes de flexão transversal é mais frequentemente empregado, no qual uma amostra em forma de haste tendo uma seção circular ou retangular é dobrada até à fratura usando uma técnica de carregamento de 3 ou 4 pontos ; o esquema de carregamento de 3 pontos está ilustrado na Figura 13.26. No ponto de carregamento, a superfície de cima da amostra é colocada num estado de compressão, enquanto que a superfície da base encontra-se em tração. A tensão é calculada a partir da espessura da amostra, do momento de flexão e do momento de inércia da seção reta; estes parâmetros estão anotados na Figura 13.26 para seções retas retangular e circular.

Figura 13.26 - Um esquema de carregamento de 3 pontos para medição do comportamento tensão-deformação e módulo de ruptura de cerâmicas frágeis, incluindo expressões para cálculo de tensão para seções retas retangular e circular.

A tensão máxima, ou tensão na fratura usando este teste de flexão, é conhecida como o **módulo de ruptura**, ou a *resistência à flexão*, um importante parâmetro mecânico para cerâmicas frágeis. Para uma seção reta retangular, o módulo de ruptura  $\sigma_{mr}$  é igual a

$$\sigma_{mr} = 3 F_f L / 2bd^2 \quad (13.3a)$$

onde  $F_f$  é a carga na fratura,  $L$  é a distância entre os pontos de apoio e os outros parâmetros estão indicados na Figura 13.26. Quando a seção reta é circular, então

$$\sigma_{mr} = F_f L / \pi R^3 \quad (13.3b)$$

$R$  sendo o raio da espécie.

Os valores característicos do módulo de ruptura para vários materiais cerâmicos são dados na Tabela 13.4. De vez que, durante a flexão, uma amostra é submetida a tensões tanto compressivas quanto trativas, a magnitude do seu módulo de ruptura é maior do que a resistência à fratura por tração. Além disso,  $\sigma_{mr}$  dependerá do tamanho da amostra; como explicado na seção anterior, com crescente volume da amostra (sob tensão) há um aumento da severidade de defeito e, conseqüentemente, um decréscimo no módulo de ruptura.

## Módulo Elástico

O comportamento elástico tensão-deformação para materiais cerâmicos usando estes testes de flexão transversal é similar aos resultados do teste de tração para metais: existe uma correlação linear entre tensão e deformação. A Figura 13.27 compara o comportamento tensão-deformação até a fratura para o óxido de alumínio (alumina) e o vidro. De novo, a inclinação na região elástica é

o módulo de elasticidade; a faixa de módulos de elasticidade para materiais cerâmicos está entre cerca de  $10 \times 10^6$  e  $70 \times 10^4$  psi ( $7 \times 10^4$  e  $50 \times 10^4$  MPa), sendo ligeiramente maior do que para metais. A Tabela 13.4 lista valores para vários materiais cerâmicos.

Figura 13.27 - Comportamento típico tensão-deformação até a fratura para óxido de alumínio e vidro.

Tabela 13.4 - Tabelamento do Módulo de Ruptura (Resistência à Flexão) e Módulo de Elasticidade para 8 Materiais Cerâmicos Comuns.

### 13.8 - MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Embora à temperatura ambiente a maioria dos materiais cerâmicos sofra fratura antes do início da deformação plástica, vale a pena uma breve exploração dos possíveis mecanismos. A deformação plástica é diferente para cerâmicas cristalinas e não-cristalinas; entretanto, cada uma é discutida.

#### **Cerâmicas Cristalinas**

Para cerâmicas cristalinas, ocorre a deformação plástica, tal como com metais, pelo movimento de discordâncias (Capítulo 7). Uma razão para a dureza e a fragilidade destes materiais é a dificuldade do escorregamento (ou movimento de discordância). Existem poucos sistemas de escorregamento (planos cristalográficos e direções cristalográficas dentro daqueles planos) ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. Esta é uma consequência da natureza eletricamente carregada dos íons. Para escorregamento em algumas direções, íons de carga similar são colocados em estreita proximidade entre si; por causa da repulsão eletrostática, este modo de escorregamento é muito restringido. Isto não é um problema em metais, uma vez que todos os átomos estão eletricamente neutros.

#### **Cerâmicas Não-Cristalinas.**

Deformação plástica não ocorre por movimento de discordância para cerâmicas não-cristalinas porque não existe nenhuma estrutura cristalina regular. Em vez disto, estes materiais se deformam por *escoamento viscoso*, a mesma maneira na qual os líquidos se deformam; a taxa de deformação é proporcional à tensão aplicada. Em resposta a uma tensão cizalhante aplicada, átomos ou íons se deslizam uns sobre os outros quebrando e recompondo ligações interatômicas. Entretanto, não existe nenhuma maneira ou direção pré-escrita na qual isto ocorre, como com as discordâncias. Escoamento viscoso numa escala macroscópica está demonstrado na Figura 13.28.

Figura 13.28 - Representação do escoamento viscoso de um líquido ou vidro fluido em resposta a

uma força cizalhante aplicada.

A propriedade característica para escoamento viscoso, **viscosidade**, é uma medida de materiais não-cristalinos à deformação. Para escoamento viscoso num líquido, que origina a partir de tensões cizalhantes impostas por 2 placas planas paralelas, a viscosidade  $\eta$  é a razão da tensão cizalhante aplicada  $\tau$  e a mudança na velocidade  $dv$  com a distância  $dy$  numa direção perpendicular às placas e no sentido das placas para longe, ou

$$\eta = \tau / (dv/dy) = (F/A)/(dv/dy) \quad (13.4)$$

Este esquema está representado na Figura 13.28.

As unidades de viscosidade são poises (P) e pascal-segundo (Pa-s);  $1 \text{ P} = 1 \text{ dina.s.cm}^{-2}$ , e  $1 \text{ Pa-s} = 1 \text{ N.s.m}^{-2}$ . Conversão de um sistema de unidades para o outro é feita de acordo com

$$10 \text{ P} = 1 \text{ Pa.s}$$

Líquidos têm relativamente baixas viscosidades; por exemplo, a viscosidade da água à temperatura ambiente é de cerca de  $10^{-3}$  Pa.s. Por outro lado, vidros têm extremamente grandes viscosidades à temperatura ambiente, que são atribuídas à forte ligação interatômica. À medida em que a temperatura é elevada, a magnitude da ligação é diminuída, o movimento de deslizamento ou fluxo dos átomos ou íons é facilitado e subsequentemente existe uma acompanhante queda na viscosidade. Uma discussão da dependência da viscosidade dos vidros em relação à temperatura é deferida à Seção 14.2.

## 13.9 - CONSIDERAÇÕES MECÂNICAS MISCELÂNEAS

### Influência da Porosidade

A porosidade residual que existe em muitas peças cerâmicas como um resultado dos processos de fabricação tem uma influência deletéria sobre as propriedades elásticas. Por exemplo, a magnitude do módulo de elasticidade  $E$  decresce com a fração de volume de porosidade  $P$  de acordo com a relação

$$E = E_o [ 1 - 1,9 P + 0,9 P^2 ] \quad (13.5)$$

onde  $E_o$  é o módulo de elasticidade de material não poroso.

### Dureza

Uma propriedade mecânica benéfica de cerâmicas é a sua dureza, que é às vezes utilizada quando

uma ação abrasiva ou moedora é requerida; de fato, os materiais mais duros conhecidos são cerâmicos. Uma listagem de um número de diferentes materiais de acordo com a dureza Knoop está contida na Tabela 13.5. Apenas cerâmicas tendo dureza Knoop de cerca de 1000 ou maior são utilizadas por causa de suas características abrasivas.

Tabela 13.5 - Dureza Knoop Aproximada (100g decarga) para Sete Materiais Cerâmicos.

## Fluência

Às vezes materiais cerâmicos experimentam deformação de fluência como um resultado de exposição a tensões (usualmente compressivas) a elevadas temperaturas. Em geral, o comportamento de fluência tempo-deformação de cerâmicas é similar àquele dos metais (Seção 8.13); entretanto, fluência ocorre em temperaturas maiores em cerâmicas. Testes compressivos de fluência a alta temperatura são conduzidos em materiais cerâmicos para determinar deformação de fluência como uma função da temperatura e do nível de tensão.

## SUMÁRIO

Ambos os estados cristalino e não-cristalino são possíveis em cerâmicas. Uma vez que estes materiais são compostos de cátions e ânions eletricamente carregados, a estrutura cristalina é determinada pela magnitude da carga e o raio de cada tipo de íon. Algumas das estruturas cristalinas mais simples são descritas em termos de célula unitária; várias destas foram discutidas (estruturas de sal de rocha, cloreto de cério, blenda de zinco, diamante cúbico, grafita, fluorita, perovskita e espinélio).

Para os silicatos, estrutura é mais convenientemente representada por meio de tetraédros  $\text{SiO}_4^{4-}$  interconectantes. Estruturas relativamente complexas podem resultar quando outros cátions (por exemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) e ânions (por exemplo,  $\text{OH}^-$ ) são adicionados. As estruturas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), vidro de sílica e vários silicatos simples e em camadas foram apresentadas.

Em relação aos defeitos de ponto atômicos, intersticiais e vacâncias para cada tipo de ânion e cátion são possíveis. Estas imperfeições às vezes ocorrem aos pares como defeitos de Frenkel e Schottky para assegurar que a eletroneutralidade do cristal seja mantida. Adição de átomos de impureza pode resultar na formação de soluções sólidas substitucionais ou intersticiais. Qualquer desbalanceamento de carga criado por íons impureza pode ser compensado pela geração de vacâncias ou intersticiais do íon hospedeiro.

Diagramas de fase para sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram discutidos. Estes diagramas são especialmente úteis no assessoramento do desempenho de alta temperatura de materiais cerâmicos.

À temperatura ambiente, virtualmente todas as cerâmicas são frágeis. Microtrincas, cuja presença é muito difícil de controlar, resultam em amplificação de tensões de tração aplicadas e respondem por relativamente baixas resistências à fratura (módulos de ruptura). Esta amplificação não ocorre com cargas compressivas e, conseqüentemente, cerâmicas são mais fortes em compressão. Resistências representativas de materiais cerâmicos são determinadas pela realização



de testes de flexão transversais até à fratura.

Qualquer deformação plástica de cerâmicas cristalinas é um resultado do movimento de discordâncias; a fragilidade destes materiais é, em parte, explicada pelo limitado número de operáveis sistemas de escorregamento. O modo de deformação plástica para materiais monocristalinos é por escoamento viscoso; uma resistência de material à deformação é expressa como viscosidade. À temperatura ambiente, a viscosidade de muitas cerâmicas não cristalinas é extremamente alta.

Em adição à sua inerente fragilidade, materiais cerâmicos são distintivamente duros. Também, desde que estes materiais são frequentemente utilizados a elevadas temperaturas e sob cargas aplicadas, características de fluência são importantes.

## TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Ânion	defeito Frenkel	Estequiometria
Cátion	módulo de ruptura	posição tetraédrica
estrutura de defeito	posição octaédrica	viscosidade
Eletroneutralidade	defeito Schottky	

## REFERÊNCIAS

- BERGERON, C.G. and S.H. RISBUD, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- BUDWORTH, D.W., *An Introduction to Ceramic Science*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
- CHARLES, R.J., "The Nature of Glasses", *Scientific American*, Vol.217, No.3, September 1967, pp.126-136.
- GILMAN, J.J., "The Nature of Ceramics", *Scientific American*, Vol.217, No.3, September 1967, pp.112-124.

## 14. APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS

### 14.1 - INTRODUÇÃO

A discussão precedente, das propriedades de materiais, demonstrou que existe uma significativa disparidade entre as características físicas de metais e de cerâmicas. Consequentemente, estes materiais são utilizados em tipos totalmente diferentes de aplicações e, neste sentido, tendem a complementar-se entre si, e também com os polímeros. Um grande número de materiais cerâmicos caem num esquema de classificação por aplicação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as recentemente desenvolvidas cerâmicas avançadas. A Figura 14.1 apresenta uma "árvore" destes vários tipos; alguma discussão é devotada a cada tipo neste capítulo.

Figura 14.1 - Classificação de materiais cerâmicos com base na aplicação.

Um interesse principal na aplicação de materiais cerâmicos é o método de fabricação. Muitas das operações de conformação de metais discutidas no Capítulo 12 baseiam-se em fundição e/ou técnicas que envolvem alguma forma de deformação plástica. De vez que materiais cerâmicos têm relativamente altas temperaturas de fusão, ligotá-los é normalmente impraticável. Além disso, em muitas instâncias a fragilidade destes materiais impede sua deformação. Algumas peças cerâmicas são conformadas a partir de pós (ou agregados de partículas) que devem finalmente ser secas e queimadas. Formas de vidro são conformadas a temperaturas elevadas a partir de uma massa líquida que se torna muito viscosa no resfriamento. Cimento são conformados colocando-os em forma de uma pasta flúida que se endurece e assume um conjunto permanente em virtude de reações químicas. Um esquema de "árvore" para estes vários tipos de técnicas de conformação cerâmica está apresentado na Figura 14.2. Cada tipo é discutido com o grupo de cerâmicas com as quais é mais frequentemente empregado.

Figura 14.2 - Um esquema de classificação para as técnicas de conformação cerâmica discutidas neste capítulo.

## VIDROS

Os vidros são um grupo de cerâmicas familiares; recipientes, janelas, lentes e "fiberglass" representam aplicações típicas. Conforme já mencionado, eles são silicatos não cristalinos contendo outros óxidos, notavelmente  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que influenciam as propriedades do vidro. Um típico vidro de soda-cal consiste de aproximadamente 70% em peso de  $\text{SiO}_2$ , o restante sendo principalmente  $\text{Na}_2\text{O}$  (soda) e  $\text{CaO}$  (cal ou cálcia). As composições de vários materiais de vidro estão contidas na Tabela 14.1. Possivelmente, os 2 principais predicatos destes materiais são sua

transparência ótica e a relativa facilidade com que eles podem ser fabricados.

Tabela 14.1 - Composições e Características de Alguns dos Vidros Comerciais Comuns

## 14.2 - PROPRIEDADES DOS VIDROS

Antes de nós discutirmos técnicas específicas de conformação de vidros, algumas propriedades dos vidros sensíveis à temperatura devem ser apresentadas. Materiais vítreos, não-cristalinos não se solidificam da mesma maneira que fazem os materiais cristalinos. No resfriamento, um vidro se torna mais e mais viscoso de modo contínuo com o decréscimo da temperatura; não existe nenhuma temperatura definida na qual o líquido se transforma a um sólido como acontece com os materiais cristalinos. De fato, uma das distinções entre materiais cristalinos e não-cristalinos reside na dependência do volume específico (ou volume por unidade de peso - o recíproco da densidade) em relação à temperatura, como ilustrada na Figura 14.3. Para materiais cristalinos, existe um decréscimo descontínuo em volume na temperatura de fusão,  $T_m$ . Entretanto, para materiais vítreos, o volume decresce continuamente com a redução da temperatura; ocorre um pequeno decréscimo na inclinação da curva o qual é chamado **temperatura de transição vítrea**,  $T_g$ . Abaixo desta temperatura, o material é considerado como sendo um vidro; acima dela, o material é primeiro um líquido super-resfriado e depois um líquido (no sentido crescente da temperatura).

Figura 14.3 - Contraste de comportamentos de volume específico-versus temperatura de materiais cristalino e não-cristalino. Materiais cristalinos solidificam-se na temperatura de fusão:  $T_m$ . O característico do estado não-cristalino é a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

Também importante em operações de conformação de vidro é a característica viscosidade-temperatura do vidro. A Figura 14.4 grafica o logaritmo da viscosidade versus a temperatura para sílica fundida e vidros de alta sílica, borossilicato e soda-cálcia. Na escala de viscosidade vários pontos específicos que são importante na fabricação e processamento de vidros estão assinaladas:

- (1) O **ponto de fusão** corresponde à temperatura na qual a viscosidade é 10 Pa-s (100P); o vidro é fluido suficiente para ser considerado como um líquido.
- (2) O **ponto de trabalho** representa a temperatura na qual a viscosidade é  $10^3$  Pa-s ( $10^4$  P); o vidro é facilmente deformado nesta viscosidade.
- (3) O **ponto de amolecimento**, a temperatura na qual a viscosidade é  $4 \times 10^6$  Pa-s ( $4 \times 10^7$  P), é a temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar significativas alterações dimensionais.
- (4) O **ponto de recozimento** é a temperatura na qual a viscosidade é  $10^{12}$  Pa-s ( $10^{13}$  P); nesta temperatura a difusão atômica é suficientemente rápida de tal maneira que quaisquer tensões

residuais podem ser removidas dentro de cerca de 15 minutos.

(5) O **ponto de deformação** corresponde à temperatura na qual a viscosidade se torna  $3 \times 10^{13}$  Pa-s ( $3 \times 10^{14}$  P); para temperaturas menores do que o ponto de deformação, a fratura ocorrerá antes do estabelecimento da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea estará acima do ponto de deformação.

Figura 14.4 - Logaritmo da viscosidade versus temperatura para sílica fundida e vários vidros de sílica. (de E.B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol.6, Academic Press, New York, 1968, p.262).

Muitas operações de conformação de vidros são realizadas dentro da faixa de trabalho entre as temperaturas de trabalho e de amolecimento.

Naturalmente, a temperatura na qual ocorre cada um destes pontos depende da composição do vidro. Por exemplo, o ponto de amolecimento para os vidros soda-cálcia e o de 96% de sílica, conforme Figura 14.4, são cerca de 700 e 1550°C, respectivamente. Isto é, operações de conformação pode ser executadas em temperaturas significativamente inferiores para o vidro soda-cálcia. A conformabilidade de um vidro é numa grande extensão confeccionada pela sua composição.

### 14.3 - CONFORMAÇÃO DE VIDRO

Vidro é produzido por aquecimento das matérias primas até uma temperatura elevada acima da qual ocorre a fusão. A maioria dos vidros comerciais são de uma variedade de sílica-soda-cálcia; a sílica é usualmente suprida como uma areia quartzítica comum, enquanto que  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  são adicionadas como barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e calcário ( $\text{CaCO}_3$ ). Para a maioria das aplicações, especialmente quando a transparência ótica é importante, é essencial que o produto vidro seja homogêneo e livre de poros. Homogeneidade é encontrada por fusão completa e mistura íntima dos ingredientes de partida. A porosidade resulta a partir de pequenas bolhas de gás que são produzidas; estas devem ser absorvidas no banho líquido ou de outra maneira eliminadas, o que requer ajuste apropriado da viscosidade do material fundido.

São usados 4 diferentes métodos de conformação para fabricar produtos de vidro: prensagem, sopro, estiramento e conformação de fibra. Prensagem é usada na fabricação de peças de parede relativamente grossas tais como pratos e tigelas. A peça de vidro é conformada por aplicação de pressão num molde de ferro fundido revestido com grafita que tenha a forma desejada; o molde é ordinariamente aquecido para assegurar uma superfície igual (uniforme).

Embora algum sopro de vidro seja feito à mão, especialmente para objetos de arte, o processo foi completamente automatizado para a produção de jaras de vidro, garrafas e bulbos de lâmpadas. As várias etapas envolvidas numa tal técnica está ilustrada na figura 14.5. A partir de uma preforma de partida, conforma-se uma forma temporária por prensagem mecânica num molde. Esta peça é inserida dentro de um molde de acabamento ou de sopro e forçada a conformar-se aos contornos do molde pela pressão criada por um sopro de ar.

Figura 14.5 - Técnica de prensagem e de sopro para a produção de uma garrafa de vidro. (Adaptada a partir de C.J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Reproduzido por permissão de Pitman Publishing Ltd., London.).

Estiramento é usada para formar peças longas de vidro tais como chapa, vidro, tubo e fibras, que têm uma seção reta constante. Um processo pelo qual chapa de vidro é formada está ilustrado na Figura 14.6; ela pode também ser fabricada por laminação. Planitude e acabamento superficial podem ser melhorados significativamente pela flutuação da chapa num banho de estanho líquido a uma elevada temperatura; a peça é lentamente resfriada e subsequentemente tratada termicamente por recozimento.

Figura 14.6 - Um processo de estiramento contínuo de chapa de vidro (de W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Fibras de vidro contínuas são formadas numa operação bastante sofisticada de estiramento. O vidro líquido é contido numa câmara de aquecimento de platina. Fibras são formadas pelo estiramento do vidro líquido através de muitos orifícios pequenos na base da câmara. A viscosidade do vidro, que é crítica, é continuamente controlada pelas temperaturas da câmara e do orifício.

## 14.4 - TRATAMENTO TÉRMICO DE VIDROS

### Redozimento

Quando um material cerâmico é resfriado a partir de uma temperatura elevada, tensões internas, denominadas tensões térmicas, podem ser introduzidas como um resultado da diferença na taxa de resfriamento e contração térmica entre as regiões da superfície e do interior. Estas tensões térmicas são importantes em cerâmicas frágeis, especialmente vidros, de vez que elas podem enfraquecer o material ou, em casos extremos, conduzir à fratura, que é denominada **choque térmico** (vide Seção 20.5). Normalmente, tentativas são feitas para evitar tensões térmicas, o que podem ser realizadas por resfriamento da peça numa taxa suficientemente baixa. Uma vez tais tensões tenham introduzidas, entretanto, eliminação, ou pelo menos a redução da sua magnitude, é possível por um tratamento de recozimento no qual a vidraria é aquecida ao ponto de recozimento e a seguir resfriamento lentamente até à temperatura ambiente.

### Revenimento de Vidro

A resistência mecânica de uma peça de vidro pode ser melhorada pela introdução

intencional de tensões superficiais residuais compressivas. Isto pode ser realizado por um processo de tratamento térmico denominado **revenimento térmico**. Com esta técnica, a vidraria é aquecida até uma temperatura acima da região de transição vítrea porém abaixo do ponto de amolecimento. Ela é a seguir resfriada até a temperatura ambiente num jato de ar ou, em alguns casos, num banho de óleo. As tensões residuais surgem das diferenças nas taxas de resfriamento para as regiões da superfície e do interior. Inicialmente, superfície se resfria mais rapidamente e, uma vez trazidas até uma temperatura abaixo do ponto de deformação, se tornam rígidas. Neste momento, o interior, tendo se resfriado menos rapidamente, estará numa temperatura maior (acima do ponto de deformação) e, portanto, se encontra ainda plástico. Com o continuado resfriamento, o interior tenta contrair-se num grau maior do que permite o exterior agora rígido. Assim, o interior tende a puxar o exterior para dentro, ou a impor tensões radiais para dentro. Como uma consequência, após a peça de vidro ter-se resfriado até a temperatura ambiente, ela sofre tensões compressivas na superfície, com tensões de tração nas regiões do interior. A distribuição de tensão à temperatura ambiente ao longo de uma seção reta de uma placa de vidro está representada esquematicamente na Figura 14.7.

Figura 14.7 - Distribuição de tensão residual à temperatura ambiente ao longo da seção reta de uma placa de vidro revenida. (de W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2a. Edição, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.

A falha de materiais cerâmicos quase sempre resulta a partir de uma trinca que é iniciada na superfície por uma aplicada tensão de tração. Para causar fratura de uma peça de vidro revenida, a magnitude de uma tensão de tração externamente aplicada deve ser grande suficiente para primeiro superar a tensão superficial compressiva residual e, em adição, tensionar a superfície em tração suficientemente para iniciar a trinca, que pode se propagar a seguir. Para um vidro não revenido, uma trinca será introduzida num nível de tensão externa menor e, consequentemente, a resistência à fratura será menor.

Vidro revenido é usado para aplicações nas quais alta resistência mecânica é importante; estas incluem portas grandes, parabrisa de automóvel e lentes de óculos.

## 14.5 - VITRO-CERÂMICAS

Muitos vidros inorgânicos podem ser feito para transformar de um estado não-cristalino para um que seja cristalino pelo apropriado tratamento térmico a alta temperatura. Este processo, chamado **devitrificação**, ordinariamente é evitado porque vidro devitrificado, sendo policristalino, não é transparente. Também, tensões podem ser introduzidas como um resultado de mudanças de volume que acompanham a transformação, fornecendo um produto material relativamente fraco. Todavia, para alguns vidros esta transformação de devitrificação pode ser administrada na extensão na qual é produzido um material finamente granulado que é livre de tensões residuais; um tal produto é denominado **vitro-cerâmica**. Um agente nucleante (frequentemente dióxido de titânio) deve ser adicionado para induzir o processo de cristalização ou de devitrificação. Características desejáveis de vitro-cerâmica incluem um baixo coeficiente de expansão térmica, tal que o utensílio de vitro-cerâmica não experimenta choque térmico; em adição, resistências mecânicas e

condutividades térmicas relativamente altas são encontradas. Possivelmente, o mais traente atributo desta classe de materiais é a facilidade com a qual eles podem ser fabricados; técnicas convencionais de conformação de vidro podem ser usadas convenientemente na produção em massa de utensílios praticamente isentos de poro.

Vitro-cerâmicas fabricadas comercialmente sob os nomes comerciais de Pyroceram, Cer-Vit e Herculit. Os usos mais comuns destes materiais são louças de forno-estufa e de mesa, principalmente por causa de sua excelente resistência ao choque térmico e sua alta condutividade térmica. Elas também servem como isoladores e como substratos de placas de circuito impresso. Uma típica vitro-cerâmica é também incluída na Tabela 14.1 e a microestrutura de um material comercial é mostrada na página 430.

## PRODUTOS DE ARGILA

Uma das matérias primas cerâmicas mais largamente empregadas é a argila. Este ingrediente barato, encontrado na natureza em grande abundância, às vezes é usado na forma como minerado sem nenhuma melhoria de qualidade. Uma outra razão para sua popularidade reside na facilidade com que produtos de argila podem ser conformados; quando misturados nas apropriadas proporções, argila e água formam uma massa plástica que é muito susceptível à conformação. A peça formada é seca para remover alguma umidade, após o que é queimada numa temperatura elevada para melhorar sua resistência mecânica.

A maioria dos produtos baseados na argila cai em duas largas classificações: os **produtos estruturais de argila** e as **louças brancas**. Os produtos estruturais de argila incluem tijolos de construção, telhas e tubos de esgoto (manilhas) - aplicações nas quais a integridade estrutural é importante. As cerâmicas de louças brancas se tornam brancas após **queima** em alta temperatura. Incluídas neste grupo estão a porcelana, olaria (cerâmica de barro), louças de mesa, porcelana chinesa e instalações de encanamento (louças sanitárias). Em adição à argila, muitos destes produtos também contêm ingredientes não-plásticos, que influenciam as mudanças que ocorrem durante os processos de secagem e de queima e as características da peça acabada.

### 14.6 - AS CARACTERÍSTICAS DA ARGILA

Os minerais de argila desempenham 2 muito importantes papéis nos corpos cerâmicos. Primeiro, quando água é adicionada, eles se tornam plásticos, condição denominada hidroplasticidade. Esta propriedade é muito importante nas operações de conformação, como discutido abaixo. Em adição, argila se funde ao longo de uma faixa de temperatura; assim uma peça cerâmica densa e forte pode ser produzida durante a queima sem fusão completa de tal maneira que a desejada forma é mantida. Esta faixa de temperatura de fusão, naturalmente, depende da composição da argila.

Argilas são aluminossilicatos, sendo compostas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que contêm água quimicamente combinada. Elas têm uma larga faixa de características físicas, composições químicas e estruturas; as impurezas comuns incluem compostos (usualmente óxidos) de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro, e também alguma matéria orgânica. Estruturas cristalinas para os minerais de argila são relativamente complicadas; entretanto, uma característica predominante é

uma estrutura em camadas. Os minerais de argila mais comuns que são de interesse têm o que é chamada a estrutura da caolinita. A argila caolinita  $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$  tem a estrutura cristalina mostrada na Figura 13.16. Quando água é adicionada, as moléculas da água se ajustam no meio destas folhas em camadas e formam um filme fino ao redor das partículas da argila. As partículas ficam assim livres para se mover entre si, o que responde pela resultante plasticidade da mistura água-argila.

## 14.7 - COMPOSIÇÕES DE PRODUTOS DE ARGILA

Em adição à argila, muitos destes produtos (em particular as louças brancas) também contêm alguns ingredientes não-plásticos; os minerais não-argilosos incluem pedregulho, ou quartzo finamente moído, e um fundente tal como feldspato. O quartzo é usado principalmente como um material de enchimento, sendo barato, relativamente duro e quimicamente não-reativo. Ele experimenta pouca mudança durante o tratamento térmico a alta temperatura porque ele tem alto ponto de fusão; quando fundido, entretanto, quartzo tem a capacidade de formar um vidro.

Quando misturado com argila, um fundente forma um vidro que tem relativamente baixo ponto de fusão. Os feldspatos são alguns agentes fundentes mais comuns; eles são um grupo de materiais alumino-silicatos que contêm íons  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ .

Como poderia ser esperado, as mudanças que ocorrem durante os processos de a secagem e queima e também as características da peça acabada são influenciadas pelas proporções destes 3 constituintes: argila, quartzo e fundente. Uma porcelana típica poderia conter aproximadamente 50% de argila, 25% de quartzo e 25% de feldspato.

## 14.8 - TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

Os materiais no estado como-minerado usualmente têm que passar por operação de moagem na qual o tamanho da partícula é reduzida; isto é realizado por peneiramento ou classificação granulométrica para fornecer produto pulverizado tendo desejadas faixas de tamanhos de partículas. Para sistemas multicomponentes, pós devem ser integralmente misturados com água e talvez outros ingredientes para dar características de escoamento que sejam compatíveis com a particular técnica de conformação. A peça conformada deve ter suficiente resistência mecânica para permanecer intacta durante as operações de transporte, secagem e queima. Duas técnicas comuns de conformação são utilizadas para a conformação de composições baseadas em argilas: **conformação hidroplástica e moldagem em barbotina.**

### Conformação Hidroplástica

Como mencionado acima, minerais de argila, quando misturados com água, se tornam altamente plásticos e maleáveis e podem ser moldados sem trincamento; entretanto, eles têm extremamente baixas resistências ao escoamento. A consistência (razão água-argila) da massa hidroplástica deve dar uma resistência ao escoamento suficiente para permitir um utensílio conformado manter a sua forma durante o manuseio e secagem.



A técnica mais comum de conformação hidroplástica é a extrusão, na qual uma massa cerâmica plástica de partida é forçada através de um orifício de uma matriz tendo a desejada geometria de seção transversal; é similar à extrusão dos metais (Figura 12.2c). Tijolos, tubos, blocos cerâmicos e telhas são todos eles comumente fabricados usando conformação hidroplástica. Usualmente a cerâmica plástica é forçada através da matriz por meio de uma pua (trado) movida a motor e às vezes ar é removido numa câmara de vácuo para melhorar a densidade. Colunas internas ôcas na peça extrusada (por exemplo, tijolos de construção) são conformadas por insertos situados dentro de uma matriz.

### **Moldagem em Barbotina**

Um outro processo de conformação usado para composições baseadas em argila é a moldagem em barbotina. Uma lama ("slip") a ser moldada por este processo é uma suspensão de argila e/ou outros materiais não-plásticos em água. Quando vazada dentro de um molde poroso (comumente feito de gesso), água da lama é absorvida para dentro do molde, deixando para trás uma camada sólida na parede do molde cuja espessura depende do tempo. Este processo pode ser continuado até que toda a cavidade do molde se torne sólida (moldagem sólida), como demonstrado na Figura 14.8a. Ou ele pode ser encerrado quando a casca na parede atinge a espessura desejada, mediante inversão do molde e o vazamento do excesso de lama; isto é denominado moldagem por drenagem (Figura 14.8b). À medida em que a peça se seca e se contrai, ela se desgarrará da parede do molde (liberando-se); neste tempo o molde pode ser desmontado e a peça moldada removida.

Figura 14.8 - As etapas em (a) moldagem sólida em barbotina e (b) moldagem por drenagem em barbotina, usando um molde de gesso. (de W.D. Kingery, *Intoduction to Ceramics*. Copyright 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A natureza da lama é extremamente importante; ela deve ter uma alta massa específica e ainda ser muito fluida e vazável. Estas características dependem da razão sólido-para-água e outros agentes que são adicionados. Uma satisfatória taxa de moldagem é um requisito essencial. Em adição, a peça moldada deve ser livre de bolhas e deve ter baixa contração na secagem e uma resistência mecânica relativamente alta.

As propriedades do molde em si influenciam a qualidade da moldagem. Normalmente, gesso, que é econômico, relativamente fácil para fabricar em forma intrincadas e reusável, é usado como o material do molde. Muitos moldes são ítems multipeças que devem ser montados antes da moldagem. Também, a porosidade do molde pode ser variada para controlar a taxa de moldagem. As formas cerâmicas bastante complexas que podem ser produzidas por meio de moldagem em barbotina incluem louças de lavatório sanitário, objetos de arte e especializados utensílios de laboratório científico tais como tubos cerâmicos.

## **14.9 - SECAGEM E QUEIMA**

Uma peça cerâmica que foi conformada hidroplasticamente ou por moldagem em barbotina retém significativa porosidade e insuficiente resistência mecânica para a maioria das aplicações. Em adição, ela pode conter algum líquido (por exemplo, água), que foi adicionado para ajudar nas operações de conformação. O líquido é removido num processo de secagem; densidade e resistência mecânica são melhoradas como um resultado de tratamento térmico de alta temperatura ou processo de queima. Um corpo que tenha sido conformado e seco mas não queimado é denominado **verde**. Técnicas de secagem e queima são críticas na medida em que defeitos que ordinariamente tornam os utensílios inúteis (por exemplo, empeno, distorção e trincas) podem ser introduzidos durante a operação. Estes defeitos normalmente resultam a partir de tensões que são estabelecidas a partir da contração não uniforme.

### **Secagem**

À medida em que o corpo cerâmico baseado em argila se seca, ele experimenta alguma contração. Nos estágios iniciais de secagem as partículas da argila estão virtualmente circundadas e separadas entre si por um filme de água. À medida em que a secagem progride e água é removida, a separação interparticular decresce, o que é manifestada como contração (Figura 14.9). durante a secagem é crítico controlar a taxa de remoção da água. Secagem em regiões do interior de um corpo é realizada pela difusão de moléculas de água para a superfície onde evaporação ocorre. Se a taxa de evaporação for maior do que a taxa de difusão, a superfície se secará (e como uma consequência se contrairá) mais rapidamente do que o interior, com uma alta probabilidade da formação dos defeitos acima mencionados. A taxa de evaporação superficial deveria ser diminuída até, no máximo, igual à taxa de difusão da água; a taxa de evaporação pode ser controlada pela temperatura, umidade e vazão de ar.

Figura 14.9 - Vários estágios na remoção da água a partir dos espaços interparticulares da argila durante o processo de secagem. (a) Corpo úmido. (b) Corpo parcialmente seco, (c) Corpo completamente seco. (de W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Outros fatores também influenciam contração. Um destes é a espessura do corpo; contração não-uniforme e formação de defeito são mais pronunciadas em peças grossas do que em peças finas. O conteúdo de água do corpo formado também é crítico; quanto maior o teor de água, tanto mais extensa é a contração. Consequentemente, o teor de água é ordinariamente mantido tão baixo quanto possível. Tamanho de partícula da argila também tem uma influência; a contração é acentuada à medida em que o tamanho de partícula é decrescido. Para minimizar a contração, o tamanho das partículas podem ser aumentadas, ou materiais não-plásticos tem relativamente grandes tamanhos de partícula podem ser adicionado à argila.

### **Queima**

Após a queima, um corpo é usualmente queimado numa temperatura entre 900 e 1400°C; a temperatura de queima depende da composição e das desejadas propriedades da peça acabada. Durante a operação de queima, a densidade é adicionalmente aumentada (com um acompanhante decréscimo na porosidade) e a resistência mecânica é acentuada.

Quando os materiais baseados em argila são aquecidos até elevadas temperaturas, ocorrem algumas reações bastante complexas e envolvidas. Uma destas reações é a **vitrificação**, a formação gradual de um vidro líquido que se escoia para dentro do volume de poro preenchendo-o. O grau de vitrificação depende da temperatura de queima e do tempo, bem como da composição do corpo. A temperatura na qual a fase líquida se forma é baixada pela adição de agentes fundentes tais como feldspato. Esta fase fundida se escoia ao redor das partículas ainda não fundidas e preenche os poros como um resultado das forças de tensão superficial (ou ação capilar); contração também acompanha este processo. No resfriamento, esta fase fundida forma uma matriz vítrea que resulta num corpo denso e forte. Assim, a microestrutura final consiste da fase vitrificada, quaisquer partículas de quartzo não reagidas e alguma porosidade. A Figura 14.10 é uma fotomicrografia de uma porcelana queimada na qual podem ser vistos alguns desses elementos microestruturais.

Figura 14.10 - Fotomicrografia de uma amostra de porcelana sinterizada (atacada 10s, a 0°C, 4%HF) mostrando grãos de quartzo (partículas grandes claras), grãos de feldspato parcialmente dissolvidos (partículas pequenas indistintas), uma matriz vítrea (argila) e poros escuros. 400x. (de W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p.536, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

O grau de vitrificação, naturalmente, controla as propriedades à temperatura ambiente dos utensílios cerâmicos; resistência mecânica, durabilidade e densidade são todas elas melhoradas à medida em que o grau de vitrificação aumenta. A temperatura de queima determina a extensão na qual a vitrificação ocorre; isto é, a vitrificação aumenta à medida em que a temperatura de queima sobe. Tijolos de construção são ordinariamente queimados a 900°C e são relativamente porosos. Por outro lado, a queima da porcelana altamente vitrificada, cujas bordas sendo óticamente translúcidas, ocorre em temperaturas muito maiores. Completa vitrificação é evitada durante a queima, de vez que o corpo se torna demasiado macio e entra em colapso.

## REFRATÁRIO

Uma outra importante classe de cerâmicas que são utilizadas em grandes tonelagens são as cerâmicas de refratários. As salientes propriedades destes materiais incluem a capacidade de suportar altas temperaturas sem fusão ou decomposição e a capacidade de remanescer não reagidos e inertes quando expostos a ambientes severos. Em adição, a capacidade de proporcionar isolamento térmico é muitas vezes uma consideração importante. Materiais refratários são

comercializados numa variedades de formas, mas tijolos são as mais comuns. Aplicações típicas incluem revestimentos de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamentos térmicos metalúrgicos e geração de potência.

Naturalmente, o desempenho de uma cerâmica refratária, num grande grau, depende de sua composição. Nesta base, existem várias classificações, quais sejam, refratários sílico-aluminosos, de sílica, básicos e especiais. Composições para um número de refratários comerciais estão listadas na Tabela 14.2. Para muitos materiais comerciais, as matérias primas ingredientes consistem de partículas tanto grandes quanto pequenas, que podem ter diferentes composições. Na queima, as partículas finas normalmente são envolvidas na formação de uma fase de ligação, que é responsável para aumentada resistência mecânica do tijolo; esta fase pode ser predominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é normalmente inferior àquela na qual a peça refratária foi queimada.

Tabela 14.2 - Composições de 5 Materiais Cerâmicos Refratários Comuns.

Porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para produzir um tijolo refratário adequado. Resistência mecânica, capacidade de suportar carga, e resistência ao ataque pelos materiais corrosivos todas elas crescem com a redução da porosidade. Ao mesmo tempo, características de isolamento térmico e resistência ao choque térmico são diminuídas com a redução da porosidade. Naturalmente, a porosidade ótima depende das condições de serviço.

## 14.10 - REFRATÁRIOS SÍLICO-ALUMINOSOS

Os ingredientes principais para os refratários sílico-aluminosos são misturas de argilas sílico-aluminosas de alta pureza, alumina e sílica, usualmente contendo entre 25 e 45% em peso de alumina. De acordo com o diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Figura 13.24, ao longo desta faixa de composição a máxima temperatura possível sem a formação de uma fase líquida é  $1587^\circ\text{C}$ . Abaixo desta temperatura as fases de equilíbrio são mulita e sílica (cristobalita). Durante o uso em serviço do refratário a presença de uma pequena quantidade de uma fase líquida podem ser permitida sem comprometer a integridade mecânica. Acima de  $1587^\circ\text{C}$ , a fração da fase líquido dependerá da composição do refratário. O aumento o teor de alumina aumentará a temperatura máxima de serviço, permitindo a formação de uma pequena quantidade de líquido.

Tijolos de refratário sílico-aluminoso são usados principalmente em construção de fornos, para confinar atmosferas quentes e para isolar termicamente membros estruturais em relação temperaturas excessivas. Para tijolo sílico-aluminoso, resistência mecânica não é ordinariamente uma consideração importante, porque suporte de cargas estruturais usualmente não é requerido. Algum controle é normalmente mantido sobre a precisão dimensional e estabilidade dimensional do produto acabado.

## 14.11 - REFRAATÓRIOS DE SÍLICA

O principal ingrediente para os refratários de sílica, às vezes denominado refratários ácidos, é sílica. Estes materiais, bem conhecidos pela sua capacidade de suportar carga a alta temperatura, são comumente usados nas abóbadas arqueadas de fornos de fabricação de aço e de vidro; para estas aplicações, temperaturas tão altas quanto 1650°C pode ser realizadas. Sob estas condições alguma porção pequena do tijolo existirá realmente como um líquido. A presença de concentrações mesmo pequenas de alumina tem uma influência adversa no desempenho destes refratários, que pode ser explicada pelo diagrama de fases sílica-alumina, Figura 13.24. De vez que a composição eutética (7,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está muito próxima à extremidade da sílica do diagrama de fases, mesmo pequenas adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abaixará a temperatura liquidus significativamente, o que significa que substanciais quantidades de líquido podem estar presentes em temperaturas acima de 1600°C. Assim o teor de alumina deveria ser mantido num mínimo, normalmente entre 0,2 e 1,0% em peso.

Estas materiais refratários são também resistentes a escórias que sejam ricas em sílica (denominadas escórias ácidas) e são às vezes usados como vasos de contenção (armazenamento) para elas. Por outro lado, eles são prontamente atacados por escórias compostas de uma alta proporção de  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{MgO}$  (escórias básicas) e contato com estes materiais óxidos deveria ser evitado.

## 14.12 - REFRAATÓRIOS BÁSICOS

Os refratários que são ricos em periclásio, ou magnésia ( $\text{MgO}$ ), são denominados básicos; eles podem conter também compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é deletéria ao seu desempenho em alta temperatura. Refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias contendo altas concentrações de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ , e encontram extensivo uso em alguns fornos de soleira aberta para fabricação de aços. (Na verdade, atualmente os fornos de aciaria em vigor são os de Conversores LD e os Fornos elétricos a Arco Trifásico de Ultra Alta Potência).

## 14.13 - REFRAATÓRIOS ESPECIAIS

Existem ainda outros materiais cerâmicos refratários que são usados para aplicações refratárias bastante especializadas. Alguns desses são materiais óxidos de relativamente alta pureza, muitos dos quais podem ser produzidos com muito pouca porosidade. Incluídos nesse grupo estão alumina, sílica, magnésia, berília ( $\text{BeO}$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ). Outros incluem compostos de carbeto, em adição ao carbono e grafita. Carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) tem sido usado como elementos de aquecimento a resistência elétrica, como material de cadinho e em como componentes interno de forno. Carbono e grafita são muito refratários, mas encontra limitada aplicação por causa da sua susceptibilidade à oxidação em temperaturas acima de cerca de 800°C. Como poderia ser esperado, estes refratários especializados são relativamente caros.

#### 14.14 - ABRASIVOS

Cerâmicas abrasivas são usadas como material de desgaste, moagem e corte de outros materiais, que necessariamente é mais macio. Portanto, o principal requisito para este grupo de materiais é a dureza ou resistência ao desgaste; em adição, um alto grau de tenacidade é essencial para assegurar que as partículas abrasivas não se fraturem facilmente. Além disso, altas temperaturas podem ser produzidas a partir de forças de fricção abrasivas, de modo que alguma refratariedade é também desejável.

Diamantes, tanto o natural quanto o sintético, são utilizados como abrasivos; entretanto, eles são relativamente caros. Os abrasivos cerâmicos mais comuns incluem carbetto de silício, carbetto de tungstênio (WC), óxido de alumínio (ou corundum) e areia de sílica.

Abrasivos são usados em várias formas - ligados aos discos de abrasivos, como abrasivos revestidos, e como grãos soltos. No primeiro caso, partículas abrasivas estão ligadas a um disco por meio de uma cerâmica vítrea ou uma resina orgânica. A estrutura superficial deveria conter alguma porosidade; um contínuo escoamento de corrente de ar ou líquido refrigerante dentro dos poros que circundam os grãos refratários prevenirá seu excessivo aquecimento. A Figura 14.11 mostra a microestrutura de dois abrasivos ligados, revelando os grãos abrasivos, a fase ligante e os poros.

Figura 14.11 - Fotomicrografia de abrasivos cerâmicos ligados (a) carbetto de silício (50x) e (b) óxido de alumínio (100x). Em ambas fotomicrografias, as regiões claras são degrãos abrasivos ( $\text{SiC}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); as áreas cinza e preta são de fase ligante e porosidade, respectivamente. (de W.D. Kingery, H.K. Bowen, e D.R.Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2a.Edição, p. 568. Copyright 1976 por John Wiley & Sons. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Abrasivos revestidos são aqueles nos quais um pó abrasivo é revestido sobre algum tipo de material de papel ou de tecido; lixa d'água é provavelmente o exemplo mais familiar. Madeira, metais, cerâmicas e plásticos são todos eles frequentemente moídos e polidos usando esta forma de abrasivos.

Discos de lixamento, lapidação e polimento às vezes empregam grãos de abrasivo soltos que são deliberadamente entregues em algum tipo de veículo baseado em óleo ou água. Diamantes, corundum, carbetto de silício e rouge (um óxido de ferro) são usados em forma solta sobre uma variedade de faixas de tamanhos de grão.

#### 14.15 - PRENSAGEM DE PÓ

Várias técnicas de conformação cerâmica já tem sido discutidas em relação à fabricação de vidros e produtos de argila. Um outro importante e comumente usado método que garante um tratamento breve é a prensagem de pó. Prensagem de pó, o análogo cerâmico à metalurgia do pó, é usada para fabricar composições tanto de argila quanto de não-argila, incluindo cerâmicas eletrônica e magnética bem como alguns produtos de tijolos refratários. Em essência, uma massa em

pó, usualmente contendo uma pequena quantidade de água ou outro ligante, é compactada para dar a forma desejada, por pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazio é minimizada pelo uso de partículas grossas e finas misturadas em apropriadas proporções. Não há nenhuma deformação plástica das partículas durante a compactação, como haveria com os pós metálicos. Uma função do ligante é lubrificar as partículas do pó quando elas se movem umas em relação às outras no processo de compactação.

Existem 3 procedimentos básicos de prensagem de pó: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem à quente. Para prensagem uniaxial, o pó é compactado numa matriz metálica por pressão que é aplicada numa única direção. A peça conformada toma a configuração da matriz e dos pratos através dos quais a pressão é aplicada. Este método é confinado a formas que são relativamente simples; entretanto, taxas de produção são altas e o processo é barato. As etapas envolvidas numa tal técnica estão ilustradas na Figura 14.12.

Figura 14.12 - Representação esquemática das etapas na prensagem uniaxial de pó. (a) A cavidade da matriz é enchida com o pó. (b) O pó é compactado por meio de pressão aplicada ao topo da matriz. (c) A peça compactada é ejetada por ação elevante do punção da base. (d) o sapato de enchimento empurra para longe da matriz a peça compactada e a etapa de enchimento é repetida. (de W.D. Kingery, Editor, *Ceramic Fabrication Processes*, MIT Press. Copyright 1958 por Massachusetts Institute of Technology).

Para prensagem isostática, o material em pó é contido num envoltório de borracha e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto é, ela tem a mesma magnitude em todas as direções). São possíveis formas mais complicadas do que com a prensagem uniaxial; entretanto, a técnica isostática consome mais tempo e é mais cara.

Para os procedimentos tanto uniaxial quanto isostático, uma operação de queima é requerida após a operação de prensagem. Durante a queima a peça conformada se contrai e experimenta uma redução de porosidade e uma melhoria da integridade mecânica. Estas mudanças ocorrem pela coalescência das partículas de pó numa massa mais densa num processo denominado **sinterização**. O mecanismo de sinterização é esquematicamente ilustrado na Figura 14.13. Após a prensagem, muitas das partículas do pó se tocam entre si (Figura 14.13a). Durante o estágio inicial de sinterização, pescoços se formam ao longo da região de contato entre partículas adjacentes; em adição, um contorno de grão se forma dentro de cada pescoço, e todo o interstício entre partículas se torna um poro (Figura 14.13b). À medida em que a sinterização progride, os poros se tornam menores e mais esféricos em forma (Figura 14.13c). Micrografias eletrônicas de varredura de um material de alumina sinterizada estão mostradas na Figura 14.14. A força motriz para a sinterização é a redução na área superficial total da partícula; energias de superfície são maiores em magnitude do que as energias de contorno de grão. Sinterização é realizada abaixo da temperatura de fusão de maneira que uma fase líquida geralmente não está presente. O transporte de massa necessário para afetar as mudanças mostradas na Figura 14.13 é realizado por difusão atômica a partir das partículas massivas para as regiões de pescoço.

Figura 14.13 - Para um compactado de pó, mudanças microestruturais que ocorrem durante a

queima. (a) Partículas do pó após a prensagem. (b) Coalescência de partícula e formação de poro à medida em que a sinterização começa. (c) À medida em que a sinterização se processa, os poros mudam de tamanho e forma.

Figura 14.14 - Micrografias eletrônicas de varredura de um compactado de pó de óxido de alumínio sinterizado a 1700°C para (a) 2,5 minutos e (b) 6 minutos. Como pode ser notado, com o aumento do tempo de sinterização existe um decréscimo na porosidade total e um aumento do tamanho de grão. 5000x. (de W.D.Kingery, H.K. Bowen e D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2a. edição, p.483. Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Com prensagem à quente, a prensagem de pó e o tratamento térmico são executados simultaneamente - o agregado de pó é compactado numa temperatura elevada. Este procedimento é usado para materiais que não formam uma fase líquida exceto numa temperatura muito alta e impraticável; em adição, ela é utilizada quando altas densidades sem apreciável crescimento de grão são desejadas. Esta é uma técnica de fabricação cara que tem algumas limitações. Ela é custosa em termos de tempo, de vez que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo. Em adição, o molde é usualmente caro para fabricar e ordinariamente tem uma curta vida.

## 14.16 - CIMENTOS

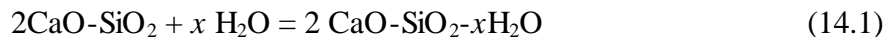
Vários materiais cerâmicos familiares são classificados como cimentos inorgânicos: cimento, gesso e cal, como um grupo, são produzidos em quantidades extremamente grandes. O fator característico destes materiais é que, quando misturados com água, eles formam uma pasta que subsequentemente se cura e endurece. Este traço é especialmente útil no sentido de que estruturas sólidas e rígidas tendo justamente qualquer forma podem ser prontamente conformadas. Também alguns destes materiais agem como uma fase ligante que quimicamente liga agregados particulados numa única estrutura coesa. Sob estas circunstâncias o papel do cimento é similar àquele da fase ligante vítrea que se forma quando produtos de argila e alguns tijolos refratários são queimados. Uma importante diferença, entretanto, é que a ligação cimentícia se desenvolve à temperatura ambiente.

Deste grupo de materiais, cimento portland é consumido nas mais altas tonelagens. Ele é produzido por moagem e íntima mistura de argila e minerais portadores de cal nas proporções apropriadas e a seguir aquecimento da mistura até cerca de 1400°C num forno rotativo; este processo, às vezes conhecido como calcinação, produz mudanças físicas e químicas nas matérias primas. O produto "clinker" resultante é então moído para dar um pó fino ao qual uma pequena quantidade de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para retardar o processo de cura. Este produto é o cimento portland. As propriedades do cimento portland, incluindo o tempo de cura e a resistência mecânica final, num grande grau depende de sua composição.

Vários constituintes diferentes são encontrados no cimento portland, o principal deles sendo o silicato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) e silicato dicálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). A cura e o endurecimento



deste material resulta 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 silicato dicálcico é como se segue:



onde  $x$  é variável e depende de quanta água é disponível. Estes produtos hidratados estão na forma de géis complexos ou substâncias cristalinas que forma a ligação cimentícia. Reações de hidratação começa justo logo quando água é adicionada ao cimento. Estas se manifestam primeiramente como cura (isto é, o enrijecimento da pasta até então plástica), que ocorre logo após a mistura, usualmente dentro de várias horas. Endurecimento da massa segue como um resultado de hidratação adicional, um processo relativamente lento que pode continuar por um tempo tão longo quanto vários dias. Dever-se-ia enfatizar que o processo pelo qual o cimento endurece não é secagem, mas, em vez disso, hidratação na qual água realmente participa numa reação de ligação química.

O cimento portland é denominado um cimento hidráulico porque sua dureza se desenvolve por reações químicas com água. Ele é usado principalmente em argamassa e concreto para agregar numa massa coesa, agregados de partículas inertes (areia e/ou cascalho); esses são considerados materiais compósitos (vide Seção 17.2). Outros materiais de cimento, tais como cal, são não hidráulicos; isto é, compostos outros que não água (por exemplo,  $\text{CO}_2$ ) são envolvidos na reação de endurecimento.

## 14.17 - CERÂMICAS AVANÇADAS

Embora as cerâmicas tradicionais discutidas anteriormente respondam pelo grosso da produção, o desenvolvimento de novas e o que é denominado "cerâmicas avançadas" começou e continuará para estabelecer um destacado nicho em nossas avançadas tecnologias. Em particular, propriedades elétricas, magnéticas e óticas e combinações únicas de propriedades para cerâmicas têm sido exploradas numa hoste (grande número) de novos produtos; alguns destes são discutidos nos Capítulos 19, 21 e 22. Além disso, cerâmicas avançadas são, ou têm potencial para ser, utilizadas em máquinas de combustão interna e turbinas, como placa de armadura, em embalagem eletrônica, como ferramentas de corte e para conversão, estocagem e geração de energia. Algumas delas serão agora discutidas.

### Aplicações em Máquinas Térmicas

Materiais de cerâmicas avançadas estão justo começando a ser utilizadas em motores automobilísticos de combustão interna. As principais vantagens destes novos materiais sobre às ligas metálicas convencionais incluem: capacidade de suportar maiores temperaturas de operação, com isso aumento a eficiência de combustível; excelente resistências ao desgaste e à corrosão; menores perdas por fricção; a capacidade de operar sem um sistema refrigerante; e menores densidades, que resultam em decrescidos pesos dos motores. Tais motores se encontram ainda em estágio de desenvolvimento; entretanto, blocos de motores cerâmicos, bem como válvulas cerâmicas, revestimentos cerâmicos de cilíndricos, pistões cerâmicos, mancais cerâmicos e outros

componentes cerâmicos têm demonstrado nos Estados Unidos e no Japão. Além disso, pesquisa está sendo também realizada em motores automobilísticos de turbinas a gás que empregam rotores cerâmicos, estatores cerâmicos e câmaras de combustão cerâmicas.

Com base em suas desejáveis características físicas e químicas mencionadas acima, materiais cerâmicos avançados irão, num tempo futuro, muito certamente ser utilizados em motores de avião a jato. De significância particular são as relativamente baixas densidades destes materiais, que resultarão em lâminas de turbina que são mais leves do que as suas contrapartes de superliga e que também conduzirá ao outros componentes de baixo peso. Materiais presentemente sob consideração para uso em máquinas térmicas cerâmicas incluem nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ).

A resistência ao desgaste e/ou características de deterioração a altas temperaturas de algumas partes metálicas de máquinas térmicas correntemente em uso têm sido melhoradas significativamente pelo uso de revestimento superficiais cerâmicos. Por exemplo, componentes de motores a turbinas de avião de superligas são protegidos por um revestimento isolante térmico de zircônia. O desempenho bem sucedido destes revestimentos depende do estabelecimento de uma forte ligação entre a cerâmica e o substrato metálico interno que deve ser mantido durante a ciclagem térmica.

A desvantagem principal do uso de cerâmicas em máquinas térmicas é sua disposição para falha frágil e catastrófica, devida à sua relativamente baixa tenacidade à fratura. Técnicas estão sendo correntemente desenvolvidas para aumentar as características de tenacidade destes materiais. Uma particular e promissora técnica de aumento da tenacidade emprega uma transformação de fase para aprisionar a propagação de trincas e denominada com propriedade *melhoria da tenacidade por transformação*. Pequenas partículas de  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizadas são dispersadas dentro do material estrutural sob consideração (que inclui  $\text{ZrO}_2$  propriamente). Tipicamente,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}$  são usados como estabilizadores. Estabilização parcial permite retenção da fase tetragonal metaestável nas condições ambientes em lugar da fase monoclínica estável. No campo de tensão próximo de uma trinca em propagação, as partículas tetragonais metaestavelmente retidas sofre transformação para a fase monoclínica estável.

Acompanhando esta transformação existe um pequeno aumento de volume e o resultado líquido é que tensões compressivas são estabelecidas na superfície da trinca que tendem a apertar a trinca para fechá-la, deste modo impedindo o seu crescimento. Este processo está esquematicamente demonstrado na Figura 14.15.

Figura 14.15 - Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes do induzimento da transformação física da partícula de  $\text{ZrO}_2$ . (b) Aprisionamento da trinca devido à transformação de fase induzida por tensão.

Tenacidade à fratura e resistência mecânica podem também ser melhoradas por adição de uma outra fase cerâmica, que é usualmente em forma de fibra ou filamento; tais materiais são denominados *compósitos de matriz cerâmica*. As fibras e filamentos podem inibir propagação de trinca pela deflexão das pontas da trinca ou por puxamento das fibras/filamentos para fora da matriz e/ou por causar uma redistribuição de tensões em regiões adjacentes às pontas da trinca.

Além disso, melhoradas técnicas de processamento são necessárias de maneira a produzir materiais que tenham microestruturas específicas e, portanto, características mecânicas uniformes e

confiáveis e de resistência à corrosão a elevadas temperaturas. Várias recomendações-chaves relativas ao processamento incluem a caracterização do pó cerâmico de partida (isto é, pureza, tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula); síntese de pó e processamento de pó; melhoradas técnicas de densificação; e avaliação de propriedade (por exemplo, mecânica, física e química). Em adição, é importante desenvolver uma metodologia pelas quais previsões de vida em serviço mais confiáveis possam ser feitas para estes materiais.

### **Armadura Cerâmica**

Algumas das novas cerâmicas avançadas estão sendo usadas em sistemas de armadura para proteger pessoal militar e veículos militares em relação a projéteis balísticos. A consideração principal nessas aplicações é o peso do material protetor requerido para se opor ao impacto do projétil. Numa base em peso, alguns materiais cerâmicos são altamente eficientes como armadura.

Muitos sistemas de armadura cerâmica consistem de uma ou mais placas frontais de cerâmica que são combinadas com uma chapa retaguarda mais dútil e macia. No impacto, as placas frontais devem ser suficientes para fraturar o projétil de alta velocidade, cujo impacto também causa fratura frágil da própria placa. Materiais de armadura cerâmica incluem alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbetos de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), carbetos de silício ( $\text{SiC}$ ) e diboretos de titânio ( $\text{TiB}_2$ ).

A retaguarda da armadura deve absorver a remanescente energia cinética do projétil por deformação e, em adição, conter a continuada penetração do projétil e dos fragmentos cerâmicos. Alumínio e laminados de fibras sintéticas embutidas numa matriz plástica são comumente usados.

### **Embalagem Eletrônica**

A indústria eletrônica está continuamente procurando novos materiais para acompanhar as tecnologias continuamente mutantes. De interesse particular é a embalagem de circuito integrados (ICs). Os ICs são montados num material substrato que deve ser eletricamente isolante, tendo apropriadas características dielétricas (isto é, baixa constante dielétrica), bem como dissipar o calor gerado por correntes elétricas que passam através dos componentes eletrônicos (isto é, termicamente condutivos). À medida em que os componentes IC se tornam montados mais próximos entre si, esta dissipação de calor se torna uma consideração crescentemente mais crítica.

Óxido de alumínio tem sido o material substrato padrão; sua principal limitação, entretanto, é a sua relativamente baixa condutividade térmica. Como uma regra geral, materiais que são maus condutores elétricos são também maus condutores térmicos, e vice-versa. Exceções (isto é, isolantes elétricos e condutores térmicos) são materiais cerâmicos de alta pureza que tenham estruturas cristalinas simples; estes incluem nitreto de boro (BN), carbetos de silício ( $\text{SiC}$ ) e nitreto de alumínio (AlN). Correntemente, o mais promissor substrato alternativo é o AlN, que tem uma condutividade térmica de cerca de 10 vezes melhor do que aquela da alumina. Além disso, a expansão térmica do AlN é muito próxima daquela de IC "chips" de silício para os quais serve como um substrato.

## SUMÁRIO

Este capítulo discutiu os vários tipos de materiais cerâmicos e, para cada um, os principais métodos de fabricação.

De vez que vidros são conformados a elevadas temperaturas, o comportamento temperatura-viscosidade é uma consideração importante. Pontos de fusão, trabalho, amolecimento, recozimento e de deformação representam temperaturas que correspondem a valores específicos de viscosidade. O conhecimento desses pontos é importante na fabricação e processamento de um vidro de dada composição. Quatro das técnicas mais comuns de conformação de vidro - prensagem, sopro, estiramento e conformação de fibra - foram discutidas brevemente. Após a fabricação, podem ser recozidos e/ou revenidos para melhorar as características mecânicas. Vitro-cerâmicas são inicialmente fabricadas como um vidro, depois cristalizadas ou devitrificadas.

Argila é o componente principal de louças brancas e produtos estruturais de argila. Outros ingredientes podem ser adicionados, tais como feldspato e quartzo, que influenciam as mudanças que ocorrem durante a queima. Duas técnicas de fabricação que são frequentemente utilizadas são conformação hidrolástica e a moldagem em barbotina. Após a conformação, um corpo deve ser primeiro seco e depois queimado a uma elevada temperatura para reduzir a porosidade e melhorar a resistência mecânica. Contração que é excessiva ou demasiado rápida pode resultar em trincamento e/ou empenamento e num utensílio inútil. Densificação durante a queima é realizada por vitrificação, a formação de uma fase ligante vítrea.

Materiais que são empregados a elevadas temperaturas e às vezes em ambientes reativos são as cerâmicas refratárias; ocasionalmente, sua capacidade de isolamento térmico é também utilizada. Com base na composição e aplicação, as 4 principais subdivisões são sílico-aluminosos, de sílica, básicos e especiais.

As cerâmicas abrasivas, sendo duras e tenazes, são utilizadas para cortar, lixar e polir outros materiais mais macios. Diamante, carbetto de silício, carbetto de tungstênio, corundum e areia de sílica são os exemplos mais comuns. Os abrasivos podem ser empregados na forma de grãos soltos, ligados a um disco abrasivo, ou revestidos sobre um papel ou tecido.

Algumas peças cerâmicas são conformadas por compactação de pó; são possíveis técnicas de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem a quente.

Quando misturados com a água, cimentos inorgânicos formam uma pasta que é capaz de assumir exatamente qualquer forma desejada. Subsequente cura ou endurecimento é um resultado de reações químicas envolvendo as partículas de cimento e ocorrem à temperatura ambiente. Para cimentos hidráulicos, dos quais o cimento portland é o mais comum, a reação química é uma de hidratação.

Muitas das nossas modernas tecnologias utiliza e continuará a utilizar cerâmicas avançadas por causa das suas singulares propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e óticas e combinações de propriedades. Avançada caracterização de materiais, avançado processamento de materiais e avançadas técnicas de confiabilidade têm que ser desenvolvidas para tornar esses materiais eficientes em custo.

## 15. ESTRUTURAS DE POLÍMEROS

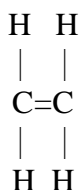
### 15.1 - INTRODUÇÃO

Polímeros naturalmente ocorrentes - aqueles derivados de plantas e animais - têm sido usados durante muitos séculos; estes materiais incluem madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais tais como proteínas, enzimas, amidos e celulose são importantes em processos biológicos e fisiológicos em plantas e animais. Desde os primeiros anos 1900, as modernas ferramentas científicas tornaram possível a determinação de estruturas moleculares deste grupo de materiais e o desenvolvimento de numerosos polímeros que são sintetizados a partir de pequenas moléculas orgânicas. Muitos dos nossos úteis plásticos, borrachas e materiais de fibras são polímeros sintéticos. De fato, desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o campo de materiais tem sido virtualmente revolucionado pelo advento de polímeros sintéticos. Os sintéticos podem ser produzidos economicamente e suas propriedades podem ser administradas a um grau tal que muitos são superiores às suas contrapartidas naturais. Em algumas aplicações partes de metal e de madeira foram substituídas por plásticos, que têm propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a um custo mais baixo.

Tal como com metais e cerâmicas, as propriedades dos polímeros estão intrinsecamente relacionadas aos elementos estruturais do material. Este capítulo explora as estruturas molecular e cristalina dos polímeros; Capítulo 16 discute as correlações entre estrutura e algumas propriedades físicas e químicas, juntamente com aplicações típicas e métodos de conformação.

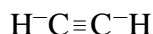
### 15.2 - MOLÉCULAS DE HIDROCARBONETO

De vez que a maioria dos polímeros são orgânicos em origem, nós revemos brevemente alguns conceitos básicos relacionados à estrutura de suas moléculas. Primeiro, muitos materiais orgânicos são *hidrocarbonetos*; isto é, eles são compostos de hidrogênio e carbono. Além disso, as ligações intramoleculares são covalentes. Cada átomo de carbono tem 4 elétrons que podem participar em ligação covalente, enquanto que cada átomo de hidrogênio tem apenas 1 elétron de ligação. Existe uma única ligação covalente quando cada um dos 2 átomos que se ligam contribuir com 1 elétron, como representado na Figura 2.10 para uma molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ). Uma ligação entre 2 átomos de carbono pode envolver o compartilhamento de 2 pares de elétrons; isto é denominado uma *ligação dupla*. Por exemplo, no etileno, que tem a fórmula química  $\text{C}_2\text{H}_4$ , os 2 átomos de carbono estão ligados entre si e cada um está também ligado a 2 átomos de hidrogênio, como representado pela fórmula estrutural



onde  $-$  e  $=$  denotam ligações covalentes simples e duplas, respectivamente. Raramente existe uma

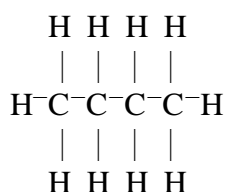
ligação tripla, como em acetileno,  $C_2H_2$ :



Moléculas que têm duplas ou triplas ligações covalentes são denominadas **não-saturadas**; isto é, cada átomo de carbono não está ligado ao número máximo (quatro) de outros átomos. Para uma molécula não-saturada, pode-se pensar que uma ligação dupla consiste de 2 ligações simples. Uma transferência de posição ao redor de um átomo de carbono de uma destas ligações simples permite a adição de um outro átomo ou grupo de átomos à molécula original. Naturalmente, num hidrocarboneto **saturado** todas as ligações são simples (e saturadas) e nenhum átomo novo pode ser juntado sem a remoção de outros que já se encontram ligados.

Alguns dos hidrocarbonetos simples pertencem à família da parafina; as moléculas de parafina do tipo em cadeia incluem metano ( $CH_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ ). Composições e estruturas moleculares de moléculas de parafina estão contidas na Tabela 15.1. As ligações covalentes em cada molécula são fortes, mas entre as moléculas existem apenas ligações fracas de hidrogênio e ligações de van der Waals e, assim, estes hidrocarbonetos têm relativamente baixos pontos de fusão. Entretanto, as temperaturas de fusão e de ebulição sobem com o aumento da massa molecular.

Compostos hidrocarbonetos com a mesma composição podem ter diferentes arranjos atômicos, um fenômeno denominado **isomerismo**. Por exemplo, existem 2 isômeros para o butano; o butano normal tem a estrutura



enquanto que a molécula do isobutano é representada da seguinte maneira:

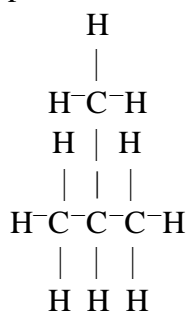


Tabela 15.1 - Composições e Estruturas Moleculares para Alguns Compostos de Parafina:  $C_nH_{2n}$

+2

Algumas das propriedades físicas de hidrocarbonetos dependerão do estado isomérico; por exemplo, a temperatura de ebulição para butano normal e isobutano são  $-0,5$  e  $-12,3^\circ C$  ( $31,1$  e  $9,9^\circ F$ ), respectivamente.

Existem numerosos outros hidrocarbonetos, muitos dos quais estão envolvidos em estruturas de polímeros orgânicos. Vários dos grupos hidrocarbonetos mais comuns estão apresentados na

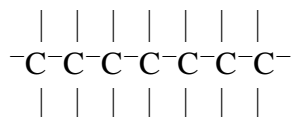
Tabela 15.2, onde R e R' representam radicais orgânicos – grupos de átomos que permanecem como uma unidade única e incluem os grupos CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (metil, etil e benzil).

Tabela 15.2 - Alguns Grupos Hidrocarbonetos Comuns.

### 15.3 - MOLÉCULAS DE POLÍMEROS

As moléculas nos polímeros são gigantes em comparação às moléculas de hidrocarbonetos até aqui discutidas; por causa dos seus tamanhos elas são às vezes referidas como **macromoléculas**.

Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações interatômicas covalentes. Para a maioria dos polímeros, estas moléculas estão na forma de cadeias longas e flexíveis, cuja espinha dorsal é constituída por um cordão de átomos de carbono; muitas vezes, cada átomo de carbono se liga por ligação simples a 2 adjacentes átomos de carbono em cada lado, representado esquematicamente em duas dimensões como se segue:

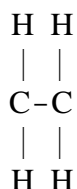


Cada um dos 2 remanescentes elétrons de valência para cada átomo de carbono pode ser envolvido em ligação lateral com átomos ou radicais que estão posicionados adjacentes à cadeia. Naturalmente, duplas ligações tanto na cadeia quanto lateralmente são possíveis.

Estas moléculas longas são compostas de entidades estruturais denominadas unidades **meros**, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia. "Mero" origina-se da palavra Grega *meros*, que significa parte; um único mero é denominado **monômero**; o termo **polímero** criado para significar muitos meros. "Mero"denota a unidade repetida numa cadeia polimérica, enquanto que "monômero" é usado no contexto de uma molécula consistindo de um único mero.

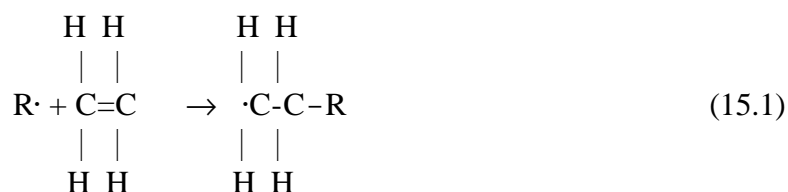
### 15.4 - A QUÍMICA DE MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

Considere-se de novo o hidrocarboneto etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), que é um gás à temperatura e pressão ambientes e tem a seguinte estrutura molecular:

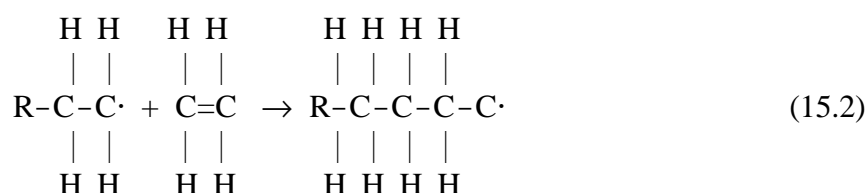


Se o gás etileno é submetido cataliticamente a apropriadas condições de temperatura e pressão, êle se transformará a polietileno (PE), que é um material polimérico sólido. Este processo começa quando um mero ativo é formado pela reação entre uma espécie iniciadora ou catalítica (R·)

e a unidade mero etileno, como se segue:



A cadeia do polímero a seguir forma por adição sequencial de unidades monoméricas de polietileno a este centro ativo de mero-iniciador. O sítio ativo, ou elétron não-emparelhado (denotado por  $\cdot$ ), é transferido a cada um dos sucessivos monômeros terminais à medida em que eles se ligam à cadeia. Isto pode ser representado como se segue:



O resultado final, após a adição de muitas unidades monoméricas do etileno, é uma molécula de polietileno, uma porção da qual é mostrada na Figura 15.1a. Esta representação não é estritamente correta pelo fato de que o ângulo entre os átomos de carbono simplesmente ligados não é  $180^\circ$  como mostrado, mas sim próximo de  $109^\circ$ . Um modelo tridimensional mais preciso é um no qual os átomos de carbono formam um perfil em zigue-zague (Figura 15.1b), o comprimento da ligação C-C sendo 0,154 nm. Nesta discussão, o esboço de moléculas de polímeros é frequentemente simplificado usando o modelo de cadeia linear.

Figura 15.1 - Para o polietileno, (a) uma representação esquemática de mero e estruturas de cadeia e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zigue-zague da estrutura da espinha dorsal.

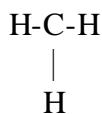
Se todos os átomos de hidrogênio no polietileno forem substituídos pelo flúor, o polímero resultante é *politetrafluoroetileno* (PTFE); seu mero e suas suas estruturas de cadeia estão mostrados na Figura 15.2a. Politetrafluoroetileno (tendo o nome comercial Teflon) pertence a uma família de polímeros chamados fluorocarbonos.

Figura 15.2 - Estruturas de mero para (a) Politetrafluoroetileno, (b) Cloreto de Polivinila, e (c) Polipropileno.

*Cloreto de polivinila ou Polivinil Cloreto* (PVC), um outro polímero comum, tem uma estrutura que é ligeiramente variante daquela do polietileno, na qual cada quarto hidrogênio é



substituído com um átomo de Cl. Além disso, substituição do grupo CH<sub>3</sub>



em lugar do átomo de Cl no PVC fornece o *polipropileno* (PP). As estruturas de cadeia do Cloreto de Polivinila e do Polipropileno estão também representadas na Figura 15.2. A Tabela 15.3 lista as estruturas de mero para alguns polímeros mais comuns; como se pode notar, alguns deles, por exemplo, nylon, poliéster e policarbonato, são relativamente complexos.

Tabela 15.3 - Uma Listagem de Estruturas de Meros para 10 dos Materiais Poliméricos Mais Comuns.

Quando todas as unidades repetitivas ao longo de uma cadeia são todas do mesmo tipo, o polímero resultante é chamado um **homopolímero**. Não existe nenhuma restrição em síntese de polímeros que previna a formação de compostos outros que não homopolímeros e, de fato, cadeias podem ser compostas de 2 ou mais diferentes unidades de meros, nas quais são chamadas **copolímeros** (vide Seção 15.9).

As unidades de mero discutidas até aqui têm 2 ligações ativas que podem se ligar covalentemente com outros meros, como indicadas acima para o etileno; um tal mero é denominado **bifuncional**; isto é, ele pode se ligar com 2 outras unidades na formação de uma estrutura molecular do tipo em cadeia bidimensional. Entretanto, outros meros, tais como fenol-formaldeído (Tabela 15.3), são **trifuncionais**; eles têm 3 ligações ativas, a partir das quais resulta uma estrutura molecular em rede tridimensional, como discutido mais tarde neste capítulo.

## 15.5 - MASSA MOLECULAR

Massas moleculares extremamente grandes são encontradas em polímeros com cadeias muitos longas. Durante o processo de polimerização no qual estas grandes macromoléculas são sintetizadas a partir de moléculas menores, nem todas as cadeias poliméricas crescerão até o mesmo comprimento; isto resulta numa distribuição de comprimentos de cadeia ou de massas moleculares. Ordinariamente, é especificada uma massa molecular média que pode ser determinada pela medida de várias propriedades físicas tais como viscosidade e pressão osmótica.

Existem vários meios de definir uma massa molecular média. Uma massa molecular média numérica  $\underline{M}_n$  é obtida dividindo-se as cadeias em séries de faixas de tamanhos e a seguir determinando a fração numérica de cadeias de cada faixa de tamanho (Figura 15.3a). A massa molecular média numérica é expressa na forma

$$\underline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (15.3a)$$

onde  $M_i$  representa a massa molecular média da faixa de tamanho  $i$  e  $x_i$  é a fração do número total de cadeias que se situam dentro da correspondente faixa de tamanho.

A massa molecular média mássica  $\underline{M}_w$  é baseada na fração de massa de moléculas dentro das várias faixas de tamanho (Figura 15.3b ). Ela é calculada de acordo com a fórmula

$$\underline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (15.3b)$$

onde, novamente,  $M_i$  é a massa molecular média dentro de uma faixa de tamanho, enquanto que  $w_i$  denota a fração de moléculas dentro do mesmo intervalo de tamanho. Cálculos para a massa molecular média tanto numérica quanto mássica são realizados no Problema Exemplo 15.1. Uma típica distribuição de massa molecular juntamente com estas massas moleculares médias estão mostradas na Figura 15.4.

Figura 15.4 - Distribuição de massas moleculares para um polímero típico.

Uma maneira alternativa de expressar o tamanho médio de cadeia de um polímero é na forma de **grau de polimerização**  $n$  que representa o número médio de unidades de mero numa cadeia. São possíveis tanto o grau de polimerização médio numérico ( $n_n$ ) quanto o grau de polimerização médio mássico ( $n_w$ ), como se segue:

$$n_n = ( \underline{M}_n / \underline{m} ) \quad (15.4a)$$

$$n_w = ( \underline{M}_w / \underline{m} ) \quad (15.4b)$$

onde  $\underline{M}_n$  e  $\underline{M}_w$  são as massas moleculares médias numérica e mássicas, respectivamente, definidas acima, enquanto que  $\underline{m}$  é a massa molecular do mero. Para um copolímero (tendo 2 ou mais diferentes unidades de meros),  $\underline{m}$  é determinada da seguinte maneira:

$$\underline{m} = \sum f_j m_j \quad (15.5)$$

Nesta expressão,  $f_j$  e  $m_j$  são, respectivamente, a fração de cadeias e a massa molecular do mero  $j$ .

#### PROBLEMA EXEMPLO 15.1

Tabela 15.4a - Dados Usados para os Cálculos da Massa Molecular Média Numérica no Problema E

Tabela 15.4b - Dados Usados para os Cálculos da Massa Molecular Média Mássica no Problema Exemplo

#### 15.6 - FORMA MOLECULAR

Não há nenhuma razão para supor que as moléculas de cadeia polimérica sejam estritamente retas, retas no sentido de que os arranjos em zigue-zague dos átomos da espinha dorsal (Figura 15.1b)

sejam desconsiderados. Ligações simples de cadeia são capazes de rotação e flexão nas 3 dimensões. Considere-se uma cadeia de átomos na Figura 15.5a; um terceiro átomo de carbono pode ficar em qualquer ponto no cone de revolução e ainda manter um ângulo de cerca de  $109^\circ$  com a ligação entre os 2 outros átomos. Um segmento de cadeia reta resulta quando sucessivos átomos da cadeia são posicionados como na Figura 15.5b. Por outro lado, a flexão da cadeia e a torção da cadeia são possíveis quando existe uma rotação dos átomos da cadeia para outras posições, como ilustrado na Figura 15.5c<sup>1</sup>. Assim, uma única molécula de cadeia composta de muitos átomos de cadeia poderia assumir uma forma similar àquela representada na Figura 15.6, tendo uma multitude de flexões, torções e retorcimentos (olhetes ou cocas)<sup>2</sup>. Também indicada nesta figura está a distância extremidade-à-extremidade (ou ponta-à-ponta) da cadeia do polímero,  $r$ ; esta distância é muito menor do que o comprimento total da cadeia.

---

<sup>1</sup> Para alguns polímeros, rotação dos átomos de carbono da espinha dorsal dentro do cone pode ser impedida por elementos de volumosos grupos laterais das cadeias vizinhas.

<sup>2</sup> O termo *conformação* é às vezes usado em referência ao delineamento físico de uma molécula, ou forma molecular, que só pode ser alterada por rotação da cadeia de átomos ao redor de ligações simples.

Figura 15.5 - Representações esquemáticas de como a forma da cadeia de polímero é influenciada pelo posicionamento dos átomos de carbono da espinha dorsal (círculos cheios). Para (a), o átomo mais à direita pode ficar em qualquer lugar dentro do círculo tracejado e ainda manter um ângulo de  $109^\circ$  com a ligação entre os outros 2 átomos. Segmentos retos e torcidos são gerados quando os átomos da espinha dorsal estão situados como em (b) e (c), respectivamente, (Adaptado a partir de Donald R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 2nd ed. [Boston; PWS-KENT Publishing Company, 1989] p.517, Copyright por Wadsworth, Inc., Reimpresso por permissão de PWS-KENT Publishing Company, uma divisão de Wadsworth, Inc.).

Alguns polímeros consistem de grande número de cadeias moleculares, cada uma das quais pode flexionar, rebobinar e retorcer da maneira como indicada na Figura 15.6. Isto conduz a uma extensiva intermaclação e emaranhamento das moléculas de cadeias vizinhas, uma situação similar àquela de uma linha de pescar que experimenta um retrochicoteamento a partir da carretilha da vara de pescar. Estas bobinas randômicas e emaranhamento moleculares são responsáveis por um número de importantes características de polímeros, que incluem as grandes extensões elásticas exibidas por materiais de borracha.

Figura 15.6 - Representação esquemática de uma única molécula de cadeia polimérica que tem numerosos retorcimentos e bobinas produzidas por rotações de ligações de cadeia. (A partir de L.R.G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1958, p.47).

Algumas das características mecânicas e térmicas dos polímeros são um função da

capacidade de segmentos da cadeia experimentar rotação em resposta a tensões aplicadas ou vibrações térmicas. Flexibilidade de rotação é dependente da estrutura e natureza química do mero. Por exemplo, a região de um segmento de cadeia que tenha uma dupla ligação ( $C=C$ ) é rotacionalmente rígida. Também, introdução de volumosos ou grandes grupos laterais de átomos restringe movimento rotacional. Por exemplo, moléculas de polistireno, que tem um grupo lateral de anel benzênico (Tabela 15.3), são mais resistentes ao movimento de rotação do que as cadeias de polietileno.

## 15.7 - ESTRUTURA MOLECULAR

As características físicas de um polímero dependem não só de sua massa molecular e sua forma molecular, mas também das diferenças na estrutura das cadeias moleculares. Modernas técnicas de síntese de polímeros permitem considerável controle sobre várias possibilidades estruturais. Esta seção discute várias estruturas moleculares incluindo a linear, ramificada, ligada em cruz, e na forma de rede, em adição a várias configurações isoméricas.

### Polímeros Lineares

**Polímeros Lineares** são aqueles nos quais as unidades de mero se encontram ligadas entre si terminal a terminal em cadeias únicas. Estas longas cadeias são flexíveis e podem ser pensadas como uma massa de espaguete, como representada esquematicamente na Figura 15.7a, onde cada círculo representa uma unidade de mero. Para polímeros lineares, podem existir extensas ligações de van der Waals entre as cadeias. Alguns dos polímeros comuns que se formam com estruturas lineares estão polietileno, cloreto de polivinila, polistireno, polimetil metacrilato, nylon e fluorocarbonos.

Figura 15.7 - Representações Esquemáticas de estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificadas, (c) ligadas cruzadamente, e (d) ligadas em rede (tridimensional). Círculos designam unidades de mero individuais.

### Polímeros Ramificados

Pode-se sintetizar polímeros nos quais cadeias com ramificações laterais estejam conectadas às cadeias principais, como indicadas esquematicamente na Figura 15.7b; estes são pertinentemente chamados **polímeros ramificados**. As ramificações, consideradas como parte da molécula da cadeia principal, resultam a partir de reações laterais que ocorrem durante a síntese do polímero. A eficiência de empacotamento da cadeia é reduzida com a formação de cadeias laterais, que resultam num abaixamento da densidade do polímero.

## Polímeros com Ligações Cruzadas

Em **polímeros com ligações cruzadas**, cadeias lineares adjacentes se juntam entre si em várias posições por ligações covalentes, como representado na Figura 15.7c. O processo de ligação cruzada é encontrado quer durante a síntese quer por uma reação química não-reversível que é usualmente realizada numa temperatura elevada. Às vezes, esta ligação cruzada é acompanhada por átomos aditivos ou moléculas aditivas que se ligam covalentemente às cadeias. Muitos dos materiais elásticos de borracha são cruzadamente ligados; em borrachas, isto é chamado vulcanização, um processo descrito na Seção 16.14.

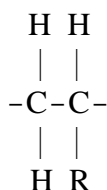
## Polímeros em Rede

Unidades de mero trifuncionais, tendo 3 ligações covalentes ativas, formam redes tridimensionais (Figura 15.7(d)) em vez de arcabouço de rede linear assumido por meros bifuncionais. Polímeros compostos de unidades trifuncionais são denominados **polímeros em rede**. Realmente, um polímero que é altamente ligado cruzadamente pode ser classificado como um polímero em rede. Estes materiais têm distintivas propriedades mecânicas e térmicas; os epoxis e os fenolformaldeídos pertencem a este grupo.

Dever-se-ia assinalar que polímeros não são usualmente de um único distintivo tipo estrutural. Por exemplo, um polímero predominantemente linear poderia ter uma limitada ramificação e ligação cruzada.

### 15.8 - CONFIGURAÇÕES MOLECULARES

Para polímeros tendo mais do que um átomo lateral ou mais do que grupo de átomos laterais ligado(s) à cadeia principal, a regularidade e simetria de arranjo do grupo lateral pode influenciar significativamente as propriedades. Considere-se a unidade de mero



na qual R representa um átomo ou grupo lateral outro que não hidrogênio (por exemplo Cl, CH<sub>3</sub>). Um arranjo é possível quando os grupos laterais R de sucessivas unidades de mero se ligam a alternados átomos de C como se segue:





Isto é designado como uma configuração cabeça-à-cauda<sup>3</sup>. Seu complemento, a configuração cabeça-à-cabeça ocorre quando os grupo R se ligam a átomos de cadeia adjacente:



Na maioria dos polímeros predomina a configuração cabeça-à-cauda; às vezes existe uma repulsão polar que ocorre entre os grupos R para a configuração cabeça-à-cabeça.

Isomerismo (Seção 15.2) é também encontrado em moléculas poliméricas, onde diferentes configurações atômicas são possíveis para a mesma composição. Duas classes isoméricas, estereoisomerismo e isomerismo geométrico, são tópicos de discussão nas seções subsequentes.

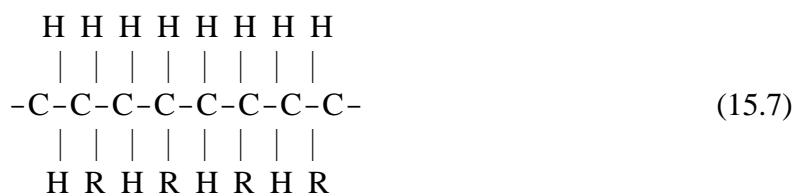
---

<sup>3</sup> O termo *configuração* é usado em referência a arranjos de unidades ao longo do eixo da cadeia, ou posições de átomos que não são alteráveis a não ser por quebra e reforma das ligações primárias.

---

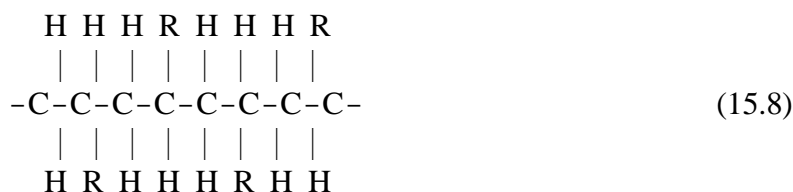
## Estereoisomeria

**Estereoisomeria** denota a situação na qual átomos são ligados entre si na mesma ordem (cabeça-à-cauda) mas se diferem em seu arranjo espacial. Para uma estereoisomeria, todos os grupos R estão situados do mesmo lado da cadeia principal como se segue:

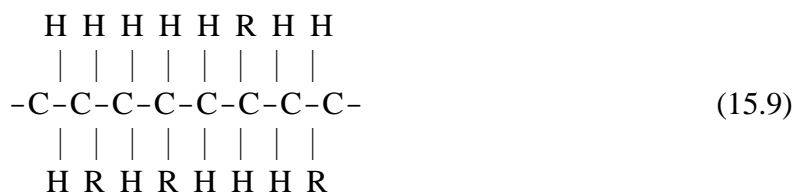


Isto é chamado uma **configuração isotática**.

Numa **configuração sindiotática**, os grupos R alternam os lados da cadeia:



e para o posicionamento randômico,



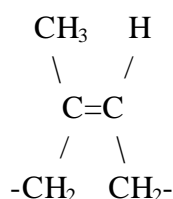
o termo **configuração atática** é usado.

Conversão a partir de uma estereoisomeria para uma outra isomeria (por exemplo, de isotática para sindiotática) não é possível por simples rotação ao redor de ligações de cadeia simples; estas ligações devem primeiro ser cortadas e a seguir, após uma apropriada rotação, elas são reformadas.

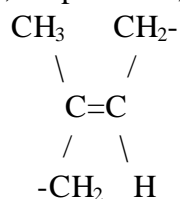
Na realidade, um polímero específico não exhibe apenas uma única destas configurações; a forma predominante depende do método de síntese.

## Isomerismo Geométrico

Outras importantes configurações de cadeia, ou isômeros geométricos, são possíveis dentro de unidades de meros tendo ligação dupla entre átomos de carbono da cadeia. Ligado a cada um dos átomos de carbono participantes da dupla ligação encontra-se um átomo ligado apenas por um lado ou um radical, que pode estar situado num lado da cadeia ou no lado oposto. Considere-se o mero de isopreno tendo a estrutura



na qual o grupo  $\text{CH}_3$  e o átomo  $\text{H}$  estão posicionados no mesmo lado da cadeia. Esta é denominada uma estrutura **cis** e o polímero resultante, isopreno-cis, é a borracha natural. Para a alternativa



a estrutura **trans**, o  $\text{CH}_3$  e  $\text{H}$  residem em lados opostos da cadeia. Isopreno-trans, às vezes chamado guta percha, tem propriedades que são distintivamente diferentes da borracha natural como um resultado desta alteração estrutural. Conversão de trans para cis, ou vice versa, não é possível por uma simples rotação de ligação da cadeia uma vez que a dupla ligação da cadeia é extremamente rígida.

Sumariando as seções precedentes, moléculas de polímeros podem ser caracterizadas em termos de seu tamanho, forma e estrutura. Tamanho molecular é especificado em termos de massa molecular (ou grau de polimerização). Forma molecular está relacionada ao grau de torcimento, embobinamento e flexão. A estrutura molecular depende da maneira na qual as unidades de

estrutura são juntadas entre si. Estruturas lineares, ramificadas, cruzadamente ligadas e em rede são todas elas possíveis, em adição a várias configurações isoméricas (isotática, sindiotática, atática, cis e trans). As características moleculares são apresentadas no gráfico "taxonômico", Figura 15.8. Dever-se-ia notar que alguns dos elementos estruturais não são mutuamente excludentes entre si e, de fato, podem ser necessário especificar a estrutura molecular em termos de mais de um. Por exemplo, um polímero linear pode também ser isotático.

Figura 15.8 - Esquema de classificação para as características de moléculas de polímero.

## 15.9 - COPOLÍMEROS

Químicos e cientistas de polímeros estão continuamente buscando novos materiais que possam ser facilmente e economicamente sintetizados e fabricados, com melhoradas propriedades ou melhores combinações de propriedades do que as oferecidas por homopolímeros até aqui discutidos. Um grupo destes materiais consiste nos copolímeros.

Considere-se um copolímero que é composto de 2 unidades de meros como representados por ○ e ●. Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas destes tipos de meros, diferentes arranjos de sequência ao longo das cadeias de polímeros são possíveis. Para um, como esboçado na Figura 15.9a, as 2 diferentes unidades de meros estão randomicamente dispersas ao longo da cadeia naquilo que é denominado um **copolímero randômico**. Para um **copolímero alternante**, como o nome sugere, as 2 unidades de meros se alternam nas posições da cadeia, como ilustrado na Figura 15.9b. Um **copolímero em bloco** é um no qual meros idênticos estão "encacheados"(formação de cacho) em bloco(ou grupamento) ao longo da cadeia (Figura 15.9c). E, finalmente, ramos laterais de homopolímeros de um tipo podem ser enxertados às cadeias principais de homopolímeros que são compostos de um diferente mero; um tal material é denominado um **copolímero enxertado** (Figura 15.9d).

Figura 15.9 - Representações esquemáticas de copolímeros (a) randômicos, (b) alternantes, (c) em bloco e (d) enxertado. Os 2 diferentes tipos de meros são designados por círculos escuros e claros.

Borrachas sintéticas, discutidas na Seção 16.14, são às vezes copolímeros; estruturas de mero que são empregadas em algumas destas borrachas estão contidas na Tabela 15.5. Borracha de Estireno-Butadieno (SBR) é um copolímero randômico comum a partir do qual os pneus de automóveis são feitos. A borracha de nitrilo (NBR) é um outro copolímero randômico composto de acrilonitrilo e butadieno. Ela é também altamente elástica e, em adição, resistente ao inchamento em solventes orgânicos; mangueiras de gasolina são feitas de NBR.

Tabela 15.5 - Meros que são Empregados em Borrachas de Copolímeros.



## 15.10 - CRISTALINIDADE DE POLÍMERO

O estado cristalino pode existir em material poliméricos. Entretanto, de vez que eles envolvem moléculas, em vez de unicamente átomos ou íons como em metais ou cerâmicas, os arranjos atômicos serão mais complexos para polímeros. Nós pensamos em cristalinidade de polímeros como o empacotamento de cadeias moleculares de maneira a produzir um arranjo atômico ordenado. Estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de células unitárias, que são às vezes bastante complexas. Por exemplo, Figura 15.10 mostra a célula unitária para polietileno e sua correlação à estrutura da cadeia molecular; esta célula unitária tem geometria ortorrômbica (Tabela 3.2). Naturalmente, as moléculas da cadeia também se estendem além da célula unitária mostrada na figura.

Figura 15.10 - Arranjo de cadeias moleculares numa célula unitária para o polietileno. (Adaptado a partir de C.W.Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1945,p.233).

Substâncias moleculares tendo pequenas moléculas (por exemplo, água e metano) são normalmente quer totalmente cristalinas (como sólidos) quer totalmente amorfas (como líquidos). Como uma consequência de seu tamanho e às vezes de sua complexidade, moléculas de polímeros são às vezes apenas parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), tendo regiões cristalinas dispersas dentro do remanescente material amorfo. Qualquer desordem da cadeia ou desalinhamento da cadeia resultará numa região amorfa, uma condição que é bastante comum, de vez que torcimento, retorcimento e embobinamento das cadeias previnem o ordenamento estrito de todo segmento de toda cadeia. Outros efeitos estruturais são também influenciados pela extensão da cristalinidade, como discutido abaixo.

O grau de cristalinidade pode variar desde completamente amorfo até quase inteiramente cristalino (até cerca de 95%); para contrastar, amostras de metais são quase sempre inteiramente cristalinas, enquanto que muitas cerâmicas são ou totalmente cristalinas ou totalmente não-cristalinas. Polímeros semicristalinos são, num sentido, análogos a ligas metálicas bifásicas, discutidas anteriormente.

A densidade de um polímero cristalino será maior do que aquela de um polímero amorfo do mesmo material e mesma massa molecular, de vez que as cadeias estão mais estreitamente empacotadas entre si para a estrutura cristalina. O grau de cristalinidade por peso pode ser determinado a partir de medições precisas de densidade, de acordo com a relação

$$\% \text{ cristalinidade} = [\mathbf{r}_c (\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_a) / \mathbf{r}_s (\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_a)] \times 100 \quad (15.10)$$

onde  $\mathbf{r}_s$  é a densidade de uma amostra para a qual a porcentagem de cristalinidade se quer determinar,  $\mathbf{r}_a$  é a densidade do polímero totalmente amorfo e  $\mathbf{r}_c$  é a densidade do polímero perfeitamente cristalino. Os valores de  $\mathbf{r}_a$  e  $\mathbf{r}_c$  devem ser medidos por outros meios experimentais.

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação bem como da configuração da cadeia. Durante a cristalização no resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias, que são altamente randômicas e emaranhadas no líquido viscoso, devem assumir uma configuração ordenada. Para que isto ocorra, suficiente tempo deve ser

permitido para as cadeias se movam e se alinhem.

A química molecular bem como configuração de cadeia também influenciam a capacidade de um polímero de se cristalizar. Cristalização não é favorecida em polímeros que são compostos de quimicamente complexas estruturas de meros (por exemplo, poliisopreno). Por outro lado, cristalização não é facilmente prevenida em polímeros quimicamente simples tais como polietileno e politetrafluoroetileno, mesmo para velocidades de resfriamento muito rápidas.

Para polímeros lineares, cristalização é facilmente realizada porque virtualmente não existem restrições para prevenir o alinhamento da rede. Quaisquer ramos laterais interferem na cristalização, de maneira que polímeros ramificados nunca são altamente cristalizados; de fato, excessiva ramificação pode prevenir qualquer cristalização seja ela qual for. Polímeros em rede são quase totalmente amorfos, enquanto que vários graus de cristalinidade são possíveis para aqueles que são cruzadamente ligados. Com relação aos estéreoisômeros, polímeros atáticos são difíceis de cristalizar; entretanto, polímeros isotáticos e sindiotáticos se cristalizam muito mais facilmente porque a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de ajuste juntamente às cadeias adjacentes. Também quanto mais volumosos ou quanto maiores forem os grupos de átomos ligados lateralmente tanto menor será a tendência à cristalização.

Para copolímeros, como uma regra geral, quanto mais irregular e mais randômico forem os arranjos de meros tanto maior a tendência para o desenvolvimento de não-cristalinidade. Para copolímeros alternantes e em bloco existe alguma probabilidade de cristalização. Por outro lado, copolímeros randômicos e enxertados são normalmente amorfos.

Numa certa extensão, as propriedades físicas de materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Polímeros cristalinos são usualmente mais fortes e mais resistentes à dissolução e amolecimento por calor. Algumas destas propriedades são discutidas nos subseqüentes capítulos.

## 15.11 - CRISTAIS DE POLÍMEROS

Nós vamos agora discutir brevemente alguns dos modelos que foram propostos para descrever o arranjo especial de cadeias moleculares em cristais de polímeros. Um modelo inicial aceito durante muitos anos é o modelo da *micela-franjada* ("*fringed-micelle*"), mostrado na Figura 15.11. Foi proposto que um polímero semicristalino consiste de pequenas regiões cristalinas (**cristalitos**, ou micelas), cada uma tendo um alinhamento preciso, estando as mesmas embutidas dentro de uma matriz amorfa composta de moléculas randomicamente orientadas. Assim, uma molécula de uma cadeia única passaria através vários cristalitos bem como através de várias regiões amorfas intervenientes (interpostas).

Figura 15.11 - Modelo de micela-franjada de um polímero semicristalino, mostrando regiões tanto cristalinas quanto amorfas. (A partir 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, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons,Inc.)

Mais recentemente, investigações foram centradas em monocristais de polímeros crescidos a partir de soluções diluídas. Estes cristais são plaquetas finas (ou lamelas) de forma regular, de

aproximadamente 10 a 20 nm de espessura e da ordem de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento. Frequentemente, estas plaquetas formarão uma estrutura multicamada, tal como aquela mostrada na micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno, Figura 15.12. Teoriza-se que as cadeias moleculares dentro de cada plaqueta se dobra para trás e para a frente sobre si mesma, com dobras ocorrendo nas faces; esta estrutura, corretamente denominada **modelo de cadeia dobrada**, está ilustrada esquematicamente na Figura 15.13. Cada plaqueta consistirá de um número de moléculas; entretanto, o comprimento médio de cadeia será muito maior do que a espessura da plaqueta.

Figura 15.12 - Micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno. 20000x. (A partir de A. Keller, R.H. Doremus, B.W. Roberts, e D. Turnbull, Editores, *Growth and Perfection of Crystals*. General Electric Company e John Wiley & Sons, Inc., 1958, p.498.)

Figura 15.13 - A estrutura de cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de placa.

Muitos polímeros volumosos que são cristalizados a partir de um líquido formam **esferulitas** ("spherulites"). como implicados pelo nome, cada esferulita pode crescer para se tornar esférica em forma; uma delas, como encontrada em borracha natural, é mostrada na micrografia eletrônica de transmissão da página 458. A esferulita consiste de um agregado de cristalitos (lamelas) de cadeia dobrada tipo fita de aproximadamente 10 nm de espessura que se irradia a partir do centro para fora. Nesta micrografia eletrônica estas lamelas aparecem como finas linhas brancas. A estrutura detalhada de uma esferulita está ilustrada esquematicamente na Figura 15.14; mostrados aqui se encontram cristais individuais lamelares de rede dobrada que estão separados por material amorfo. As moléculas da cadeia de ligação que agem como elos conectores entre lamelas adjacentes passam através destas regiões amorfas.

Figura 15.14 - Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulita (A partir de R.H. Boyd and J. Coburn).

À medida em que a cristalização de uma estrutura esferulítica se aproxima do seu término, as extremidades das esferulitas adjacentes começam a impingir umas sobre as outras, formando contornos mais ou menos planos; antes deste tempo, elas mantêm sua forma esférica. Estes contornos são evidentes na Figura 15.15, que é uma fotomicrografia de um polietileno usando luz de polarização cruzada. Um característico perfil de Cruz de Malta aparece dentro de cada esferulita.

Figura 15.15 - Uma fotomicrografia de transmissão (usando luz polarizada cruzada) mostrando a estrutura de esferulita do polietileno. Contornos lineares se formam entre esferulitas adjacentes e dentro de cada esferulita aparece uma Cruz de Malta. 525x. (Cortesia de F.P. Price, General Electric Company.).

Esferulitas são consideradas como um análogo polimérico aos grãos em metais e cerâmicas policristalinas. Entretanto, como discutido acima, cada esferulita é realmente composta de muitos diferentes cristais lamelares e, em adição, algum material amorfo. Polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila, politetrafluoroetileno e nylon formam uma estrutura de esferulita quando eles se cristalizam a partir de um líquido.

## SUMÁRIO

Muitos (em maioria) materiais poliméricos são compostos de moléculas muito grandes - cadeias de átomos de carbono, aos quais são lateralmente ligados vários átomos ou radicais. Estas macromoléculas podem ser pensadas como sendo compostas de meros, menores entidades estruturais, que são repetidas ao longo da cadeia. Estruturas de meros de alguns polímeros quimicamente simples (por exemplo, polietileno, politetrafluoroetileno, cloreto de polivinila e polipropileno) foram apresentadas.

Massas moleculares para polímeros superiores podem exceder a 1 milhão. De vez que todas as moléculas não são do mesmo tamanho, existe uma distribuição de massas moleculares. Massa molecular é às vezes expressa em termos de médias numérica e mássica. Comprimento de cadeia pode também ser especificado pelo grau de polimerização, o número de unidades de meros por molécula média.

Várias características moleculares que têm influência sobre as propriedades de polímeros foram discutidas. Emaranhamento molecular ocorre quando as cadeias assumem formas ou contornos torcid(as)os, embobinad(as)os e retrorcid(as)os. Em relação à estrutura molecular, são possíveis estruturas lineares, ramificadas, cruzadamente ligadas e em rede, em adição aos estéreoisômeros isotáticos, sindiotáticos e atáticos e aos isômeros geométricos cis e trans. Os copolímeros incluem os tipos randômico, alternante, em bloco e enxertado.

Quando o empacotamento de cadeias moleculares é tal que produza um arranjo atômico ordenado, diz-se que existe a condição de cristalinidade. Em adição ao caso em que os polímeros são totalmente amorfos, os polímeros podem também exibir cristalinidade virtualmente total e também parcial; para o último caso, regiões cristalinas estão interdispersas dentro de áreas amorfas. Cristalinidade é facilitada para polímeros que são quimicamente simples e que têm estruturas de cadeia regulares e simétricas.

Monocristais de polímeros como finas plaquetas e tendo estruturas de cadeia dobrada podem crescer a partir de soluções diluídas. Muitos polímeros semicristalinos formam esferulitas; cada esferulita consiste de uma coleção de cristalitos lamelares de cadeia dobrada em forma de fita que se irradiam para fora a partir do seu centro.

## TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Copolímero alternante	Modelo de cadeia dobrada	grau de polimerização
Estrutura atática	estrutura cis	mero bifuncional
Copolímero	Polímero enxertado	Copolímero em bloco
Polímero cruzadamente ligado	Homopolímero	Polímero ramificado
Cristalito	Isomerismo	Monômero
Configuração isotática	Estereo-isomerismo	Polímero linear
Polímero em rede	Configuração sindiotática	Macromolécula
Polímero	Mero	Estrutura trans
Cristalinidade de polímero	Química de polímero	Mero trifuncional
Estrutura molecular	Copolímero randômico	Saturado
Não-saturado	Massa molecular	Esferulita

## 16. CARACTERÍSTICAS, APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

### 16.1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo discute algumas características importantes a materiais poliméricos e, em adição, os vários tipos e as técnicas de processamento.

## CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS

### 16.2 - COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas com muitos dos mesmos parâmetros que são usados para metais, isto é, módulo de elasticidade e resistências à tração, impacto e fadiga. Para muitos materiais poliméricos, um testes simples de tensão-deformação é empregado para a caracterização de alguns desses parâmetros mecânicos. As características mecânicas de polímeros, em sua maior parte, são altamente sensíveis à taxa de deformação (taxa de deformação), a temperatura, e a natureza química do ambiente (a presença de água, oxigênio, solventes orgânicos, etc.). Algumas modificações das técnicas de teste e configurações de amostra usadas para metais (Capítulo 6) são necessárias com polímeros, especialmente para materiais altamente elásticos, tais como borrachas.

Três diferentes tipos de comportamento tensão-deformação são encontrados para materiais poliméricos, como representado na Figura 16.1. A curva *A* ilustra o caráter tensão-deformação para um polímero frágil, na medida que ele se fratura enquanto se deforma elasticamente. O comportamento para o material plástico, curva *B*, é similar àquele encontrado em muitos materiais metálicos; a deformação inicial é elástica, a qual é seguida pelo escoamento e por uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação exibida pela curva *C* é totalmente elástica; esta elasticidade tipo borracha (grandes deformações recuperáveis produzidas em baixas pressões) é exibida por uma classe de polímeros denominada **elastômeros**.

Figura 16.1 - O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva *A*), plásticos (curva *B*) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva *C*).

Módulo de elasticidade, resistência à tração e ductilidade, em porcentagem de alongação, são determinados para polímeros da mesma maneira que para os metais (Seção 6.6). A Tabela 16.1 dá essas propriedades mecânicas para vários materiais poliméricos. Polímeros são, em muitos aspectos, mecanicamente dissimilares aos metais. Por exemplo, o módulo para materiais poliméricos altamente elásticos pode ser tão baixo quanto  $10^3$  psi (7 MPa), mas pode ser tão alto quanto  $0,6 \times$

$10^6$  psi ( $4 \times 10^3$  MPa) para alguns dos polímeros muito rígidos; valores de módulo para metais são muito maiores e giram na faixa entre  $7 \times 10^6$  e  $60 \times 10^6$  ( $48 \times 10^3$  a  $410 \times 10^3$  MPa). Resistências à tração máximas para polímeros são da ordem de 15000 psi (100 MPa) - para algumas ligas metálicas, 600000 psi (4100 MPa). E, enquanto metais raramente se alongam até mais do que 100%, alguns polímeros altamente elásticos podem experimentar alongamentos tão altos quanto 1000%.

Tabela 16.1 - Características Mecânicas à Temperatura Ambiente de Alguns dos Polímeros Mais Comuns.

Em adição, as características mecânicas de polímeros são muito mais sensíveis a mudanças de temperatura ao redor da temperatura ambiente. Considere-se o comportamento tensão-deformação do polimetil metacrilato ("Plexiglas") a várias temperaturas entre 4 e 60°C (Figura 16.2). Vale a pena notar várias características desta figura, como se segue: o aumento da temperatura produz (1) um decréscimo no módulo elástico, (2) uma redução na resistência à tração, e (3) um aumento da ductilidade - a 4°C o material é totalmente frágil, enquanto que considerável deformação plástica é realizada tanto a 50 quanto a 60°C.

Figura 16.2 - A influenciada temperatura sobre as características tensão-deformação de polimetil metacrilato. (de T.S. Carswell e H.K. Nason, "Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics", *Symposium on Plastics*, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1944. Copyright, ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpresso com permissão).

A influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico pode ser também importante. Em geral, diminuição na taxa de deformação tem a mesma influência sobre as características tensão-deformação que o aumento da temperatura; isto é, o material se torna mais macio e mais dútil.

Um entendimento dos mecanismos de deformação de polímeros é importante a fim de que possamos ser capazes de administrar as características mecânicas destes materiais. Neste sentido, 2 diferentes modelos de deformação merecem a nossa atenção. Um destes envolve deformação plástica que ocorre em polímero semicristalinos, que é o tópico da seção seguinte. A resistência mecânica destes materiais é às vezes uma consideração importante. Por outro lado, elastômeros são utilizados com base em suas propriedades elásticas desusuais (singulares, ímpares). O mecanismo de deformação destes polímeros é tratado na Seção 16.7.

### 16.3 - DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS

#### Mecanismo

Muitos polímeros semicristalinos na forma bruta têm estrutura esferulítica descrita na Seção 15.11. À guisa de recordação, repitamos aqui que cada esferulita consiste de numerosas fitas (tiras) dobradas em cadeia, ou lamelas, que se irradiam para fora a partir do centro. Separando essas lamelas, existem áreas de material amorfo (Figura 15.14); lamelas adjacentes estão conectadas pelas cadeias de laços que passam através destas regiões amorfas.

O mecanismo de deformação plástica é melhor descrito pelas interações entre regiões lamelares e intercalantes regiões amorfas em resposta a uma carga de tração aplicada. Este processo ocorre em vários estágios, que estão esquematicamente diagramados na Figura 16.3. As duas adjacentes lamelas dobradas em cadeia e o material amorfo interlamelar, antes da deformação, estão mostrados na Figura 16.3a. Durante o estágio inicial da deformação (Figura 16.3b), as fitas lamelares simplesmente se escorregam uma em relação à outra quando as cadeias de laço dentro das regiões amorfas ficam esticadas. A continuada deformação no segundo estágio ocorre pelo giro das lamelas de maneira que as dobras em cadeia ficam alinhadas com o eixo de tração (Figura 16.3c). A seguir, os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas, cujos segmentos permanecem agarrados entre si por cadeias de laços (Figura 16.3d). No estágio final (Figura 16.3e), os blocos e as cadeias de laços ficam orientados na direção do eixo de tração. Assim apreciável deformação de tração dos polímeros semicristalinos produz uma estrutura altamente orientada. Naturalmente, durante este processo as esferulitas também experimentam mudanças em forma.

As características mecânicas dos polímeros semicristalinos estão sujeitos à modificação. Um aumento em resistência à tração resulta sempre que qualquer restrição é imposta sobre o processo ilustrado na Figura 16.3. Por exemplo, o aumento do grau de ligação cruzada inibirá o movimento relativo da cadeia e assim fortalecerá o polímero e o tornará mais frágil. Ligação cruzada pode ser promovida por irradiação; quando uma amostra de polímero é exposta a certos tipos de radiação, ligações de cadeia lateral são quebradas e se tornam sítios para a formação de ligações cruzadas.

Figura 16.3 - Estágios em deformação de um polímero semicristalino. (a) Duas adjacentes lamelas dobradas em cadeia e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de laços amorfas durante o primeiro estágio de deformação. (c) Giro das dobras em cadeia durante o segundo estágio. (d) Separação dos segmentos de blocos cristalinos durante o terceiro estágio. (e) Orientação de segmentos de blocos e das cadeias de laços com o eixo de tração no estágio final de deformação. (de Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright 1974, pp.500-501, Reimpresso por permissão de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ).

Mesmo embora ligações intermoleculares secundárias (por exemplo, ligações de van der Waals) sejam muito mais fracas do que as ligações covalentes primárias, elas são, entretanto, efetivas em inibir movimento relativo da cadeia. De fato, as propriedades mecânicas de polímeros são altamente dependentes da magnitude destas fracas forças intermoleculares. Para um polímero específico, o grau de cristalinidade pode ser uma influência bastante significativa sobre as propriedades mecânicas de polímeros, uma vez que ele afeta a extensão desta ligação secundária intermolecular. Para regiões cristalinas nas quais as cadeias moleculares estão densamente empilhadas num arranjo ordenado e paralelo, existe ordinariamente extensiva ligação secundária entre adjacentes segmentos da cadeia. Esta ligação secundária é muito menos predominante em



regiões amorfas, por causa do desalinhamento da cadeia. Assim, o aumento da cristalinidade de um particular polímero geralmente melhora as propriedades mecânicas. A influência da química de cadeia e da estrutura de cadeia (ramificação, estereoisomeria, etc..) sobre o grau de cristalinidade foi discutido no Capítulo 15.

Outras características de cadeia molecular, incluindo massa molecular, influenciam o comportamento mecânico. Para polímeros de relativamente baixa massa molecular, a resistência mecânica aumenta com a massa molecular. O estágio físico de polietileno como uma função da porcentagem de cristalinidade e massa molecular está ilustrado na Figura 16.4.

Figura 16.4 - A influência do grau de cristalinidade e a massa molecular sobre as características físicas de polietileno. (de R.B. Richards, "Polietileno - Estrutura, Cristalinidade e Propriedades", *J. Appl. Chem.*, 1, 370, 1951).

Numa base comercial, uma das mais importantes técnicas usadas para melhorar a resistência mecânica é mediante pré-deformação do polímero, de maneira que ele se torna orientado, tendo a estrutura esboçada na Figura 16.3e. Poder-se-ia pensar que este processo fosse análogo ao do fortalecimento por deformação de metais. Pré-deformação por estiramento é comumente usado para fortalecer materiais de fibra.

### **Deformação Macroscópica**

Alguns aspectos da deformação macroscópica de polímeros semicristalinos merecem a nossa atenção. A curva tensão de tração - deformação para um material semicristalino, que foi inicialmente desorientado, está mostrado na figura 16.5; também incluídas na estão a representação esquemática do perfil da amostra em vários estágios de deformação. Tanto o ponto superior de escoamento quanto o ponto inferior de escoamento estão evidentes na curva, a qual continua segundo uma região quase horizontal. No ponto superior de escoamento, forma-se um pequeno pescoço dentro da seção de extensão da amostra. Dentro deste pescoço, as cadeias ficam orientadas, o que conduz ao fortalecimento localizado. Consequentemente, existe uma resistência à continuada deformação neste ponto, e o alongamento da amostra por propagação desta região de pescoço ao longo do comprimento de extensão; o fenômeno de orientação da cadeia acompanha esta extensão do pescoço. Este comportamento de tração pode ser contrastado àquele encontrado em metais dúteis (Seção 6.6), onde uma vez o pescoço seja formado, toda a subsequente deformação é confinada dentro da região do pescoço.

Figura 16.5 - Curva esquemática tensão de tração-deformação para um polímero semicristalino. Os contornos de amostra em vários estágios de deformação estão incluídos. (de Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*. copyright 1974, p.488. Reimpresso por permissão de Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ).

## **16.4 - FENÔMENOS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTREA**

Uma vez que as propriedades mecânicas de polímeros seja sensíveis às mudanças de temperatura, as várias seções seguintes são devotadas a discussões de características térmicas e termomecânicas destes materiais. Nós começamos com um tratamento de fenômenos de fusão e de transição vítrea.

As temperaturas nas quais fusão e/ou transição vítrea ocorrem para um polímero são determinadas da mesma maneira que para materiais cerâmicos - a partir de um gráfico de volume específico versus temperatura. A Figura 16.6 é um tal gráfico, onde curvas A e C, para polímeros amorfo e cristalino, respectivamente, têm as mesmas configurações que aquelas de suas contrapartes cerâmicas (Figura 14.3). Para o material cristalino, existe uma mudança descontínua no volume específico no ponto de fusão  $T_m$ . A curva para um material totalmente amorfo é contínua mas, no resfriamento, experimenta um ligeiro decréscimo na inclinação na **temperatura de transição vítrea**  $T_g$ . Abaixo de  $T_g$  o material é considerado como um sólido amorfo; acima de  $T_g$ , ele é um sólido tipo-borracha e então um líquido viscoso.

Figura 16.6 - Volume específico versus temperatura, no resfriamento a partir de um banho líquido, para polímeros totalmente amorfo (curva A), semicristalino (curva B) e cristalino (curva C).

O comportamento é intermediário entre estes extremos para um polímero semicristalino (curva B), no sentido de que as temperaturas tanto de fusão quanto de transição vítrea são observadas;  $T_m$  e  $T_g$  são propriedades das respectivas fases cristalina e amorfa. Como uma regra,  $T_g$  é normalmente da mesma ordem de  $2/3$  de  $T_m$ , para unidades absolutas de temperatura.

### **Fatores que Influenciam as Temperaturas de Fusão e de Transição Vítrea**

A fusão do polímero cristalino corresponde à transformação de um material sólido, tendo uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, para um líquido viscoso no qual a estrutura é altamente randômica. Em baixas temperaturas, os átomos vibram com amplitudes pequenas e de modo relativamente independentes entre si; conseqüentemente, grandes números de ligações secundárias ou não-covalentes se formam entre cadeias adjacentes. Com o aumento da temperatura, entretanto, as vibrações crescem em magnitude e eventualmente se tornam coordenadas até o grau em que os movimentos translacionais de cadeia são produzidos, os quais envolvem muitos átomos de cadeia em temperaturas elevadas. Na temperatura de fusão, estes movimentos de cadeia se tornam suficientemente enérgicos para cortar grande número de ligações secundárias e para produzir a estrutura molecular altamente desordenada. A magnitude da temperatura de fusão de um polímero cristalino ou parcialmente cristalino depende dos elementos estruturais que influenciam a capacidade de cadeias para formar ligações de van der Waals e/ou de hidrogênio (grau de ramificação, massa molecular, etc.). Por exemplo, a influência de ramificação é decrescer a eficiência de empacotamento de cadeia e a capacidade de cadeias de se alinharem e se

ligarem. Consequentemente, a temperatura de fusão é decrescida à medida em que a ramificação é aumentada. Ou, o aumento da massa molecular (ou do comprimento da cadeia) eleva a temperatura de fusão. As extremidades de cadeia são livres para se moverem em resposta a movimentos vibracionais. À medida em que o comprimento de cadeia é aumentado, o número de extremidades de cadeia é reduzido. Isto resulta num aumento em energia, que é necessário para estimular suficiente movimento vibracional para causar a fusão; esta energia adicional deve ser suprida por uma temperatura de fusão maior. As temperaturas de fusão de um número de polímeros estão contidas na Tabela 16.2.

Tabela 16.2 - Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas para Alguns dos Materiais Poliméricos Mais Comuns.

Para polímeros amorfos e durante o aquecimento, a transição vítrea corresponde à transformação a partir de um material rígido para um que tem características do tipo borracha. A temperatura de transição vítrea também depende de alguns componentes estruturais, que influenciam a capacidade de cadeias moleculares vibrarem e rodarem à medida em que a temperatura é elevada. Flexibilidade de cadeia provavelmente tem a influência mais pronunciada. Quanto mais rígida (ou menos flexível) for uma cadeia, tanto menor será a probabilidade dela experimentar movimento rotacional com a elevação da temperatura e tanto maior será a magnitude de  $T_g$ . Flexibilidade de cadeia pode ser diminuída pela introdução de grupos de átomos volumosos ou grandes à cadeia polimérica, o que restringe a rotação molecular. Além disso, se ligações cruzadas entre cadeias forem introduzidas, movimento molecular também será restringido, com um subsequente aumento na  $T_g$ . A Tabela 16.2 dá as temperaturas de transição vítrea para vários polímeros.

A dependência de  $T_g$  e de  $T_m$  em relação à massa molecular é demonstrada na Figura 16.7. Ambas as temperaturas sobem e depois se tornam independentes da massa molecular com o seu aumento. A Figura 16.7 ilustra também a influência da temperatura e da massa molecular sobre a natureza do polímero. Em temperaturas relativamente elevadas, existe um líquido fluido para massas moleculares baixas; enquanto isso, para massas moleculares intermediárias e altas prevalecem, respectivamente, estados de líquido viscoso e de sólido tipo borracha. Polímeros sólidos cristalinos são formados em temperaturas inferiores e em massas moleculares menores, que desenvolvem caráter mais amorfo à medida em que a massa molecular aumenta.

Figura 16.7 - Dependência de propriedades de polímero bem como temperaturas de fusão e de transição vítrea em relação à massa molecular. (de F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3a. Edição, Copyright 1984 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

## 16.5 - POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E TERMORÍGIDOS

Um esquema de classificação de materiais poliméricos é de acordo com a resposta mecânica a elevadas temperaturas. *Termoplásticos* (ou **polímeros termoplásticos**) e *Termorrígidos* (ou **polímeros termorrígidos**) são as 2 divisões. Termoplásticos se amolecem

quando aquecidos (e eventualmente se liquefazem) e se endurecem quando resfriados - processos que são totalmente reversíveis e podem ser repetidos. Estes materiais são normalmente fabricados pela aplicação simultânea de calor e pressão. Num nível molecular, à medida em que a temperatura é elevada, as forças de ligação secundária são diminuídas (pelo aumentado movimento molecular) de maneira que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Degradação irreversível resulta quando a temperatura de um polímero termoplástico é elevada até o ponto no qual vibrações moleculares se tornam suficientemente violentas para quebrar as ligações primárias covalentes. Em adição, termoplásticos são relativamente macios e dúteis. A maioria dos polímeros lineares e aqueles tendo estruturas um pouco ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos.

Polímeros termorrígidos se tornam permanentemente duros quando calor é aplicado e não se amolece no subsequente aquecimento. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; estas ligações ancoram as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracional e rotacional de cadeia a altas temperaturas. Ligação cruzada é usualmente extensa, no sentido de que 10 a 50% das unidades mero da cadeia são ligadas cruzadamente. Apenas aquecimento até temperaturas excessivas causará a quebra destas ligações cruzadas e a degradação do polímero. Polímeros termorrígidos são geralmente mais duros, mais fortes e mais frágeis, do que os termoplásticos, e têm melhor estabilidade dimensional. A maioria dos polímeros cruzadamente ligados e dos polímeros de rede, que incluem borrachas vulcanizadas, epoxes e resinas fenólicas e poliésteres, são termorrígidos.

## 16.6 - VISCOELASTICIDADE

Nós sabemos que um polímero amorfo pode se comportar como um vidro a baixas temperaturas, um sólido tipo borracha (elastomérico) em temperaturas intermediárias (acima da temperatura de transição vítrea) e um líquido viscoso quando a temperatura é elevada mais ainda. Para deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico a baixas temperaturas pode ser elástico; isto é, em conformidade com a lei de Hooke,  $\sigma = E\epsilon$ . Na mais alta temperatura, prevalece o comportamento viscoso ou tipo líquido. Para temperaturas intermediárias é encontrado um sólido tipo borracha que exibe as características mecânicas combinadas destes 2 extremos; a condição é denominada **viscoelasticidade**. A deformação elástica é instantânea, o que significa que a deformação total ocorre no instante em que a tensão é aplicada ou aliviada (isto é, a deformação é independente do tempo). Em adição, após o alívio da tensão externa, a deformação é totalmente recuperada - a amostra assume suas dimensões originais. O comportamento está representado na Figura 16.8b como deformação versus tempo para a curva carga instantânea-tempo, mostrado na Figura 16.8a.

Figura 16.8 (a) Carga versus tempo, onde a carga é aplicada instantaneamente no tempo  $t_a$  e aliviada no tempo  $t_r$ . Para o ciclo carga-tempo em (a), as respostas deformação versus tempo são para comportamentos totalmente elásticos(b), viscoelásticos (c) e viscosos (d).

À guisa de contraste, para comportamento totalmente viscoso, a deformação não é

instantânea; isto é, em resposta a uma tensão aplicada, a deformação acontece com atraso ou de forma dependente do tempo. Também, esta deformação não é reversível ou completamente recuperável após a tensão ter sido aliviada. Este fenômeno é demonstrado na Figura 16.8d.

Para o comportamento viscoelástico intermediário, a imposição de uma tensão na maneira da Figura 16.8a resulta numa deformação instantânea, que é seguida por uma deformação viscosa, dependente do tempo, uma forma de anelasticidade (Seção 6.4); este comportamento está ilustrado na Figura 16.8c.

Um exemplo familiar destes extremos viscoelásticos é encontrado um polímero de silicone que é vendido como uma novidade e conhecido como "silly putty" (massa de vidraceiro feito de silicone). Quando conformado em rolos para dar uma bola e a seguir derrubado sobre uma superfície horizontal, êle pula elasticamente - a taxa de deformação durante o pulo é muito rápida. Por outro lado, se puxado em tração com uma tensão aplicada gradualmente crescente, o material se alonga ou se escoia tal como um líquido altamente viscoso. Por este e outros materiais viscoelásticos, a taxa de deformação determina se a deformação é elástica ou viscosa.

## Módulo de Relaxação Viscoelástica

O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos depende tanto do tempo quanto da temperatura; várias técnicas experimentais podem ser usadas para medir e quantificar este comportamento. Medições de *relaxação de tensão* representam uma possibilidade. Com estes testes, uma amostra é inicialmente deformada rapidamente em tração até um predeterminado e relativamente baixo nível de deformação. A tensão necessária para manter esta deformação é medida como uma função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. Verifica-se que a tensão decresce com o tempo devido a processos de relaxação molecular que ocorrem dentro do polímero. Nós podemos definir um **módulo de relaxação**  $E_r(t)$ , um módulo elástico dependente do tempo para polímeros viscoelásticos, como

$$E_r(t) = \mathbf{s}(t) / \mathbf{e}_o \quad (16.1)$$

onde  $\mathbf{s}(t)$  é a medida tensão dependente do tempo e  $\mathbf{e}_o$  é o nível de deformação, que é mantido constante.

Além disso, a magnitude do módulo de relaxação é uma função da temperatura; e para caracterizar mais completamente o comportamento viscoelástico de um polímero, medições isotérmicas de relaxação de tensão devem ser conduzidas ao longo de uma faixa de temperaturas. A Figura 16.9 é um gráfico esquemático de  $\log E_r(t)$  versus  $\log$  tempo para um polímero que exhibe comportamento viscoelástico; incluídas se encontram várias curvas geradas numa variedade de temperaturas. Vale a pena notar a partir desta figura: (1) o decréscimo de  $E_r(t)$  com o tempo (correspondendo ao decaimento da tensão, Equação 16.1) e (2) o deslocamento de curvas de menores níveis de  $E_r(t)$  com o aumento da temperatura.

Figura 16.9 - Gráfico esquemático do logaritmo do módulo de relaxação versus logaritmo do tempo para um polímero viscoelástico; curvas isotérmicas são geradas a temperaturas  $T_1$  até  $T_7$ . A

dependência do módulo de relaxação em relação à temperatura está representada como  $\log E_r(t)$  versus temperatura.

Para representar a influência da temperatura, os pontos dos dados são tomados num tempo específico a partir do gráfico de  $\log E_r(t)$  versus  $\log$  tempo - por exemplo,  $t_1$  na Figura 16.9 - e então atravessadamente (ou diagonalmente) graficado na forma de  $\log E_r(t)$  versus temperatura. A Figura 16.10 é um tal gráfico para um polistireno (atático) amorfo; neste caso,  $t_1$  foi arbitrariamente tomado como 10s após a aplicação da carga. Várias regiões distintas podem ser notadas na curva mostrada na figura. Para a primeira, nas mais baixas temperaturas, na região vítrea, o material é rígido e frágil, e o valor de  $E_r(10)$  é aquele do módulo elástico, que inicialmente é virtualmente independente da temperatura. Nesta faixa de temperatura, as características tensão-deformação são como representadas na Figura 16.8b. Num nível molecular, as cadeias moleculares longas são essencialmente congeladas na sua posição a estas temperaturas.

Figura 16.10 - Logarítmo do módulo de relaxação versus temperatura para polistireno amorfo, mostrando as 5 diferentes regiões de comportamento viscoelástico. (de A.v. Tobolsky, *Properties and Structure of Polymers*. Copyright 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

À medida em que a temperatura é aumentada,  $E_r(10)$  cai abruptamente por um fator de  $10^3$  dentro de um intervalo de temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ; isto é algumas vezes denominado região dura ("leathery"), ou de transição vítrea, e  $T_g$  cai perto da extremidade superior de temperatura; para polistireno (Figura 16.10),  $T_g = 100^\circ\text{C}$ . Dentro desta região de temperatura, uma amostra de polímero será duro (rijo); isto é, deformação será dependente do tempo e não totalmente recuperável ao se aliviar a carga aplicada, características esboçadas na Figura 16.8c. Ao longo destas temperaturas, as vibrações atômicas são tais que as moléculas começam a experimentar movimentos de cadeia coordenados.

Dentro da região de temperatura do patamar elastomérico (Figura 16.10), o material se deforma de maneira análoga a de uma borracha; aqui, estão presentes as componentes tanto elástica quanto viscosa, e a deformação é fácil de ser produzida porque o módulo de relaxação é relativamente baixo.

As duas últimas regiões de alta temperatura são as de escoamento elastomérico e o escoamento viscoso. Ao serem aquecidos através destas temperaturas, o material experimenta uma gradual transição a um estado de borracha macia e finalmente a um de líquido viscoso. Dentro da região de escoamento viscoso, o módulo decresce acentuadamente com o aumento da temperatura; e, de novo, o comportamento deformação-tempo está representado na Figura 16.8d. De um ponto de vista molecular, movimento de cadeia se intensifica de maneira tão grande que para escoamento viscoso, os segmentos da rede experimentam movimentos de vibração e rotação bastante independentes entre si. Nestas temperaturas, qualquer deformação é inteiramente viscosa.

Normalmente, o comportamento de deformação de um polímero viscoso é especificado em termos de viscosidade, uma medida da resistência de um material ao escoamento por forças cizalhantes. Viscosidade é discutida para vidros inorgânicos na Seção 13.8.

A taxa de aplicação de tensão também influencia as características viscoelásticas. O aumento da taxa de carregamento tem a mesma influência que aquela de abaixamento da

temperatura.

O comportamento  $\log E_r(10)$  versus temperatura para materiais poliestirênicos tendo várias configurações moleculares é graficado na Figura 16.11. A curva para o material amorfo (curva C) é a mesma da Figura 16.10a. Para um poliestireno atático com ligações cruzadas numa leve extensão (curva B), a região elastomérica forma um patamar que se estende até à temperatura na qual o polímero se decompõe. Para mais extensas ligações cruzadas, a magnitude do valor  $E_r(10)$  do patamar também aumentará. Materiais de borracha ou elastoméricos exibem este tipo de comportamento e são ordinariamente utilizados em temperaturas dentro desta faixa de patamar.

Figura 16.11 - Logarítmo do módulo de relaxação versus temperatura para poliestireno isotático cristalino (curva A), poliestireno atático com leve extensão de ligações cruzadas (curva B) e poliestireno amorfo (curva C). (de A.V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Também mostrado na Figura 16.11 está a dependência em relação à temperatura para um poliestireno isotático cristalino (Curva A). O decréscimo em  $E_r(10)$  em  $T_g$  é muito menos pronunciado do que aquele de outros materiais poliestirênicos e o módulo de relaxação é mantido num valor relativamente alto com o aumento da temperatura até que a sua temperatura de fusão  $T_m$  seja aproximada. A partir da Figura 16.11, a temperatura de fusão deste poliestireno isotático é de cerca de 240°C.

## Fluência Viscoelástica

Muitos materiais poliméricos são susceptíveis à deformação dependente do tempo quando o nível de tensão é mantido constante; tal deformação é denominado *fluência viscoelástica*. Este tipo de deformação pode ser significativo mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas que caem abaixo da resistência ao escoamento do material. Por exemplo, pneus de automóvel podem desenvolver marcas planas nas suas superfícies de contato quando o automóvel ficar estacionado durante prolongados períodos de tempo. Testes de fluência em polímeros são conduzidos da mesma maneira que para metais (Capítulo 8); isto é, uma tensão (normalmente de tração) é aplicada instantaneamente, a qual é mantida num nível constante enquanto deformação é medida como uma função do tempo. Além disso, os testes são realizados sob condições isotérmicas. Resultados de fluência são representados como um *módulo de fluência*  $E_c(t)$  dependente do tempo, definido por

$$E_c(t) = \mathbf{s}_o / \mathbf{e}(t) \quad (16.2)$$

onde  $\mathbf{s}_o$  é a tensão constante aplicada e  $\mathbf{e}(t)$  é a deformação dependente do tempo. O módulo de fluência é também sensível à temperatura e decresce com o aumento da temperatura.

Em relação à influência da estrutura molecular sobre as características de fluência, como

uma regra geral a susceptibilidade à fluência decresce (isto é,  $E_c(t)$  cresce) à medida em que o grau de cristalinidade aumenta.

Uma das fascinantes propriedades dos materiais elastoméricos é sua elasticidade do tipo borracha. Isto é, eles têm a capacidade de serem deformados até deformações bastante grandes, e a seguir voltarem elasticamente como mola à sua forma original. Este comportamento provavelmente foi observado primeiro em borracha natural; entretanto, os alguns poucos anos passados trouxeram a síntese de um grande número de elastômeros com uma larga variedade de propriedades. Características típicas de tensão-deformação de materiais elastoméricos estão mostradas na Figura 16.1, curva C. Seus módulos de elasticidade são bastante pequenos e, além disso, variam com a deformação de vez que a curva de tensão-deformação é não-linear.

Num estado não tensionado, um elastômero será amorfo e composto de cadeias moleculares que são altamente enroladas, retorcidas e embobinadas. Deformação elástica, ao se aplicar uma tensão de tração, é simplesmente um parcial desembobinamento, destorcimento e retificação e o resultante alongamento das cadeias na direção da tensão, um fenômeno representado na Figura 16.12. Ao se aliviar a tensão, as cadeias voltam como molas para as conformações anteriores ao tensionamento e a peça macroscópica retorna à sua forma original.

Figura 16.12 - Representação esquemática de moléculas de cadeia polimérica cruzadamente ligadas (a) num estado não tensionado e (b) durante deformação elástica em resposta a uma aplicada tensão de tração. (Adaptada a partir de Z.D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3a. edição, Copyright 1987 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A força motriz para deformação elástica é um parâmetro termodinâmico chamado *entropia*, que é uma medida do grau de desordem dentro de um sistema; entropia cresce com o aumento da desordem. À medida em que um elastômero é esticado e as cadeias se retificam e se tornam mais alinhadas, o sistema se torna mais ordenado. A partir deste estado, a entropia aumenta se as cadeias retornarem aos contornos retorcidos e embobinados originais. Dois fenômenos intrigantes resultam deste efeito entrópico. Primeiro, quando esticado, um elastômero experimenta uma elevação na temperatura; segundo, o módulo de elasticidade aumenta com a elevação da temperatura, que é oposto ao comportamento encontrado em outros materiais (vide Figura 6.7).

Vários critérios devem ser atendidos a fim de que um polímero seja elastomérico: (1) ele não deve se cristalizar facilmente; materiais elastoméricos são amorfos. (2) Rotações de ligações de cadeia devem ser relativamente livres a fim de que cadeias embobinadas respondam prontamente a uma força aplicada. (3) Para que elastômeros experimentem deformações elásticas relativamente grandes, o início da deformação plástica deve ser retardado. A restrição dos movimentos relativos das cadeias entre si por ligações cruzadas realiza este objetivo. As ligações cruzadas agem como pontos de âncora entre as cadeias e previnem a ocorrência de escorregamento (deslizamento) de cadeia; o papel das ligações cruzadas no processo de deformação está ilustrado na Figura 16.12. Ligação cruzada em muitos elastômeros é realizada num processo denominado vulcanização, a ser discutido na Seção 16.14. (4) Finalmente, o elastômero deve estar acima da sua temperatura de transição vítrea. A mais baixa temperatura na qual persiste o comportamento tipo borracha é  $T_g$  (Figura 16.10), que para muitos elastômeros comuns se situa entre  $-50$  e  $-90^\circ\text{C}$ . Abaixo da sua temperatura de transição vítrea, um elastômero se torna frágil de maneira que o comportamento



tensão-deformação se parece com a curva A na Figura 16.1.

## 16.8 - FRATURA DE POLÍMEROS

Resistências à fratura de materiais poliméricos são baixas em relação às de metais e de cerâmicas. Como uma regra geral, o modo de fratura em polímeros termorrígidos é frágil. Em palavras simples, associado ao processo de fratura se encontra a formação de trincas em regiões onde existe uma localizada concentração de tensão (isto é, riscos, entalhes e falhas abruptas). Ligações covalentes no reticulado ou na estrutura cruzadamente ligada são quebradas durante a fratura.

Para polímeros termoplásticos, são possíveis tanto o modo dútil quanto o modo frágil e muitos desses materiais são capazes de experimentar uma transição dútil-a-frágil. Fatores que favorecem a fratura dútil são uma redução na temperatura, um aumento na taxa de deformação, a presença de entalhe abrupto, aumentada espessura da amostra e, em adição, uma modificação da estrutura do polímero (química, molecular e/ou microestrutural). Termoplásticos vítreos são frágeis a temperaturas relativamente baixas; à medida em que a temperatura é aumentada, eles se tornam dúteis na vizinhança de suas temperaturas de transição vítrea e experimentam escoamento plástico antes da fratura. Este comportamento é demonstrado pelas características tensão-deformação de polimetilmetacrilato na Figura 16.2. A 4°C, o PMMA é totalmente frágil, enquanto que a 60°C ele se torna extremamente dútil.

Um fenômeno que está envolvido na fratura de alguns polímeros termoplásticos vítreos é a "frouxidão" (pouca solidez, "*crazing*"). Partes frouxas ("crazes" se formam em regiões altamente tensionadas associadas a riscos, falhas, partículas de poeira e inhomogeneidades; elas normalmente se propagam perpendicularmente ao eixo da tensão de tração. Associadas com as partes frouxas ("crazes") estão as regiões de escoamento muito localizado, que conduzem à fração de fibrilas (regiões dentro das quais as cadeias moleculares estão orientadas) e também vazios pequenos interdispersos (microvazios) que estão interconectados; espessuras típicas de partes frouxas ("crazes") são de 5 µm. A Figura 16.13 é uma fotomicrografia na qual uma parte frouxa é mostrada.

Figura 16.13 - Fotomicrografia de uma parte frouxa ("craze") em óxido de polifenileno. (de R.P. Kambour e R.E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", em *Polymer Science, A Material Science Handbook*, A.D. Jenkins, editor. Reimpresso com permissão de Elsevier Science Publishers.)

Ao contrário de trincas, partes frouxas ("crazes") são capazes de suportar cargas ao longo de suas faces. As cargas suportadas serão menores do que aquelas de material não frouxo e sem trinca. Se uma carga de tração aplicada for suficiente, trincas se formarão ao longo das partes frouxas pela quebra da estrutura fibrilar e expansão dos vazios, que é seguida pela extensão da ponta da trinca através da parte frouxa ("craze").

Princípios de mecânica da fratura desenvolvidos na Seção 8.5 também se aplicam a polímeros frágeis e quasi-frágeis; a susceptibilidade destes materiais à fratura quando uma trinca estiver presente pode ser expressa em termos da tenacidade à fratura em deformação plana. A

magnitude de  $K_{Ic}$  dependerá das características do polímero (isto é, massa molecular, porcentagem de cristalinidade, etc..) bem como da temperatura, taxa de deformação e ambiente externo. Valores representativos de  $K_{Ic}$  para vários polímeros estão incluídos na Tabela 8.1.

## 16.9 - CARACTERÍSTICAS MISCELÂNEAS

### Resistência ao Impacto

O grau de resistência de um material polimérico ao carregamento por impacto de uma peça entalhada pode ser de interesse em algumas aplicações. Testes Izod e Charpy são ordinariamente feitos para avaliar a resistência ao impacto. Tal como acontece com os metais, polímeros podem exibir fraturas dútil ou frágil sob condições de carregamento por impacto, dependendo da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação e do modo de carregamento, como discutido na seção precedente. Polímeros cristalinos e amorfos são frágeis a baixas temperaturas e ambos têm relativamente baixas resistências ao impacto. Entretanto, eles experimentam uma transição dútil-a-frágil ao longo de uma faixa de temperatura relativamente estreita, similar àquela mostrada para um aço na Figura 8.14. Naturalmente, resistência ao impacto passa por um decréscimo gradual em temperaturas ainda maiores à medida em que o polímero começa a se amolecer. Ordinariamente, as duas características de impacto mais procuradas depois são uma alta resistência ao impacto à temperatura ambiente e uma temperatura de transição dútil-a-frágil que caia abaixo da temperatura ambiente.

### Fadiga

Polímeros podem experimentar falha por fadiga sob condições de carregamento cíclico. Tal como acontece com os metais, fadiga ocorre em níveis de tensão que estão abaixo do limite de escoamento. Testes de fadiga em polímeros não têm sido tão extensivos quanto os testes de fadiga feitos em metais; entretanto, dados de fadiga estão graficados da mesma maneira para ambos os tipos de material, e as curvas resultantes tem a mesma forma geral. Curvas de fadiga para nylon e polimetilmetacrilato estão mostradas na Figura 16.14, como tensão versus o número de ciclos para a falha (numa escala logarítmica). Alguns polímeros têm um limite de fadiga (um nível de tensão no qual a tensão na falha se torna independente do número de ciclos); outros parecem não ter um tal limite. Como poderia ser esperado, resistências à fadiga e limites de fadiga de materiais poliméricos são muito menores do que aqueles de metais.

Figura 16.14 - Curvas de fadiga( amplitude de tensão versus número de ciclos para a falha) para o nylon-6 e polimetilmetacrilato. O PMMA mostra um limite de fadiga, enquanto que o nylon não. (de M.N. Riddell, G.P. Koo e J.L. O'Toole, "Fatigue Mechanisms of Thermoplastics", *Polymer*

## **Resistência ao Rasgamento e Dureza**

Outras propriedades mecânicas que às vezes influem na adequacidade de um polímero para alguma particular aplicação incluem resistência ao rasgamento e dureza. A capacidade de resistir ao rasgamento é uma importante propriedade de alguns plásticos, especialmente daqueles usados para filmes finos em embalagem. *Resistência ao rasgamento* ("tear strength"), o parâmetro mecânico que é medido é a energia requerida para rasgar (romper) uma amostra cortada que tem uma geometria padrão. A magnitude da tensão e as resistências ao rasgamento estão relacionadas.

Do mesmo modo que para os metais, dureza representa uma resistência de material ao risco, à penetração, etc.. Muitos testes de dureza são realizados por técnicas de penetração similares àsquelas descritas para os metais na Seção 6.10.

## **APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS**

As grandes macromoléculas dos polímeros comercialmente úteis devem ser sintetizadas a partir de substâncias que têm moléculas menores num processo denominado polimerização. Além disso, as propriedades de um polímero podem ser modificadas e melhoradas pela inclusão de materiais aditivos. Finalmente, uma peça acabada tendo uma forma desejada deve ser modelada durante uma operação de conformação. Esta seção trata dos processos de polimerização e das várias formas de aditivos; procedimentos específicos de conformação são discutidos de acordo com o tipo de polímero.

### **16.10 - POLIMERIZAÇÃO**

A síntese dos polímeros de grande massa molecular é denominada *polimerização*; ela é simplesmente o processo pelo qual unidades monoméricas são juntadas entre si e sobre o produto da junção anterior, a fim de gerar cada uma das constituintes moléculas gigantes. Muito geralmente, as matérias primas para polímeros sintéticos são derivados dos produtos do carvão e do petróleo, que são compostos de moléculas tendo massas moleculares pequenas. As reações pelas quais ocorre a polimerização são agrupadas em duas classificações gerais - adição e condensação - de acordo com o mecanismo de reação, como discutido abaixo.

#### **Polimerização por Adição**

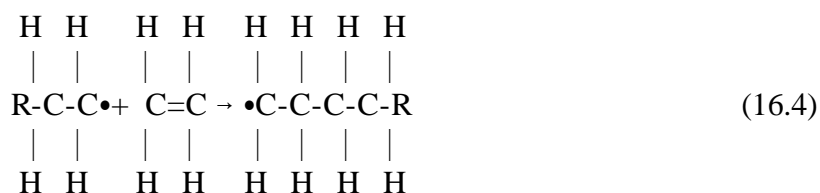
**Polimerização por adição** (às vezes denominada polimerização por reação de cadeia) é um processo pelo qual unidades monoméricas bifuncionais são anexadas uma de cada vez na forma de uma cadeia para formar uma macromolécula linear; a composição da molécula produto resultante é um exato múltiplo daquela do monômero reagente original.

Três distintos estágios - iniciação, propagação e terminação - estão envolvidos na polimerização de adição. Durante a etapa inicial, um centro ativo capaz de propagação é formado pela reação entre uma espécie iniciadora (ou catalisadora) e a unidade monomérica. Este processo já foi demonstrado para o polietileno (Equação 15.1), que é repetido como se segue:



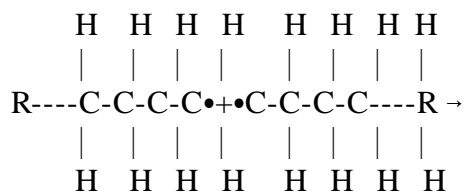
De novo,  $\text{R}\bullet$  representa o iniciador ativo e  $\bullet$  é um elétron não empareado.

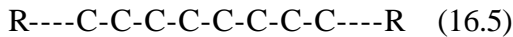
Propagação envolve o crescimento linear da molécula à medida em que unidades monoméricas vão sendo anexadas umas às outras em sucessão para produzir a molécula de cadeia, que é representada, de novo para o polietileno, como se segue:



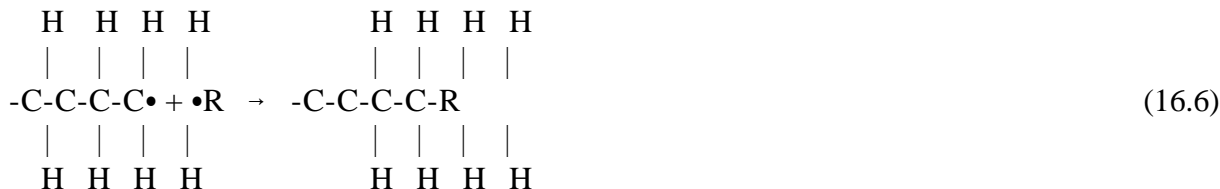
O crescimento de cadeia é relativamente rápido; o período requerido para o crescimento de uma molécula consistindo de, digamos, 1000 unidades mero é da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ s.

Propagação pode terminar ou chegar ao fim de diferentes maneiras. Na primeira delas, as extremidades ativas de duas cadeias em propagação podem reagir entre si ou ligarem-se mutuamente para formar uma molécula não reativa, como se segue:





assim terminando o crescimento de cada cadeia. Ou, uma extremidade ativa de cadeia pode reagir com um iniciador ou outras espécies químicas tendo uma única ligação ativa, como se segue:



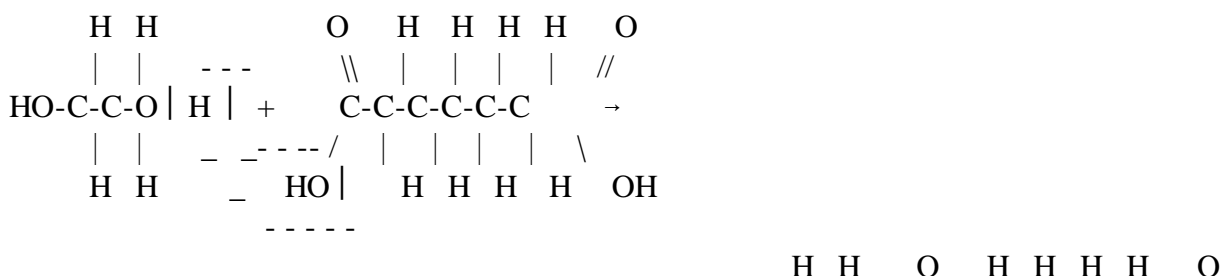
com a resultante cessação do crescimento de cadeia.

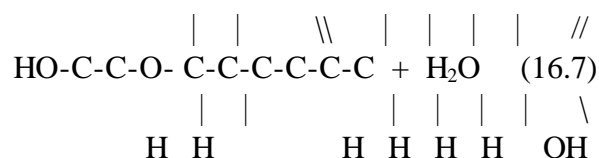
Massa molecular é governada pelas taxas relativas de iniciação, propagação e terminação. Ordinariamente, elas são controladas para assegurar a produção de um polímero tendo o desejado grau de polimerização. De vez que a terminação é um processo algo randômico e não ocorre no mesmo ponto para cada molécula, uma variedade de comprimentos de cadeia é encontrada, o que explica a distribuição (dispersão) de massas moleculares.

A polimerização por adição é usada na síntese de polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila e poliestireno, bem como muitos dos copolímeros.

## Polimerização por Condensação

**Polimerização por condensação** (ou reação em etapas) é a formação de polímeros por reações químicas intermoleculares em etapas que normalmente envolvem mais de uma espécie monomérica; existe usualmente um sub-produto de pequena massa molecular tal como água, que é eliminado. Nenhuma das espécies reagentes tem a fórmula química unidade repetidora do mero e reação intermolecular ocorre cada vez que uma unidade repetidora do mero se forma. Por exemplo, considere-se a formação de um poliéster a partir da reação entre etileno-glicol e ácido adípico; a reação intermolecular é como se segue:





Este processo em etapas é sucessivamente repetido, produzindo, neste caso, uma molécula linear. A química da reação específica não é importante, mas sim, o mecanismo de polimerização por condensação.

Tempos de reação para condensação são geralmente mais longos do que para a polimerização por adição. Para produzir materiais de grandes massas moleculares, é essencial que os tempos de reação sejam suficientemente longos e a conversão dos monômeros reagentes seja completa. Tal como acontece com a polimerização por adição, vários comprimentos de cadeia são produzidos, fornecendo uma distribuição de massa molecular.

Reações de condensação às vezes produzem monômeros trifuncionais capazes de formar polímeros cruzadamente ligados e de rede. Os termorrígidos poliésteres e fenol-formaldeídos, os nêilons, e os policarbonatos são produzidos por polimerização por condensação. Alguns polímeros, tais como nêilon, podem ser polimerizados por ambas as técnicas.

## 16.11 - ADITIVOS DE POLÍMEROS

A maioria das propriedades de polímeros discutidas antes neste capítulo são propriedades intrínsecas, isto é, características do polímero específico ou fundamentais dele. Algumas dessas propriedades estão relacionadas à estrutura molecular e controladas por ela. Muitas vezes, entretanto, é necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas num grau muito maior do que é possível pela simples alteração desta estrutura molecular fundamental. Substâncias estranhas chamadas *aditivos* são intencionalmente introduzidas para melhorar ou modificar muitas destas propriedades, e assim conferir ao polímero maior utilidade. Aditivos típicos incluem materiais de enchimento, plastificadores, estabilizadores, corantes e retardadores de chama.

### Enchedores

Materiais **enchedores** são muitas vezes adicionados a polímeros para melhorar as resistências à tração e à compressão, resistência à abrasão, tenacidade, estabilidade dimensional e térmica e outras propriedades. Materiais usados como enchedores particulados incluem farinha de madeira (pó de serra finamente dividido), farinha de sílica e areia de sílica, vidro, argila, talco, calcário, e mesmo alguns polímeros sintéticos. Tamanhos de partícula variam na inteira faixa desde 10 nm até dimensões macroscópicas. Uma vez que estes materiais baratos substituem algum volume do polímero mais caro, o custo do produto final é reduzido.

### Plastificadores

A flexibilidade, ductilidade e tenacidade de polímeros pode ser melhorada com a ajuda de aditivos chamados **plastificadores ou plastificantes**. Sua presença também produz reduções na dureza e rigidez. Plastificadores são geralmente líquidos tendo baixas pressões de vapor e pequenas massas moleculares. As pequenas moléculas de plastificantes ocupam posições entre as grandes cadeias de polímero, efetivamente aumentando a distância intercadeia com uma redução na ligação intermolecular secundária. Plastificadores são comumente usados em polímeros que são intrinsecamente frágeis à temperatura ambiente, tais como cloreto de polivinila e alguns dos copolímeros acetatos. De fato, os plastificantes abaixam a temperatura de transição vítrea, de maneira que nas condições ambiente os polímeros podem ser usados em aplicações que requerem algum grau de flexibilidade e ductilidade. Estas aplicações incluem folhas finas ou filmes, tubulações, capas de chuva e cortinas.

### **Estabilizadores**

Alguns materiais poliméricos, sob condições ambientais normais, estão sujeitos à rápida deterioração, geralmente em termos de integridade mecânica. Muitas vezes, esta deterioração é um resultado de exposição à luz, em particular radiação ultravioleta e também oxidação (Seção 18.12). Radiação ultravioleta interage com algumas ligações covalentes ao longo da cadeia molecular causando a sua quebra o que pode resultar também em alguma ligação cruzada. Deterioração por oxidação é uma consequência da interação química entre átomos de oxigênio e moléculas do polímero. Aditivos que atuam contra estes processos deteriorativos são denominados **estabilizadores**.

### **Corantes**

**Corantes** conferem uma cor específica a um polímero; eles podem ser adicionados na forma de tinta ("dye") ou pigmentos. As moléculas de uma tinta efetivamente se dissolvem e se tornam parte da estrutura molecular do polímero. Pigmentos são materiais enchedores que não se dissolvem, mas remanescem como uma fase separada; normalmente eles têm um pequeno tamanho de partícula, são transparentes e têm um índice de refração próximo daquele do polímero matriz. Outros podem conferir opacidade bem como cor ao polímero.

### **Retardadores de Chama**

A inflamabilidade de materiais poliméricos é uma grande preocupação, especialmente na manufatura de tecidos e de brinquedos de crianças. Muitos polímeros são inflamáveis em sua forma pura; exceções incluem aqueles contendo significativos teores de cloro e/ou flúor, tais como cloreto de polivinila (PVC) e politetrafluoroetileno (PTFE ou teflon). A resistência à inflamação dos remanescentes polímeros combustíveis pode ser melhorada por aditivos denominados **retardadores de chama**. Estes retardantes podem funcionar interferindo no processo de combustão através da fase gasosa, ou iniciando uma reação química que causa um resfriamento da região de combustão e cessação da queima.

## 16.12 - TIPOS DE POLÍMEROS

Existem muitos diferentes materiais poliméricos que são familiares a nós e encontram uma larga variedade de aplicações. Estas incluem, elastômeros (ou borrachas), fibras, revestimentos, adesivos, espumas e filmes. Dependendo de suas propriedades, um particular polímero pode ser usado em 2 ou mais destas categorias de aplicações. Por exemplo, um plástico, se cruzadamente ligado e usado acima da sua temperatura de transição vítrea, pode fazer um satisfatório elastômero. Ou, um material de fibra pode ser usado como um plástico se ele não for estirado em filamentos. Esta porção deste capítulo inclui uma breve discussão de cada um destes tipos de polímeros. Em adição, para cada um, alguns dos métodos comuns de fabricação são notados.

## 16.13 - PLÁSTICOS

### Características e Aplicações

Possivelmente o maior número de diferentes materiais poliméricos caem dentro da classificação de plásticos. Polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila, poliestireno e os fluorcarbonos, epoxes, fenólicos e poliésteres podem ser todos eles classificados como **plásticos**. Eles têm uma larga variedade de combinações de propriedades. Alguns plásticos são muito rígidos e frágeis; outros são flexíveis, exibindo deformações tanto elásticas quanto plásticas quando tensionados e às vezes experimentando considerável deformação antes da fratura.

Polímeros que caem dentro desta classificação podem ter qualquer grau de cristalinidade e todas as estruturas e configurações moleculares (linear, ramificada, isotática, etc..) são possíveis. Materiais plásticos podem ser termoplásticos ou termorrígidos; de fato, esta é a maneira na qual eles são usualmente sub-classificados. Os nomes comerciais, características e aplicações típicas para um número de plásticos são fornecidos na Tabela 16.3.

Tabela 16.3 - Nomes Comerciais, Características e Aplicações Típicas para um Número de Materiais Plásticos

Vários plásticos exibem propriedades especialmente destacantes. Para aplicações nas quais transparência ótica é crítica, poliestireno e polimetilmetacrilato são especialmente bem adequados; entretanto, é imperativo que o material seja altamente amorfo. Os fluorcarbonos têm um baixo coeficiente de fricção e são extremamente resistentes ao ataque por um produto químico hospedeiro, mesmo em temperaturas relativamente altas. Eles são utilizados como revestimento em utensílios de cozinha que não agarram, em mancais e buchas, e para componentes eletrônicos de alta temperatura.



## **Técnicas de Conformação**

Um bastante considerável variedade de diferentes técnicas são empregadas na conformação de materiais poliméricos. O método usado para um polímero específico depende de vários fatores: (1) se o material termoplástico ou termorrígido; (2) se termoplástico, a temperatura na qual ele se amolece; (3) a estabilidade atmosférica do material que está sendo conformado; e (4) a geometria e tamanho do produto final. Existem numerosas similaridades entre algumas destas técnicas e aquelas utilizadas na fabricação de metais e cerâmicas.

Fabricação de materiais poliméricos normalmente ocorre a elevadas temperaturas e às vezes por aplicação de pressão. Termoplásticos são conformados acima de sua temperatura de transição vítrea, e uma pressão aplicada deve ser mantida enquanto a peça é resfriada até abaixo de  $T_g$  de maneira que o artigo conformado retenha sua forma enquanto ainda macio e esteja num estado plástico. Um benefício econômico do uso de termoplásticos é que eles podem ser reciclados: sucatas de peças termoplásticas podem ser refundidas e reconformadas em novas formas.

Fabricação de polímeros termorrígidos é ordinariamente realizada em 2 estágios. Primeiro vem a preparação de um polímero linear (às vezes denominado pré-polímero) como um líquido, tendo uma pequena massa molecular. Este material é convertido no produto final duro e rígido durante o segundo estágio, que é normalmente realizado num molde tendo a desejada forma. Este segundo estágio, denominado "cura", pode ocorrer durante aquecimento e/ou pela adição de catalisador, e às vezes sob pressão. Durante a cura, mudanças química e estrutural ocorrem num nível molecular; uma estrutura cruzadamente ligada ou de rede se forma. Após a cura, polímeros termorrígidos podem ser removidos do molde enquanto ainda quente, uma vez que eles são agora dimensionalmente estáveis. Termorrígidos não podem ser reciclados, não se fundem, são usáveis a temperaturas maiores do que os termoplásticos, e são quimicamente mais inertes.

### **(a) Moldagem**

Moldagem é o método mais comum para a conformação de polímeros plásticos. As várias técnicas de moldagem são usadas incluem moldagem por compressão, transferência, sopro, injeção e extrusão. Para cada um, um plástico finamente pelletizado ou granulado é forçado, numa temperatura e pressão elevada, a escoar para dentro de uma cavidade do molde, para enchê-la e assumir a sua forma.

### **(b) Moldagem por Compressão e Transferência.**

Para moldagem por compressão, as apropriadas quantidades de inteiramente misturados polímero e os necessários aditivos são colocados entre os membros macho e fêmea do molde, como ilustrado na Figura 16.15. Ambas as peças de molde são aquecidas; entretanto, apenas uma é móvel. O molde é fechado e calor e pressão são aplicados, causando o material plástico a se tornar viscoso e ser conformado à forma do molde. Antes da moldagem, matérias primas podem ser misturadas e prensadas a frio na forma de um disco, que é chamado uma pré-forma. Pré-aquecimento da pré-forma reduz o tempo e a pressão de moldagem, estende o tempo de vida da matriz e produz uma peça acabada mais uniforme. Esta técnica de moldagem presta-se para a fabricação de polímeros tanto termoplásticos quanto termorrígidos; entretanto, seu uso com termoplásticos é mais consumidor de tempo e caro.

Figura 16.15 - Diagrama esquemático de um aparelho de molde de compressão. (de F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3a.edição. Copyright 1984 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Em moldagem por transferência, uma variação de moldagem por compressão, os ingredientes sólidos são primeiro fundidos numa câmara de transferência aquecida. Quando o material fundido é injetado para dentro da câmara do molde, a pressão é distribuída mais uniformemente ao longo de todas as superfícies. Este processo é usado com polímero termorrígidos e para peças tendo geometrias complexas.

#### **(c) Moldagem por Injeção**

Moldagem por injeção, o análogo polimérico do lingotamento de metais em matrizes, é a técnica mais largamente usada para a fabricação de materiais termoplásticos. Uma seção reta esquemática do aparelho usado está ilustrada na Figura 16.16. A correta quantidade de material peletizado é alimentada a partir de uma silo de carregamento para dentro de um cilindro pelo movimento de um êmbolo ou pistão. Esta carga é empurrada para a frente para dentro de uma câmara de aquecimento, onde o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. A seguir, o plástico fundido é impelido, de novo movimento do êmbolo, através de um bocal para dentro da cavidade de um molde vedado; pressão é mantida até que o material em moldagem tenha se solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado e todo o ciclo é repetido. Provavelmente, o fato mais destacante desta técnica é a velocidade na qual peças podem ser produzidas. Para termoplásticos, solidificação da carga injetada é quase imediata; conseqüentemente, tempos de ciclo para este processo são pequenos (comumente dentro de 10 a 30 s). Polímeros termorrígidos podem também ser moldados por injeção; cura ocorre enquanto o material estiver sob pressão num molde aquecido, o que resulta em maiores tempos de ciclo do que para os termoplásticos.

#### **(d) Extrusão**

O processo de extrusão é simplesmente a moldagem por injeção de um termoplástico viscoso através de uma matriz de extremidade aberta, similar à extrusão de metais (Figura 12.2c). Um parafuso mecânico ou trado (pua ou broca) propela através de uma câmara o material peletizado, que é sucessivamente compactado, fundido e conformado numa contínua carga de fluido viscoso. Extrusão ocorre à medida em que esta massa fundida é forçada através do orifício de uma matriz. Solidificação do comprimento extrusado é acelerada por sopradores ou água atomizada justo antes de passar num transportador móvel. A técnica é especialmente adaptada para produzir comprimentos contínuos tendo geometrias de seção reta constantes, por exemplo hastes, tubos, canais de mangueira, folhas e filamentos.

#### **(e) Moldagem por Sopro**

O processo de moldagem por sopro para a fabricação de recipientes plásticos é similar àquele usado para o sopro de garrafas de vidro, como representado na Figura 14.5. Primeiro, um pedaço de tubo de polímero é extrusado. Enquanto ainda estiver num estado semifundido, a referida pré-forma (ou pedaço) é colocado num molde de 2 peças tendo a desejada configuração do recipiente a produzir. A peça ôca é conformada mediante o sopro de ar ou vapor d'água sob

pressão para dentro da pré-forma, forçando as paredes do tubo a se conformar aos contornos do molde. Naturalmente a temperatura e a viscosidade da pré-forma devem ser cuidadosamente reguladas.

### (f) Fundição

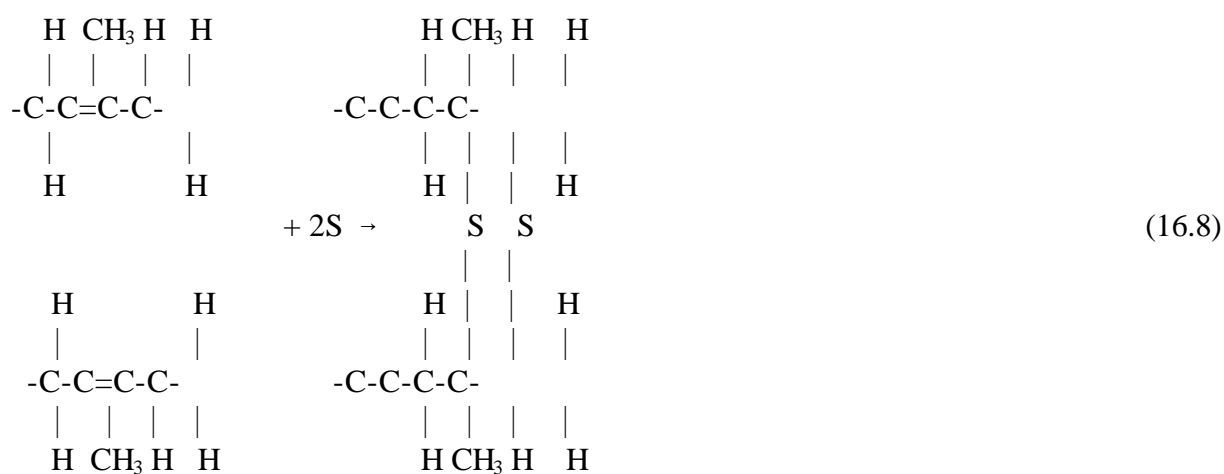
Tal como metais e cerâmicos, materiais poliméricos podem ser fundidos ("cast"), mediante o vazamento de um polímero fundido para dentro de um molde e a seguir deixando-o solidificar-se. Plásticos tanto termoplástico quanto termorrígidos podem ser fundidos. Para termoplásticos, solidificação ocorre no resfriamento a partir do estado líquido; entretanto, para termorrígidos, endurecimento é uma consequência do processo de efetiva polimerização ou cura, que é usualmente realizado numa temperatura elevada.

## 16.14 - ELASTÔMEROS

As características e os mecanismos de deformação dos elastômeros foram tratados previamente (Seção 16.7). A presente discussão, portanto, focaliza o processamento e os tipos de materiais elastômeros.

### Vulcanização

Um requisito característico para o comportamento elastomérico é que a estrutura molecular seja cruzadamente ligada de modo altamente extenso. O processo de ligação cruzada é denominado **vulcanização**, que é encontrada por uma reação química não-reversível, ordinariamente realizado numa temperatura elevada. Em muitas reações de vulcanização, compostos de enxofre são adicionados ao elastômero aquecido; átomos de enxofre se ligam com as cadeias adjacentes e as ligam cruzadamente. Ligações cruzadas por ponte de enxofre são formadas em poliisopreno de acordo com a seguinte reação:



Uma borracha não-vulcanizada é macia e pegajosa e tem baixa resistência à abrasão. O

módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à degradação por oxidação são todos aumentados pela vulcanização. A magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade de ligação cruzada. Curvas de tensão-deformação para borrachas natural vulcanizada e natural não-vulcanizada estão apresentadas na Figura 16.17. Para produzir uma borracha que seja capaz de grandes extensões sem rompimento das ligações de cadeia primárias, devem existir relativamente poucas ligações cruzadas, e estas devem ser largamente separadas. Borrachas úteis resultam quando cerca de 1 a 5 partes (em peso) de enxôfre são adicionadas a 100 partes de borracha. O aumento do teor de enxôfre além desta proporção endurece a borracha e também reduz a sua extensibilidade. Também de vez que elas estão cruzadamente ligadas, materiais elastoméricos são termorrígidos em natureza.

Figura 16.17 - Curvas de tensão-deformação até 600% de alongamento para uma borracha natural tanto não-vulcanizada quanto vulcanizada.

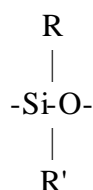
## Tipos Elastoméricos

A Tabela 16.4 lista as propriedades e aplicações dos elastômeros comuns; estas propriedades são típicas e, naturalmente, depende do grau de vulcanização e de ter sido ou não usado algum reforço. Borracha natural é ainda utilizada num grande grau porque ela tem uma destacante combinação de desejadas propriedades. Entretanto, o mais importante elastômero sintético é SBR, que é usado predominantemente em pneus de automóvel, reforçado com "preto de carbono" ("carbon black"). NBR, que é altamente resistente à degradação e ao inchamento, é um outro elastômero sintético comum.

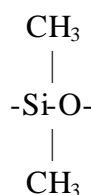
Tabela 16.4 - Tabulação de Importantes Características e Aplicações Típicas de 5 Elastômeros Comerciais.

Para muitas aplicações (por exemplo, pneus de automóveis), as propriedades mecânicas mesmo de borrachas vulcanizadas não são satisfatórias em termos de resistência à tração, abrasão e resistência ao rasgamento, e rigidez. Estas características podem ser adicionalmente melhoradas por aditivos tais como "preto de carbono" (Seção 17.2). Além disso, as técnicas usadas na fabricação real de partes de borracha são essencialmente as mesmas daquelas discutidas para plásticos como descrito acima, isto é, compressão, moldagem, extrusão e assim por diante.

Finalmente, alguma menção deveria ser feita às borrachas de silicone. Para estes materiais, a espinha dorsal de cadeias de carbono é substituída por uma cadeia que alterna átomos de silício e oxigênio:



onde R e R' representam átomos lateralmente ligados tais como hidrogênio ou grupos de átomos tais como CH<sub>3</sub>. Por exemplo, polidimetilsiloxano tem a estrutura de mero



Naturalmente, como elastômeros, estes materiais estão cruzadamente ligados.

Os elastômeros de silicone possuem um alto grau de flexibilidade a baixas temperaturas (até - 90°C) e ainda são estáveis a temperaturas tão altas quanto 250°C. Em adição, elas são resistentes ao intemperismo e a óleos lubrificantes. Uma outra característica atraente é que as borrachas de silicone se vulcanizam à temperatura ambiente (borrachas RTV).

## 16.15 - FIBRAS

### Características e Aplicações

Os polímeros em fibras são capazes de ser estirados em longos filamentos tendo pelo menos uma razão 100:1 comprimento-para-diâmetro. Muitos polímeros em fibras comerciais são utilizados na indústria têxtil, sendo trançados em forma de pano ou lona (tela ou tecido). Para ser útil como um material têxtil, um polímero fibra deve atender a um conjunto de características físicas e químicas bastante restritivas. Enquanto em uso, fibras podem ser submetidas a uma variedade de deformações mecânicas - esticamento, retorcimento, cizalhamento e abrasão. Consequentemente, elas devem ter uma alta resistência à tração (ao longo de uma relativamente grande faixa de temperatura) e um alto módulo de elasticidade, bem como resistência à abrasão. Estas propriedades são governadas pela química das cadeias de polímeros e também pelo processo de estiramento de fibra.

A massa molecular de materiais de fibra deveria ser relativamente alta. Também, de vez que a resistência à tração aumenta com o grau de cristalinidade, a estrutura e a configuração das cadeias deveria permitir a produção de um polímero altamente cristalino; isto se translada-se para um requerimento de cadeias lineares e não-ramificadas que sejam simétricas e tenham unidades mero regularmente repetitivas.

Conveniência em lavagem e manutenção de roupas depende principalmente das propriedades térmicas das fibras de polímero, isto é, seu ponto de vista e sua temperatura de transição vítrea. Além disso, polímeros fibra devem exibir estabilidade química a uma bastante extensa variedade de ambientes, incluindo ácidos, bases, descorantes (alvejantes), solventes de lavagem a seco e à luz do sol. Em adição, eles devem ser relativamente não-inflamáveis e acessível à secagem.

## Técnicas de Conformação

Os processo pelo qual fibras são conformadas a partir do material polimérico massivo é denominado **fiação** ("**spinning**"). Muitas vezes, fibras são estiradas a partir do estado fundido num processo denominado repuxamento de fundido. O material a ser estirado é primeiro aquecido até que ele forme um líquido relativamente viscoso. A seguir, ele é bombeado para baixo através de uma placa chamada "spinnerette", que contém numeros pequenos furos redondos. Quando o material fundido passa através de cada um desses orifícios, é formada uma fibra individual, a qual se solidifica quase que imediatamente ao passar pelo ar.

A cristalinidade de uma fibra produzida por fiação dependerá da sua taxa de resfriamento durante a fiação. A resistência mecânica de fibras é melhorada por um processo pós-conformação denominado **estiramento**. Estiramento é simplesmente um alongamento mecânico de uma fibra na direção do seu eixo. Durante este processo, as cadeias moleculares se tornam orientadas na direção de estiramento Seção (16.3), de tal maneira que da resistência à tração, módulo de elasticidade e tenacidade são melhorados. Embora a resistência mecânica de uma fibra estirada seja melhorada nesta direção axial, a resistência mecânica é reduzida numa direção transversal ou radial. Entretanto, de vez que fibras estão normalmente tensionadas apenas ao longo do eixo, esta resistência diferencial não é crítica. A seção reta das fibras estiradas é aproximadamente circular,e as propriedades são uniformes através de toda a seção.

## 16.16 - APLICAÇÕES MISCELÂNEAS

### Revestimentos

Revestimentos são frequentemente aplicado às superfícies de materiais para se servir a um ou mais das seguintes funções: (1) proteger o item em relação ao ambiente que pode produzir reações corrosivas e deteriorativas; (2) melhorar as aparências do item; e (3) suprir isolamento elétrico. Muitos dos ingredientes em materiais de revestimentos são polímeros, a maioria dos quais são de origem orgânica. Estes revestimentos orgânicos caem em várias diferentes classificações, como se segue: tinta, verniz, esmalte, laca (verniz de resina) e goma-laca.

### Adesivos

Um **adesivo** é uma substância usada para unir superfícies de 2 materiais sólidos (denominadas superfícies aderentes) para produzir uma junta com uma alta resistência ao cisalhamento. Acredita-se que as forças de ligação entre o adesivo e superfícies aderentes sejam de natureza eletrostática, similares às forças de ligação secundárias entre as cadeias moleculares nos polímeros termoplásticos. Mesmo embora a inerente resistência mecânica do adesivo possa ser muito menor do que aquela dos materiais aderentes, não obstante, uma junta forte pode ser

produzida se a camada de adesivo for fina e contínua. Se uma boa junta for formada, o material aderente pode fraturar-se ou romper antes do adesivo.

Materiais poliméricos caem dentro das classificações termoplástica, resomas termorrígidas, compostos elastoméricos e adesivos naturais (cola animal, caseína, amido e colofônia ou resina) pode prestar funções adesivas. Adesivos poliméricos podem ser usados para unir uma grande variedade de combinações de materiais: metal-metal, metal-plástico, metal-cerâmica, e assim por diante. A principal desvantagem é a limitação de temperatura de serviço. Polímeros orgânicos mantêm sua integridade mecânica apenas em temperaturas relativamente baixas e a resistência mecânica decresce rapidamente com o aumento da temperatura.

## Filmes

Dentro de tempos relativamente recentes, materiais poliméricos têm encontrado difundido uso na forma de filmes finos. Filmes tendo espessuras entre 0,025 e 0,125 mm são fabricados e usados extensivamente como bolsas para embalagens de produtos alimentares e outras mercadorias, como produtos têxteis e uma família de outros usos. Características importantes dos materiais produzidos e usados como filmes incluem baixa densidade, um alto grau de flexibilidade, uma alta resistência à tração e ao rasgamento, resistência ao ataque pela umidade e outros produtos químicos e baixa permeabilidade a alguns gases, especialmente vapor de água. Alguns dos polímeros que atendem estes critérios e são fabricados na forma de filmes são polietileno, polipropileno, celofane e acetato de celulose.

Existem vários métodos de conformação. Muitos filmes são simplesmente extrusados através de uma fina fenda de matriz; isto pode ser seguido por uma operação de laminação que serve para reduzir a espessura e melhorar a resistência mecânica. Alternativamente, filme pode ser soprado: tubulação contínua é extrusada através de uma matriz anular; a seguir, mantendo-se uma cuidadosamente controlada pressão positiva de gás dentro do tubo, espessura da parede pode ser continuamente reduzida para produzir um filme cilíndrico fino, que pode ser cortado e tornado plano. Alguns dos filmes mais novos são produzidos por co-extrusão; isto é, multicamadas de mais de um tipo de polímero são extrusadas simultaneamente.

## Espumas

Materiais plásticos muito porosos são produzidos num processo chamado "espumação" (ou formação de espuma). Tanto materiais termoplásticos quanto materiais termorrígidos podem ser produzidos em forma de espuma mediante inclusão na batelada de um agente soprador que no aquecimento se decompõe com a liberação de um gás. Bolhas de gás são geradas através de toda a massa agora fluída, que remanescem como poros no resfriamento e dão origem a uma estrutura esponjosa. O mesmo efeito é produzido pelo borbulhamento de um gás inerte através de um material enquanto ele estiver num estado fundido. Alguns dos polímeros espumados comuns são poliuretano, borracha, poliestireno e cloreto de polivinila. **Espumas** são comumente usadas como colchões em automóveis e móveis bem como em embalagem e isolamento térmico.

## SUMÁRIO

Com base no comportamento tensão-deformação, polímeros caem dentro de 3 classificações gerais: frágeis, plásticos e altamente elásticos. Estes materiais não são nem tão fortes nem tão rígidos quanto os metais e suas propriedades mecânicas são sensíveis a mudanças em temperatura.

O mecanismo de deformação plástica para polímeros semicristalinos tendo a estrutura da esferulita foi apresentado. Pensa-se que a deformação por tração ocorre em vários estágios à medida em que tanto amorfas cadeias quanto laços de segmentos de blocos de tiras (fitas) dobradas em cadeias (que se separam das lamelas tipo fita) se tornam orientados com o eixo de tração. A resistência mecânica destes materiais pode ser melhorada por ligação cruzada induzida por radiação e por aumentos na cristalinidade e na massa molecular média.

Temperaturas de fusão de transição vítrea são importantes parâmetros relativos à faixa de temperatura na qual um particular polímero pode ser utilizado e processado. As magnitudes de  $T_m$  e  $T_g$  dependem da capacidade das moléculas de resistir a movimentos de cadeia pelos quais surgem vibrações atômicas coordenadas com a elevação da temperatura. Os mesmos fatores moleculares que afetam a resistência mecânica e a rigidez influenciam o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea.

Em relação ao comportamento mecânico a elevadas temperaturas, polímeros são classificados quer como termoplásticos quer como termorrígidos. O primeiro se amolece quando aquecido e se endurece quanto resfriado; este ciclo é reversível e possível de ser repetido. Em contraste, os termorrígidos, uma vez tenham sido endurecidos, não mais se amolecerão no aquecimento.

Comportamento mecânico viscoelástico, sendo intermediário entre totalmente elástico e totalmente viscoso, é exibido por um número de materiais poliméricos. Ele é caracterizado pelo módulo de relaxação, um módulo de elasticidade dependente do tempo. A magnitude do módulo de relaxação é muito sensível à temperatura; crítica à faixa de temperatura em serviço para elastômeros é esta dependência em relação à temperatura.

Grandes extensões elásticas são possíveis para materiais elastômeros que são amorfos e extensivamente ligados cruzadamente. Deformação corresponde ao destorcimento e ao desbobinamento das cadeias em resposta a uma tensão de tração aplicada. Ligação cruzada é às vezes encontrada durante o processo de vulcanização. Muitos dos elastômeros são co-polímeros, enquanto que os elastômeros de silicone são realmente materiais inorgânicos.

Resistências à fratura de materiais poliméricos são baixas em relação aos metais e às cerâmicas. São possíveis modos de fratura tanto dútil quanto frágil, e alguns materiais termoplásticos experimentam uma transição dútil a frágil com um abaixamento de temperatura, um aumento na taxa de deformação, e/ou uma alteração da espessura ou geometria da amostra. Em alguns termoplásticos vítreos, o processo de formação de trinca podem ser precedidos por "frouxidão".

Sínteses de polímeros de grandes massas moleculares é atingida por polimerização, que existe em 2 tipos diferentes: adição e condensação. As várias propriedades de polímeros podem ser adicionalmente modificadas pelo uso de aditivos; estes incluem enchedores, plastificadores, estabilizadores, corantes e retardadores de chama.

Os materiais plásticos podem ser fiados em forma de fibras, que são usadas principalmente em têxteis. Características mecânicas, térmicas e químicas destes materiais são especialmente críticas. Algumas fibras são fiadas a partir de um líquido viscoso, após o que elas são



plasticamente alongadas durante uma operação de estiramento, que melhora a resistência mecânica.

Outras aplicações miscelâneas que empregam polímeros incluem revestimentos, adesivos, filmes e espumas.

---

## 17. COMPÓSITOS

### 17.1 - INTRODUÇÃO

Muitas das nossas tecnologias modernas requerem materiais com desusuais combinações de propriedades que não podem ser atendidas por ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Êste é especialmente verdadeiro para materiais que são necessitados em aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transporte. Por exemplo, engenheiros aeronáuticos estão cada vez mais à busca de materiais estruturais que tenham baixas densidades, sejam fortes, rígidos e resistências à abrasão e ao impacto, e não sejam facilmente corroídos. Isto é uma bastante formidável combinação de características. Frequentemente, materiais fortes são relativamente densos; também, o aumento da resistência e da rigidez geralmente resulta num decréscimo da resistência ao impacto.

Combinações de propriedades de materiais e de suas faixas têm sido, e ainda continuam sendo, estendidas pelo desenvolvimento de materiais compósitos (conjugados). Geralmente falando, um compósito é considerado como sendo qualquer material multifásico que exhibe uma significativa proporção de propriedades de ambas as fases constituintes de tal maneira que uma melhor combinação de propriedades é realizada. De acordo com este **princípio de ação combinada**, melhores combinações de propriedades são melhor amoldadas pela judiciosa combinação de 2 ou mais distintos materiais. Barganhas de propriedades são também feitas para muitos compósitos.

Compósitos de espécies já foram discutidos; esses incluem ligas metálicas multifásicas, cerâmicas e polímeros. Por exemplo, aços perlíticos (Seção 9.14) têm uma microestrutura que consiste de camadas alternadas de ferrita- $\alpha$  e de cementita (Figura 9.23). A fase ferrita é macia e dútil, enquanto que cementita é dura e muito frágil. As características mecânicas combinadas da perlita (razoavelmente altas ductilidade e resistência mecânica) são superiores àquelas das duas fases constituintes. Existem também um número de compósitos que ocorrem na natureza. Por exemplo, madeira consiste de fibras de celulose fortes e flexíveis circundadas e mantidas juntas por um material mais rígido denominado lignina. Também, osso é um compósito da forte mas ainda macia proteína de colágeno e do duro e frágil mineral apatita.

Um compósito, no presente contexto, é um material multifásico que é artificialmente fabricado, em oposição a um que ocorre ou se forma naturalmente. Em adição, as fases constituintes devem ser quimicamente dissimilares e separadas por uma distinta interface. Assim a maioria das ligas metálicas e muitas cerâmicas não se ajustam a esta definição porque suas múltiplas fases são formadas como uma consequência de fenômenos naturais.

No projeto de materiais conjugados, cientistas e engenheiros têm engenhosamente combinado vários metais, cerâmicas e polímeros para produzirem uma nova geração de extraordinários materiais. Muitos compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas tais como rigidez, tenacidade e resistências mecânicas à temperatura ambiente e à alta temperatura.

Muitos materiais compósitos são compostos de justo 2 fases: uma é denominada **matriz**, que é contínua e circunda a outra fase, às vezes chamada **fase dispersa**. As propriedades de compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas

e da geometria da fase dispersa. "Geometria da fase dispersa" neste contexto significa a forma das partículas e o tamanho, distribuição e orientação das partículas; estas características estão representadas na Figura 17.1.

Figura 17.1 - Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais de partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades de compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, e (e) orientação. (de Richard A. Flinn and Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*. 3a. Edição. Copyright 1986 por Houghton Mifflin Company. Usada com permissão).

Um esquema simples para a classificação de materiais conjugados (compósitos) é mostrado na Figura 17.2, que consiste de 3 principais divisões - compósitos reforçados por partícula, compósitos reforçados por fibra e compósitos estruturais; também, existem pelo menos 2 subdivisões para cada divisão. A fase dispersa para compósitos reforçados por partícula é equiaxiada (isto é, dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); para compósitos reforçados por fibra, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (isto é, uma grande razão comprimento-para-diâmetro). Compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos. A discussão do restante deste capítulo será organizada de acordo com este esquema de classificação.

Figura 17.2 - Um esquema de classificação para vários tipos de compósitos discutidos neste capítulo.

## COMPÓSITOS REFORÇADOS POR PARTÍCULA

Como notado na Figura 17.2, **compósito partícula-grande** e **compósito fortalecido por dispersão** são 2 subclassificações de compósitos reforçados por dispersão. A distinção entre essas baseia-se no mecanismo de reforço e aumento de resistência mecânica. O termo "grande" é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas nos níveis atômico ou molecular; em vez disso, mecânica do contínuo é usada. Para muitos destes compósitos, a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz. Estas partículas reforçantes tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Em essência, a matriz transfere alguma tensão aplicada às partículas, que suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende da forte ligação na interface matriz-partícula.

Para compósitos reforçados por dispersão, partículas são normalmente muito menores, tendo diâmetros entre 0,01 e 0,1  $\mu\text{m}$  (10 a 100 nm). Interações partícula-matriz que conduzem ao fortalecimento ocorrem num nível atômico ou molecular. O mecanismo de fortalecimento é similar àquele do endurecimento por precipitação discutido na Seção 11.8. Enquanto que a matriz suporta a maior porção de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas dificultam ou impedem o

movimento das discordâncias. Assim deformação plástica é restringida de maneira que as resistências ao escoamento e à tração, bem como a dureza aumentam.

## 17.2 - COMPÓSITOS DE PARTÍCULA GRANDE

Alguns materiais poliméricos aos quais enchedores foram adicionados (Seção 16.11) são realmente compósitos de partícula grande. De novo, os enchedores modificam ou melhoram as propriedades do material e/ou substituem algum volume do polímero com um material menores caro - o enchedor. Um outro familiar compósito de partícula grande é o concreto, sendo composto de cimento (a matriz) e areia e cascalho [pedregulho, saibro](os particulados). Concreto é o tópico de discussão da seção que se segue.

Partículas podem ter uma boa variedade de geometrias, mas elas devem ser de aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções (equiaxial). Para reforço efetivo, as partículas deveriam ser pequenas e igualmente distribuídas através de toda a matriz. Além disso, a fração de volume das 2 fases influencia o comportamento, as propriedades mecânicas são melhoradas com o aumento do teor de particulados. Duas expressões matemáticas têm sido formuladas para a dependência do módulo elástico sobre a fração de volume das fases constituintes para um compósito bifásico. Estas equações de **regra de mistura** prevêm que o módulo elástico deveria cair entre um limite superior representado por

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \quad (17.1)$$

e um limite inferior

$$E_c = (E_m E_p) / (V_m E_p + V_p E_m) \quad (17.2)$$

Nestas expressões,  $E$  e  $V$  denotam o módulo elástico e a fração volumétrica, respectivamente, enquanto que os subscritos  $c$ ,  $m$  e  $p$  representam as fases compósito, matriz e particulado. A Figura 17.3 grafica as curvas dos limites superior e inferior  $E_c$  versus  $V_p$  para um compósito cobre-tungstênio, no qual tungstênio é a fase particulado; pontos de dados experimentais caem entre as duas curvas. Equações análogas a 17.1 e 17.2 para compósitos reforçados com fibra são deduzidas na Seção 17.5.

Figura 17.3 - Módulo de elasticidade versus porcentagem volumétrica de tungstênio para um compósito de partículas de tungstênio dispersas dentro de uma matriz de cobre. Os limites superior e inferior estão de acordo com as Equações 17.1 e 17.2; pontos de dados experimentais estão incluídos. (de R.H. Krock, *ASTM Proceedings*, Vol.63, 1963. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpresso com permissão.)

Compósitos de partícula grande são utilizados com todos os três tipos de materiais (metais, polímeros e cerâmicas). Os "**cermets**" são exemplos de compósitos cerâmica-metal. O "cermet" mais comum é o carbetto sinterizado, que é composto de partículas extremamente duras de

uma cerâmica de carbetto refratário tal como carbetto de tungstênio (WC) ou carbetto de titânio (TiC), embutida numa matriz de um metal tal como cobalto ou níquel. Estes compósitos são utilizados extensivamente como ferramentas de corte de aços duros. As duras partículas de carbetto fornecem a superfície de corte mas, sendo extremamente friável, elas não são capazes por si só de suportar as tensões de corte. A tenacidade é melhorada pela sua inclusão na matriz do metal dútil, que isola as partículas de carbetto entre si e previne a propagação de trinca partícula-a-partícula. As fases tanto matriz quanto particulada são bastante refratárias, para suportar as altas temperaturas geradas pela ação de corte sobre materiais que são extremamente duros. Nenhum material simples poderia fornecer a combinação de propriedades possuídas por um cimento. Frações de volume relativamente grandes da fase particulado podem ser utilizadas, às vezes excedendo 90% em volume; assim a ação abrasiva do compósito é maximizada. Uma fotomicrografia de um carbetto sinterizado de WC-Co é mostrada na Figura 17.4.

Figura 17.4 - Fotomicrografia de carbetto sinterizado de WC-Co. Áreas claras são da matriz de cobalto; as regiões escuras são de carbetto de tungstênio. 100x. (Cortesia de Carbology Systems Department, General Electric Company.)

Tanto elastômeros quanto plásticos são frequentemente reforçados com vários materiais particulados. O nosso uso de muitas das modernas borrachas seria severamente restringido sem particulados reforçantes tais como "carbon black" ("preto de carbono" ou "negro de fumo"). O "carbon black" consiste de partículas muito finas e essencialmente esféricas de carbono, produzido pela combustão de gás natural ou óleo em atmosfera que tem um limitado suprimento de ar. Quando adicionado a borrachas vulcanizadas, este material extremamente barato melhora a resistência à tração, tenacidade e resistências ao rasgamento e à abrasão. Pneus de automóveis contêm cerca de 15 a 30% em volume de "carbon black". Para que o negro de fumo forneça significativo reforço, o tamanho de partícula deve ser extremamente pequeno, com diâmetros entre 20 e 30nm; também, as partículas devem ser uniformemente distribuídas através da borracha e devem formar uma forte ligação adesiva com a matriz da borracha. Reforço de partícula usando outros materiais (por exemplo, sílica) é muito menos eficiente porque esta interação especial entre moléculas de borracha e superfícies das partículas não existe. A Figura 17.5 é uma micrografia eletrônica de uma borracha reforçada com negro de fumo.

Figura 17.5 - Micrografia eletrônica mostrando partículas esféricas reforçantes de negro de fumo num composto de borracha sintética da face de rolamento de pneu.

## Concreto

**Concreto** é um compósito comum de partícula grande no qual as fases tanto a matriz quanto a dispersa são materiais cerâmicos. De vez que os termos "concreto" e "cimento" são às vezes incorretamente usados como se fossem sinônimos, talvez seja apropriado fazer uma distinção entre eles. Num sentido amplo, concreto implica um material compósito consistindo de partículas

agregadas que são interligadas num corpo sólido por algum tipo de meio ligante, isto é, um cimento. Os 2 concretos mais familiares são aqueles feitos com cimentos portland e asfáltico, onde o agregado é cascalho e areia. Concreto asfáltico é largamente usado principalmente como um material de pavimentação, enquanto que o cimento portland é empregado extensivamente como um material estrutural de construção civil. Apenas o último é tratado nesta discussão.

#### **(a) Concreto de Cimento Portland.**

Os ingredientes para este concreto são cimento portland, um agregado fino (areia), um agregado grosso (cascalho ou saibro) e água. O processo pelo qual o cimento portland é produzido e o mecanismo de cura e endurecimento foram discutidos na Seção 14.16. As partículas do agregado agem como um material enchedor (carga) para reduzir o custo global do produto concreto uma vez que eles são baratos, enquanto que o cimento é relativamente caro. Para encontrar a resistência ótima e trabalhabilidade de uma mistura de concreto, os ingredientes devem ser adicionados nas proporções corretas. Empilhamento denso do agregado e bom contato interfacial são encontrados usando partículas de 2 diferentes tamanhos; as partículas finas de areia deveriam encher os espaços vazios entre as partículas de cascalho. Ordinariamente estes agregados compreendem entre 60 e 80% do volume total. A quantidade da pasta cimento-água deveria ser suficiente para recobrir todas as partículas de areia e de cascalho, do contrário a ligação cimentícia será incompleta. Além disso, todos os constituintes deveriam ser integralmente misturados. Ligação completa entre o cimento e as partículas de agregado depende da adição da correta quantidade de água. Demasiado pouca água conduz a uma ligação incompleta e água demais resulta numa excessiva porosidade; em ambos os casos a resistência final é menor do que a ótima.

O caráter das partículas de agregado é uma consideração importante. Em particular, a distribuição de tamanho dos agregados influencia a quantidade requerida de pasta cimento-água. Também, as superfícies deveriam ser limpas e livres de argila ou lodo, que impedem a formação de uma ligação boa na superfície da partícula.

Concreto de cimento portland é um material principal da construção civil, principalmente porque ele pode ser vazado no lugar e se endurece à temperatura ambiente, e mesmo quando submerso em água. Entretanto, como um material estrutural, existem algumas limitações e desvantagens. Tal como ocorre com a maioria das cerâmicas, concreto de cimento portland é relativamente fraco e extremamente frágil; sua resistência à tração é aproximadamente 10 a 15 vezes menor do que a sua resistência à compressão. Também, estruturas de concreto grandes podem experimentar considerável expansão e contração térmica com as flutuações de temperatura. Em adição, água penetra nos poros externos, o que pode causar severo trincamento em tempo frio como uma consequência dos ciclos de congelamento-degelo. A maioria destas inadequacidades podem ser eliminadas ou pelo menos melhoradas pelo reforço e/ou incorporação de aditivos.

#### **(b) Concreto Reforçado**

A resistência mecânica do concreto de cimento portland pode ser aumentada pelo adicional reforço. Isto é usualmente realizado por meio de hastes, fios, barras ou telas de aço, que são embutidas no concreto fresco e não curado. Assim, o reforço torna a estrutura endurecida capaz de suportar maiores tensões de tração, compressão e cisalhamento. Mesmo que trincas se desenvolvam no concreto, considerável reforço é mantido.

Aço serve como um adequado material de reforço porque seu coeficiente de expansão

térmica é aproximadamente igual à do concreto. Em adição, aço não é rapidamente corroído no ambiente do cimento e uma força de adesão relativamente forte se forma entre êle e o concreto curado. Esta adesão pode ser melhorada pela incorporação de contornos na superfície do elemento de aço que permita um maior grau de interamarramento mecânico.

Concreto de cimento portland pode também ser reforçado misturando no concreto fresco material de fibras de alto módulo tal como vidro, aço, nylon e polietileno. Deve-se exercer cuidado na utilização deste tipo de reforço, uma vez que alguns materiais de fibra experimentam rápida deterioração quando expostos ao ambiente do cimento.

Ainda uma outra técnica de reforço para o fortalecimento do concreto envolve a introdução de tensões residuais compressivas no elemento estrutural e o material resultante é chamado **concreto protendido** ("**prestressed concrete**"). Este método utiliza uma característica de cerâmicas frágeis - isto é, que elas são mais fortes na compressão do que na tração. Assim, para fraturar um elemento de concreto protendido, a magnitude da tensão précompressiva deve ser excedida pela aplicação de uma tensão de tração.

Numa tal técnica de pré-tensionamento fios de aço de alta resistência mecânica são posicionados dentro de moldes vazios e esticados com uma alta força de tração, que é mantida constante. Após o concreto ter sido colocado no locado e deixado endurecer-se, a tensão é aliviada. Quando os fios se contraem, êle colocam a estrutura num estado de compressão porque a tensão é transmitida ao concreto via ligação concreto-fio que se forma.

É também utilizada uma outra técnica na qual tensões são aplicadas após o concreto ter-se endurecido; ela é apropriadamente chamada *postensionamento*. Tubos de chapa de metal ou de borracha são colocados dentro das formas de concreto e passam através do mesmo e o concreto é fundido (moldado) ao redor do mesmo. Após o cimento ter-se endurecido, fios de aço são alimentados através dos resultantes buracos e, a seguir, a tração é aplicada aos fios por meio de macacos acoplados e em contato com as faces da estrutura. De novo, uma tensão compressiva é imposta sobre a peça de concreto, desta vez pelos macacos. Finalmente os espaços vazios dentro da tubulação são preenchidos com pasta de argamassa fina para proteger o fio contra a corrosão.

Concreto que é protendido deveria ser de uma muito alta qualidade, tendo uma baixa contração e uma baixa taxa de fluência. Concretos protendidos, usualmente pré-fabricados, são comumente usados para pontes de autoestradas e ferrovias.

### 17.3 - COMPÓSITOS FORTALECIDOS POR DISPERSÃO

Metais e ligas metálicas podem ser endurecidas pela uniforme dispersão de vários porcentos volumétricos de finas partículas de um material muito duro e inerte. A fase dispersa pode ser metálica ou não-metálica; materiais óxidos são às vezes usados. De novo, o mecanismo de endurecimento envolve interações entre as partículas e discordâncias dentro da matriz, como acontece no endurecimento por precipitação. O efeito de fortalecimento por dispersão não é tão pronunciado quando no endurecimento por precipitação; entretanto, o fortalecimento é retido a elevadas temperaturas e para estendidos períodos de tempo porque as partículas dispersas são escolhidas para serem não-reativas com a fase matriz. Para ligas endurecidas por precipitação, o aumento na resistência pode desaparecer no tratamento térmico como uma consequência de crescimento do precipitado ou dissolução da fase precipitado.

A resistência mecânica à alta temperatura de ligas de níquel pode ser melhorada

significativamente pela adição de cerca de 3% volumétricos de tória ( $\text{ThO}_2$ ) como partículas finamente dispersas; este material é conhecido como níquel de tória dispersa. O mesmo efeito é produzido em sistema alumínio-óxido de alumínio. Um muito fino e aderente revestimento de alumina é forçado a se formar na superfície de extremamente pequenos flocos de alumínio, que são dispersos dentro da matriz de alumínio metálico; este material é denominado pó de alumínio sinterizado.

## COMPÓSITOS REFORÇADOS POR FIBRA

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles nos quais as fases dispersas está na forma de uma fibra. As metas de compósitos reforçados com fibra inclui alta resistência mecânica e/ou rigidez numa base de peso. Estas características estão expressas em termos dos parâmetros **resistência mecânica específica** e **módulo específico**, que correspondem, respectivamente, às razões de resistência mecânica para massa específica e módulo de elasticidade para massa específica. Compósitos reforçados com fibra com excepcionalmente altas resistências mecânicas e módulos têm sido produzidos que utilizam materiais de fibra e de matriz de baixas densidades.

Como notado na Figura 17.2, compósitos reforçados com fibra são subclassificados pelo comprimento de fibra. Para fibra curta, as fibras são demasiado curtas para produzir uma significativa melhoria na resistência mecânica.

### 17.4 - INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE FIBRA

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibra depende não apenas das propriedades da fibra, mas também do grau no qual uma carga aplicada é transmitida às fibras pela fase matriz. Importante para a extensão desta transmitância de carga é a magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz. Sob a aplicação de uma tensão, esta ligação fibra-matriz cessa nas pontas das fibras, fornecendo um modelo de deformação da matriz esquematicamente mostrado na Figura 17.6; em outras palavras, não existe nenhuma transmissão de carga a partir da matriz na extremidade de cada fibra.

Figura 17.6 - O modelo de deformação na matriz circundante a uma fibra que está sujeita a uma tensão de tração aplicada.

Algun comprimento crítico de fibra é necessário para efetivo fortalecimento e enrijecimento do material compósito. Este comprimento crítico  $l_c$  é dependente do diâmetro da fibra  $d$  e a sua resistência mecânica (ou tensão) final  $s_f$  e da resistência mecânica da ligação fibra-matriz (ou limite de escoamento cizalhante da matriz)  $t_c$  de acordo com

$$l_c = s_f d / t_c \quad (17.3)$$



Para um número de combinações fibras de vidro e de carbono-matriz, este comprimento crítico é da ordem de 1mm, que cai dentro da faixa de 20 a 150 vezes o diâmetro da fibra.

Quando a tensão se iguala a  $S_f$  é aplicada a uma fibra tendo justo este comprimento crítico, resulta o perfil tensão-posição mostrado na Figura 17.7a; isto é, a carga máxima da fibra é encontrada apenas no centro axial da fibra. À medida em que o comprimento da fibra  $l$  aumenta, o reforço da fibra se torna mais efetivo; isto é demonstrado na Figura 17.7b, um perfil de tensão-posição axial para  $l > l_c$  quando a tensão aplicada é igual à resistência da fibra. A Figura 17.7c mostra o perfil da tensão-posição para  $l < l_c$ .

Figura 17.7. Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra  $l$  (a) é igual ao comprimento crítico  $l_c$ ; (b) é maior do que o comprimento crítico; e (c) é menor do que o comprimento crítico para um compósito reforçado por fibra que é submetido a uma tensão de tração igual à resistência à tração da fibra  $S_f$ .

Fibras para as quais  $l \gg l_c$  (normalmente  $l > 15 l_c$ ) são denominadas *contínuas*; *fibras descontínuas* ou *curtas* têm comprimentos menores do que este. Para fibras descontínuas de comprimento significativamente menores do que  $l_c$ , a matriz se deforma ao redor da fibra de tal maneira que existe virtualmente nenhuma transferência de tensão e pouco reforço pela fibra. Estes são essencialmente os compósitos particulados descritos acima. Para produzir um significativo aumento na resistência mecânica do compósito, as fibras devem ser contínuas.

## 17.5 - INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO DA FIBRA E SUA CONCENTRAÇÃO

O arranjo ou orientação das fibras entre si, a concentração da fibra e a distribuição da fibra têm uma significativa influência sobre a resistência mecânica e outras propriedades de compósitos reforçados por fibra. Com relação à orientação, dois extremos são possíveis: (1) um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras numa única direção, e (2) um alinhamento totalmente randômico. Fibras contínuas estão normalmente alinhadas (Figura 17.8a), enquanto que fibras descontínuas podem ser alinhadas (Figura 17.8b), randômicamente orientadas (Figura 17.8c), ou parcialmente orientadas. Melhores propriedades globais de compósito são obtidas quando a distribuição da fibra é uniforme.

### Compósitos de Fibras Contínuas e Alinhadas

#### (a) Carregamento Longitudinal.

As propriedades de um compósito tendo suas fibras alinhadas são altamente anisotrópicas, isto é, dependem da direção na qual elas são medidas. Vamos primeiro considerar a deformação deste tipo de compósito no qual uma tensão é aplicada ao longo da direção de alinhamento, a **direção longitudinal**, como indicado na Figura 17.8a. Suponhamos também que a ligação interfacial fibra-matriz é muito boa, de tal maneira que deformação tanto da matriz quanto das fibras seja a mesma (uma situação de *isodeformação*). Nestas condições, a carga total suportada pelo compósito  $F_c$  é igual às cargas conduzidas pela fase matriz  $F_m$  e pela fase fibra  $F_f$ , ou

$$F_c = F_m + F_f \quad (17.4)$$

A partir da definição de tensão, Equações 6.1,  $F = \mathbf{S} A$ ; e assim expressões para  $F_c$ ,  $F_m$  e  $F_f$  em termos de suas respectivas tensões ( $\sigma_c$ ,  $\sigma_m$  e  $\sigma_f$ ) e áreas de seção reta ( $A_c$ ,  $A_m$  e  $A_f$ ) são possíveis. Substituição destas na Equação 17.4 fornece

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \quad (17.5)$$

e então, dividindo ambos os membros para área de seção reta total do compósito,  $A_c$ , nós temos

$$\sigma_c = \sigma_m (A_m / A_c) + \sigma_f (A_f / A_c) \quad (17.6)$$

onde  $(A_m / A_c)$  e  $(A_f / A_c)$  são as frações de área das fases matriz e fibra, respectivamente. Se os comprimentos das fases compósito, matriz e fibra são todos iguais,  $(A_m / A_c)$  é equivalente à fração de volume da matriz,  $V_m$ ; e, da mesma maneira para as fibras,  $V_f = (A_f / A_c)$ . A Equação 17.6 agora se torna

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \quad (17.7)$$

A suposição prévia de um estado de isodeformação significa que

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f \quad (17.8)$$

e quando cada termo da equação 17.7 for dividido pela sua respectiva deformação,

$$(\sigma_c / \epsilon_c) = (\sigma_m / \epsilon_m) V_m + (\sigma_f / \epsilon_f) V_f \quad (17.9)$$

Além disso, se as deformações do compósito, da matriz e das fibras forem todas elas elásticas, então  $(\sigma_c / \epsilon_c) = E_c$ ,  $(\sigma_m / \epsilon_m) = E_m$  e  $(\sigma_f / \epsilon_f) = E_f$ , os  $E$  sendo os módulos de elasticidade para as respectivas fases. A substituição na Equação 17.9 fornece

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (17.10a)$$

ou

$$E_c = E_m (1 - V_f) + E_f V_f \quad (17.10b)$$

de vez que o compósito consiste apenas das fases matriz e fibra; isto é,  $V_m + V_f = 1$ ,

Assim o módulo de elasticidade de um compósito reforçado com fibras contínuas e

alinhadas *na direção do alinhamento* é igual à média ponderada volumétrica dos módulos de elasticidade das fases fibra e matriz. Outras propriedades, incluindo resistência à tração, também têm esta dependência em relação às frações de volume. Equação (17.10a) é uma análoga para fibra da equação (17.1), o limite superior para compósitos reforçados por partícula.

Pode ser também mostrado, para carregamento longitudinal, que a razão da carga conduzida pelas fibras para aquela conduzida pela matriz é

$$(F_f / F_m) = (E_f V_f / E_m V_m) \quad (17.11)$$

A demonstrada é deixada com um problema dever de casa.

## PROBLEMA EXEMPLO 17.1

### (b) Carregamento Transversal

Um compósito de fibras contínuas e orientadas pode ser carregado na **direção transversal**; isto é, a carga é aplicada num ângulo de 90° em relação à direção de alinhamento da fibra como mostrado na Figura 17.8a. Para esta situação, a tensão  $\mathbf{s}$  à qual o compósito bem como as duas fases está exposto é a mesma, ou

$$\mathbf{s}_c = \mathbf{s}_m = \mathbf{s}_f = \mathbf{s} \quad (17.13)$$

este é denominado um estado *isotensão*. Também, a deformação de todo o compósito  $\mathbf{e}_c$  é

$$\mathbf{e}_c = \mathbf{e}_m V_m + \mathbf{e}_f V_f \quad (17.14)$$

mas, uma vez que  $\mathbf{e} = \mathbf{s}/E$ ,

$$\mathbf{s}/E_c = (\mathbf{s}/E_m)V_m + (\mathbf{s}/E_f)V_f \quad (17.15)$$

Ou, divisão de ambos os membros por  $\mathbf{s}$  fornece

$$(1/E_c) = (V_m/E_m) + (V_f/E_f) \quad (17.16)$$

que se reduz para

$$E_c = E_m E_f / (V_m E_f + V_f E_m) = E_m E_f / [(1 - V_f) E_f + V_f E_m] \quad (17.17)$$

Equação (17.17) é análoga à expressão do limite inferior para compósitos reforçados por particulados, Equação 17.2.

## PROBLEMA EXEMPLO 17.2

### Compósitos de Fibras Descontínuas e Alinhadas

Mesmo embora a eficiência de reforço seja menor para fibras descontínuas do que para fibras contínuas, compósitos reforçados com fibras descontínuas e alinhadas (Figura 17.8b) estão se tornando cada vez mais importantes no mercado comercial. Fibras de vidro picadas são usadas mais extensamente; entretanto, fibras descontínuas de carbono e de "aramid" são também empregadas. Estes compósitos de fibras pequenas podem ser produzidos tendo módulos de elasticidade e resistência à tração que se aproximam de 90% e 50%, respectivamente, das suas contrapartidas de fibras contínuas.

Para um compósito reforçado com fibra descontínua e alinhada tendo uma uniforme distribuição de fibras e nos quais  $l > l_c$ , a resistência mecânica longitudinal  $(TS)_c$  é dada pela correlação

$$(TS)_c = (TS)_f V_f [1 - (l_c / 2l)] + (TS)'_m (1 - V_f) \quad (17.18)$$

onde  $(TS)_f$  e  $(TS)'_m$  representam, respectivamente, a resistência à fratura da fibra e a tensão na matriz quando o compósito falha.

Se o comprimento da fibra for menor do que o crítico ( $l < l_c$ ), então a resistência longitudinal é dada por

$$(TS)_c = (l t_c / d) V_f + (TS)'_m (1 - V_f) \quad (17.19)$$

onde  $d$  é o diâmetro da fibra.

### Compósitos de Fibras Descontínuas e Randomicamente Orientadas

Normalmente, quando a orientação da fibra é randômica, fibras curtas e descontínuas são usadas; o reforço neste tipo é esquematicamente demonstrado na Figura 17.8c. Nestas circunstâncias, uma expressão "regra-de-misturas" para o módulo elástico similar à Equação (17.10a) pode ser utilizada, como se segue:

$$E_c = K E_f V_f + E_m V_m \quad (17.20)$$

Nesta expressão  $K$  é um parâmetro de eficiência de fibra, que depende de  $V_f$  e da razão  $E_f / E_m$ . Naturalmente, sua magnitude será menor do que a unidade, usualmente na faixa de 0,1 a 0,6. Assim para um reforço por fibra randômica (tal como com a fibra orientada), o módulo cresce numa proporção da fração volumétrica de fibra. A Tabela 17.1, que dá algumas das propriedades mecânicas de policarbonatos não-reforçados e reforçados por fibras descontínuas e randomicamente orientadas fibras de vidro, fornece uma idéia da magnitude do reforço que é possível.

Figura 17.1 - Propriedades de Policarbonatos não-reforçados e Reforçados com Fibras de Vidro Randomicamente Orientadas.

À guisa de sumário, então, compósitos de fibras alinhadas são inerentemente anisotrópicas, no sentido de que a máxima resistência mecânica e reforço são encontrados ao longo da direção de alinhamento (longitudinal). Na direção transversal, o reforço pela fibra é virtualmente inexistente: fratura usualmente ocorre a relativamente baixas tensões de tração. Para outras orientações de tensão, a resistência do compósito se situa entre estes extremos. A eficiência do reforço pela fibra para várias situações é apresentada na Tabela 17.2; esta eficiência é tomada como sendo unitária para um compósito de fibra orientada na direção do alinhamento, e zero perpendicularmente a ela.

Tabela 17.2 - Eficiência de Reforço de Compósitos Reforçados por Fibra para Várias Orientações de Fibra e em Várias Direções de Aplicação de Tensão.

Quando tensões multidirecionais são aplicadas dentro de um único plano, camadas alinhadas que estão apertadas entre si uma no topo da outra em diferentes orientações são frequentemente utilizadas. Estes são denominados *compósitos laminares*, que são discutidos na Seção 17.13.

Aplicações envolvendo tensões aplicadas totalmente multidirecionais normalmente usam fibras descontínuas, que estão randomicamente orientadas no material da matriz. A Tabela 17.2 mostra que a eficiência de reforço é apenas um quinto daquela de compósito alinhado na direção longitudinal; entretanto, as características mecânicas são isotrópicas.

Consideração de orientação e comprimento de fibra para um compósito particular dependerá do nível e da natureza da tensão aplicada bem como do custo de fabricação. Taxas de produção para compósitos de fibra pequena (tanto alinhada quanto randomicamente orientada) são rápidas, e podem ser conformadas formas intrincadas que não são possíveis com o reforço por fibras contínuas. Além disso, custos de fabricação são consideravelmente menores do que para fibras contínuas e alinhadas; técnicas de fabricação aplicadas a materiais compósitos de fibras pequenas incluem moldagem por compressão, injeção e extrusão, que se encontram descritos para polímeros não reforçados na Seção 16.13.

## 17.6 - A FASE FIBRA

Uma importante característica de muitos materiais, especialmente em materiais frágeis, é que uma fibra de diâmetro pequeno é muito mais forte do que o material massivo (ou "massudo" ou "parrudo"). Como discutido na Seção 13.6, a probabilidade da presença de uma falha superficial crítica que conduza à fratura decresce com a diminuição do volume da amostra, e se tira vantagem deste fato nos compósitos reforçados por fibra. Também, os materiais usados para as fibras reforçantes têm altas resistências à tração.

Com base no diâmetro e no caráter, fibras são agrupadas em 3 diferentes classificações: *filamentos* ("whiskers"), *fibras* e *fios*. **Filamentos** ("whiskers") são monocristais muito finos que têm extremamente razões comprimento-para-diâmetro. Como uma consequência de seu pequeno tamanho, eles têm um alto grau de perfeição cristalina e são virtualmente isentos de falhas

(defeitos), o que explica suas excepcionalmente elevadas resistências mecânicas; eles são os mais fortes materiais conhecidos. Apesar destas altas resistências, os filamentos não são utilizados extensivamente como um meio reforçante por serem extremamente caros. Além disso, é difícil e às vezes impraticável incorporar filamentos numa matriz. Materiais filamentos incluem grafita, carbetto de silício, nitreto de silício e óxido de alumínio; algumas características mecânicas desses materiais estão fornecidas na Tabela 17.3.

TABELA 17.3 - Características de Vários Materiais Reforçados por Fibra.

Materiais que são classificados como **fibras** são tanto policristalinos quanto amorfos e têm pequenos diâmetros; materiais fibrosos são geralmente tanto polímeros quanto cerâmicas (por exemplo, os polímeros "aramids", vidro, carbono, boro, óxido de alumínio e carbetto de silício). A Tabela 17.3 também apresenta alguns dados sobre uns poucos materiais que são usados na forma de fibra.

Fios finos têm diâmetros relativamente grandes; materiais típicos empregam aço, molibdênio e tungstênio. Fios são utilizados como reforço radial de aço em pneus de automóveis, carcaça de foguete reforçada com enrolamento de filamento, e mangueiras de alta pressão de fio enrolado.

## 17.7 - A FASE MATRIZ

A fase matriz de compósitos de fibra desempenham várias funções. Primeiro, ela liga as fibras entre si e age como o meio pelo qual uma tensão externamente aplicada é transmitida e distribuída às fibras; apenas uma muito pequena proporção de uma carga aplicada é suportada pela fase matriz. Além disso, o material da matriz deveria ser dútil. Em adição, o módulo elástico da fibra deveria ser muito maior do que aquela da matriz. A segunda função da matriz é proteger as fibras individuais em relação aos danos superficiais como um resultado da abrasão mecânica ou reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir falhas (defeitos) superficiais capazes de formar trincas, que podem conduzir à falha a baixos níveis de tensão de tração. Finalmente, a matriz se separa das fibras e, em virtude de sua relativa maciez e plasticidade, previne a propagação de trincas frágeis de fibra para fibra, que poderia resultar numa falha catastrófica; em outras palavras, a fase matriz serve como uma barreira à propagação de trinca. Mesmo embora algumas fibras individuais falhem, a fratura do compósito total não ocorrerá até que grande número de fibras adjacentes, uma vez tendo falhado, formem um cacho de tamanho crítico.

É essencial que as forças de ligação adesiva entre fibra e matriz sejam altas para minimizar o arrancamento da fibra. De fato, resistência de ligação é uma importante consideração na escolha da combinação matriz-fibra. O limite de resistência à ruptura do compósito depende num alto grau da magnitude desta ligação; adequada ligação é essencial para maximizar a transmissão da tensão da matriz fraca para as fibras fortes.

Em geral, apenas metais e polímeros são usados como materiais de matrizes porque alguma utilidade é desejável. Metais que são frequentemente reforçados por fibra incluem alumínio e cobre. Entretanto, polímeros são usados como materiais matrizes na maior diversidade de aplicações de compósitos, bem como nas maiores quantidades, à luz de suas propriedades e

facilidade de fabricação. Os polímeros matrizes comuns incluem quase todos os polímeros comerciais termoplásticos e termorrígidos.

## **17.8 - COMPÓSITOS REFORÇADOS POR FIBRAS DE VIDRO ("FIBERGLASS")**

"Fiberglass" é simplesmente um compósito consistindo de fibras de vidro, tanto contínuas quanto descontínuas, contidas dentro de uma matriz plástica; este tipo de compósito é produzido nas mais altas quantidades. A composição do vidro que é mais comumente estirado em forma de fibras (às vezes referido como "E-glass") está contida na Tabela 14.1. Vidro é um popular material de reforço por fibra por várias razões:

- (1a.) É facilmente estirado na forma de fibras de alta resistência mecânica a partir do estado líquido (fundido).
- (2a.) É prontamente disponível e pode ser fabricado como plástico reforçado por vidro de modo econômico usando uma larga variedade de técnicas de fabricação de compósito.
- (3a.) Como uma fibra, é relativamente forte, e quando embutido numa matriz de plástico, ela produz um compósito tendo uma muito alta resistência mecânica específica.
- (4a.) Quando combinada com os vários plásticos, ela possui uma inércia química que torna o compósito útil numa variedade de ambientes de corrosão.

As características de superfície de fibras de vidro são extremamente importante porque mesmo diminutas falhas (defeitos) superficiais podem afetar deletariamente as propriedades de tração, como discutido na Seção 13.6. Falhas superficiais são facilmente introduzidas pela fricção e abrasão da superfície com outros materiais duros. Também, superfícies de vidro que tenham sido expostas à atmosfera normal mesmo por um período de tempo pequeno geralmente têm uma enfraquecida camada superficial que interfere na ligação à matriz. Recém fiadas fibras são normalmente revestidas durante a fiação com um material que protege a superfície em relação a danos e interações indesejáveis e, em adição, promovem uma melhor ligação entre a fibra e a matriz.

Um grande número de diferentes materiais plásticos são utilizados para matriz em "fiberglasses", os poliésteres sendo o mais comum. Alguns dos relativamente novos compósitos comerciais reforçados com fibra utilizam fibras de vidro numa matriz de nylon; estes materiais são extremamente fortes e altamente resistentes ao impacto.

Existem várias limitações a este grupo de materiais. Apesar de terem altas resistências mecânicas, eles não são muito rígidos e não exibem a rigidez que é necessária para algumas aplicações (por exemplo, como elementos estruturais em aeronaves e pontes). A maioria dos materiais de "fiberglass" têm seu serviço limitado a temperaturas abaixo de 200°C; em temperaturas maiores a maioria dos polímeros começam a se escoar ou se deteriorar. Temperaturas de serviço podem ser estendidas até aproximadamente 300°C pelo uso de sílica fundida de alta pureza para as fibras e polímeros de alta temperatura tais como resinas poliamida.

Muitas aplicações de "fiberglass" são familiares: carrocerias de automóveis e de barcos, tubos plásticos, recipientes de estocagem e pisos industriais. Indústrias de transporte estão utilizando crescentes quantidades de plásticos reforçados com fibras de vidro num esforço para diminuir o peso de veículo e elevar eficiências de combustível. Uma família de novas aplicações estão sendo usadas ou correntemente investigadas pela indústria automobilística (em 1991).

## **17.9 - COMPÓSITOS DE MATRIZ PLÁSTICA REFORÇADOS COM FIBRAS MISCELÂNEAS**

Plásticos impregnados com outros materiais de fibra - carbono sendo o mais comum - também formam compósitos. A Tabela 17.3 indica que carbono em forma de fibra tem um módulo específico muito mais alto do que o vidro. Ele tem também uma melhor resistência a temperaturas e produtos químicos corrosivos, mas é mais caro e tem apenas uma limitada utilização de fibra pequena. A indústria aeronáutica está correntemente (1991) implementando compósitos reforçados com carbono como componentes estruturais de seu novo avião como uma medida de economia de peso. Eles esperam ser capazes de fabricar novas estruturas que sejam 20 a 30% mais leves do que aquelas fabricadas a partir de partes de folhas metálicas.

Vários plásticos impregnados com fibras de boro têm sido utilizados num certo grau. Por exemplo, algumas lâminas de rotor de helicóptero são construídas usando fibras de boro numa resina epoxi.

Uma nova geração de fibras poliméricas de "aramids" de alta resistência mecânica está começando a ser selecionada para compósitos usados em componentes estruturais de baixo peso, tais como equipamentos aeroespaciais, aeronavais, marinhos e esportivos. Pesquisa extensiva se encontra atualmente (1991) em andamento sobre a possibilidade de usar outros materiais de fibras tais como carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) e nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) em matrizes plásticas.

Também incluídos nestes materiais avançados estão os compósitos carbono - carbono, que são compostos de fibras de carbono embutidas em matrizes de resina carbonizada; estes são projetados principalmente para aplicações aeroespaciais de alta temperatura.

## **17.10 - COMPÓSITOS DE FIBRA DE MATRIZ METÁLICA**

De vez que a maioria dos metais são dúteis, eles podem também ser usados como fase matriz em compósitos reforçados por fibra; na prática, entretanto, sua aplicação neste sentido é algo limitado. Recentemente, têm sido desenvolvidos um número de compósitos de fibra contínua nos quais ligas de alumínio, magnésio, cobre e titânio têm servido como a fase matriz, que pode ser reforçada com fibras de carbono, carbeto de silício, boro, "borsic" bem como fibras de metal. Concentrações de fibra normalmente variam entre 20 e 50% volumétricos. Provavelmente o mais comum metal reforçado com fibra é o compósito "borsic"-alumínio. A fibra contínua de "borsic" é preparada por deposição a partir de fase de vapor de uma camada de boro sobre um fino fio de tungstênio (10  $\mu\text{m}$  de diâmetro). Esta fibra subsequentemente recebe um revestimento fino de carbeto de silício para retardar reações indesejáveis entre o boro e o alumínio.

Estes metais reforçados com fibra podem ser utilizados em temperaturas maiores do que os compósitos poliméricos. Em adição, altas resistências mecânicas específicas e altos módulos específicos são possíveis porque as densidades destes metais básicos são relativamente baixas. Esta combinação de propriedades torna estes materiais especialmente atrativos para uso em algumas aplicações aeroespaciais e aplicações em novos motores.

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 fibra usando metais refratários



tais como tungstênio. Excelentes resistência à oxidação a em alta temperatura e resistência ao impacto são também mantidas. Projetos incorporando estes compósitos permitem maiores temperaturas de operação e melhores eficiências para motores a turbina.

### 17.11 - COMPÓSITOS HÍBRIDOS

Um relativamente novo compósito reforçado com fibra é o **híbrido**, que é obtido usando 2 ou mais diferentes tipos de fibras numa única matriz; híbridos têm uma melhor combinação geral de propriedades do que compósitos contendo apenas um único tipo de fibra. Uma variedade de combinações de fibras e materiais de matriz é usada, mas no sistema mais comum, fibras tanto de carbono quanto de vidro são incorporadas numa resina polimérica. As fibras de carbono são fortes e relativamente rígidas e fornecem um reforço de baixa densidade; entretanto, elas são caras. Fibras de vidro são baratas e lhes falta a rigidez do carbono. O híbrido vidro-carbono é mais forte e mais tenaz, tem maior resistência ao impacto e pode ser produzido num custo menor do que qualquer um dos plásticos todo reforçado com carbono ou todo reforçado com vidro.

Existem um número de maneiras nas quais as 2 diferentes fibras podem ser combinadas, que no fim afetarão as propriedades globais. Por exemplo, as fibras podem ser todas elas alinhadas e intimamente misturadas entre si; ou laminações podem ser construídas consistindo de camadas, cada uma das quais consistindo de um único tipo de fibra, alternando uma com outra. Em virtualmente todos os híbridos as propriedades são anisotrópicas.

Quando compósitos híbridos são tensionados em tração, falha é usualmente não-catastrófica (isto é, não ocorrem repentinamente). As fibras de carbono são as primeiras a falharem, quando então a carga é transferida às fibras de vidro. Na falha das fibras de vidro, a fase matriz devem suportar a carga aplicada. Falha eventual de compósito concorre com aquela da fase matriz.

Aplicações principais para compósitos híbridos são componentes estruturais de transporte leve rodoviário, aquático e aéreo, equipamentos esportivos, e componentes ortopédicos leves.

### 17.12 - PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA

Para fabricar plásticos reforçados com fibras contínuas que atendam especificações de projeto, as fibras deveriam ser uniformemente distribuídas dentro da matriz plástica e em muitas instâncias, todas orientadas em virtualmente a mesma direção. Nesta seção recentemente desenvolvidas técnicas ("pultrusion, filament winding, and prepreg production processes") pelos quais produtos úteis destes materiais são manufaturados serão discutidos.

#### "Pultrusion"

*Pultrusion* é usada para a fabricação de componentes tendo comprimentos contínuos e uma forma com seção reta constante (isto é, hastes, tubos, feixes, etc.). Com esta técnica, ilustrada esquematicamente na Figura 17.9, "*rovings*", ou "*tows*",<sup>1</sup> são primeiro impregnados com uma resina termorrígida; estas são a seguir puxadas através de uma matriz de aço que preforma para a desejada forma e também estabelece a razão resina/fibra. O material (preforma) passa a seguir

através de uma matriz de cura que é usada com precisão de maneira a conferir a forma final; esta matriz é também aquecida a fim de iniciar a cura da matriz de resina. Um dispositivo de puxamento estira a preforma através da matriz e também determina a velocidade de produção. Tubos e seções vazadas são tornadas possíveis pelo uso de mandris central ou núcleos vazios inseridos. Principais reforços são fibras de vidro, carbono e de "aramid", normalmente adicionados na concentração entre 40 e 70% volumétricos. Comumente usados materiais de matriz incluem poliésteres, ésteres vinílicos e resinas epoxis.

---

<sup>1</sup> Um "roving", ou tow, é um frouxo e não torcido feixe de fibras contínuas que são fiadas juntas como cordões paralelos.

---

Figura 17.9 - Diagramas esquemáticos mostrando o processo de "pultrusion".

"Pultrusion" é um processo contínuo que é facilmente automatizado; taxas de produção são relativamente altas, tornando-a muito efetiva em termos de abaixamento de custo. Além disso, uma variedade de formas são possíveis, e realmente não existe nenhum limite prático ao comprimento da preforma que pode ser fabricada.

## Processos de Produção de "Prepreg"

"**Prepreg**" é o termo industrial de compósito para reforço com fibra contínua impregnada com uma resina polimérica que é apenas parcialmente curada. Este material é entregue na forma de uma fita para o fabricante, que a seguir molda diretamente e cura completamente o produto sem ter que adicionar nenhuma resina. Esta é provavelmente a forma de material compósito mais largamente usada para aplicações estruturais.

O processo "prepreg", representado esquematicamente para polímeros termorrígidos na Figura 17.10, começa pela colimação de uma série de "tows" de fibras contínuas enroladas em carretel (bobina). Estes "tows" são então sanduichados e prensados entre chapas de papel de liberação e condução usando rolos aquecidos, um processo denominado "calandragem". Estas folhas de papel de descarga foram recobertas com um filme fino de solução de resina aquecida de relativamente baixa viscosidade de maneira a fornecer a completa impregnação das fibras. Uma lâmina de metal "doctor knife" espalha a resina num filme de espessura e largura uniforme. O produto final "prepreg" - a fita fina consistindo de fibras contínuas e alinhadas embutidas numa resina parcialmente curada - é preparada para embalagem por enrolamento sobre o núcleo de cartolina. Como mostrado na Figura 17.10, a folha de papel de liberação é removida à medida em que a fita impregnada é bobinada. Espessuras típicas de fita variam entre  $3 \times 10^{-3}$  e  $10^{-2}$  polegadas (0,08 e 0,25 mm), larguras de fita entre 1 e 60 polegadas (25 e 1525 mm), enquanto que o conteúdo de resina usualmente fica entre 35 e 45% em volume.

Figura 17.10 - Diagrama esquemático ilustrando a produção de fita "prepreg" usando polímeros termorrígidos.

À temperatura ambiente a matriz termorrígida sofre reações de cura; portanto, o "prepreg" é estocado a 0°C ou abaixo desta temperatura. Também, o tempo em uso à temperatura ambiente (ou "out-time") deve ser minimizado. Se apropriadamente manipulado, "prepreg" termorrígido tem um tempo de vida em serviço de pelo menos 6 meses e usualmente maiores.

Tanto resinas termoplásticas quanto resinas termorrígidas são utilizadas; fibras de carbono, vidro e de "aramid" são os reforços comuns.

A fabricação real começa com o assentamento uma sobre a outra de tira de "prepreg" sobre uma superfície usinada. Normalmente um número de camadas são assentadas umas sobre as outras (após a remoção a partir do papel de apoio do carregador) para fornecer a desejada espessura. O arranjo do assentamento em camadas pode ser unidirecional, mas muitas vezes a orientação da fibra é alternada para produzir laminados com cruzamento de camadas ou camadas em ângulo. A cura final é realizada pela simultânea aplicação de calor e de temperatura.

O procedimento de assentamento de camadas pode ser realizado inteiramente à mão (assentamento à mão), onde o operador tanto corta os comprimentos da fita quanto os posiciona na desejada orientação sobre a superfície usinada. Alternativamente, os modelos de fita podem ser cortados à máquina e depois assentados à mão. Custos de fabricação podem ser adicionalmente reduzidos pela automação do assentamento do "prepreg" em camadas e outros procedimentos de fabricação (por exemplo, enrolamento de filamento, como discutido abaixo), que virtualmente eliminam a necessidade de trabalho manual. Este métodos automatizados são essenciais para que muitas aplicações de materiais compósitos sejam efetivas em termos de custo.

## **Enrolamento de Filamento**

*Enrolamento de Filamento* é um processo pelo qual fibras reforçantes contínuas são precisamente posicionadas num pré-determinado modelo para formar uma forma ôca (vazada, usualmente cilíndrica). As fibras, quer como cabos individuais ou como feixe ("tows") são primeiro alimentadas através de um banho de resina e a seguir continuamente enroladas sobre um mandril, usualmente empregando um equipamento automatizado de enrolamento (Figura 17.11). Após o apropriado número de camadas terem sido aplicadas, cura é realizada quer numa estufa quer à temperatura ambiente, após o que o mandril é removido. Como uma alternativa, "prepregs" estreitos e finos (por exemplo, "tow pregs") 10 mm ou menos em largura pode ser enrolado com filamento.

Figura 17.11 - Representações esquemáticas de técnicas de enrolamento de filamento helicoidal, circunferencial e polar.

Vários modelos de enrolamento são possíveis (isto é, circunferencial, helical e polar) para

dar as desejadas propriedades mecânicas. Partes enroladas com filamento têm muito altas razões resistência mecânica-ao-peso. Também, um alto grau de controle sobre a uniformidade e orientação do enrolamento é produzida com esta técnica. Além disso, quando automatizado, o processo é muito atraente economicamente. Estruturas comuns de enrolamento de filamento incluem carcaças de motor de foguete, tanques de armazenamento e tubos, e vasos de pressão.

Técnicas de fabricação estão agora sendo usadas para produzir uma larga variedade de formas estruturais que não são necessariamente limitadas a superfícies de revolução (por exemplo, vigas I). Esta tecnologia está avançando muito rapidamente porque ela é muito efetiva em custo.

## COMPÓSITOS ESTRUTURAIS

Um **compósito estrutural** é normalmente composto tanto de materiais homogêneos quanto de materiais compósitos cujas propriedades dependem não apenas das propriedades dos materiais constituintes mas também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais. Compósitos laminares e painéis sanduíche são 2 dos mais comuns compósitos estruturais; apenas um exame relativamente superficial é oferecido aqui para eles.

### 17.13 - COMPÓSITOS LAMINARES

Um **compósito laminar** é composto de 2 folhas bidimensionais ou painéis que têm uma preferencial direção de alta resistência mecânica tal como encontrado na madeira e em plásticos reforçados por fibras contínuas e alinhadas. As camadas são empilhadas e subsequentemente cimentadas juntas de tal maneira que a orientação na direção de alta resistência mecânica varie com cada sucessiva camada (Figura 17.12). Por exemplo, folhas de madeira adjacentes são alinhadas com a direção do grão em ângulos retos entre si. Laminações podem também ser construídas usando materiais tecidos tais como algodão, papel ou fibras de lã de vidro embutidos num material plástico. Assim um compósito laminar tem uma relativamente alta resistência mecânica num número de direções no plano bidimensional; entretanto, a resistência mecânica em qualquer dada direção é, naturalmente, menor do que seria se todas as fibras estivessem orientadas naquela direção. Um exemplo de uma relativamente complexa estrutura laminada é o moderno esqui.

Figura 17.12 - O empilhamento de sucessivamente orientadas camadas reforçadas por fibra para um compósito laminar.

### 17.14 - PAINÉIS SANDUÍCHE

**Painéis sanduíche**, considerados como sendo uma classe de compósitos estruturais, consiste de 2 fortes folhas externas, ou faces, separadas por uma camada de material-menos-denso, ou núcleo, que tem menor rigidez e menor resistência mecânica. As faces suportam a maior parte do

carregamento no plano e também quaisquer tensões de flexão transversais. Materiais de face típicos incluem ligas de alumínio, plásticos reforçados com fibra, titânio, aço e madeira compensada.

Estruturalmente, o núcleo exerce duas funções. Primeiro, ele separa as faces e resiste às deformações perpendiculares ao plano da face. Em segundo lugar, ele fornece um certo grau de rigidez cizalhante ao longo dos planos que são perpendiculares às faces. Vários materiais e estruturas são utilizados para núcleos, incluindo polímeros em espumas, borrachas sintéticas, cimentos inorgânicos, bem como madeira de balsa.

Um outro núcleo popular consiste de uma estrutura "em colméia" - finas tiras que foram conformadas em entrelaçadas células hexagonais, com eixos orientados perpendicularmente aos planos das faces. O material do qual a colméia é feita pode ser similar ao material da face. A Figura 17.13 mostra uma vista em corte de um painel sanduíche com núcleo em colméia.

Figura 17.13 - Diagrama esquemático mostrando a construção de um painel sanduíche com núcleo em colméia. (Reimpresso com permissão a partir de *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, Composites, ASM International, Metals Park, OH, 1987.

Painéis sanduíche são encontrados numa variedade de aplicações; eles incluem telhados, pisos e paredes de construções; e, em aeronaves, para asas, fuselagem e peles do plano da cauda.

## SUMÁRIO

Compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente tendo uma desejável combinação das melhores propriedades das fases constituintes. Usualmente, uma fase (a matriz) é contínua e completamente circunda (envolve) a outra fase (a fase dispersa). Nesta discussão compósitos foram classificados como compósitos reforçados por partículas, compósitos reforçados por fibra e compósitos estruturais.

Compósitos de partículas grandes e compósitos fortalecidos por dispersão caem dentro da classificação reforçada por partícula. Para o fortalecimento por dispersão, resistência melhorada é encontrada por partículas extremamente pequenas da fase dispersa, que inibe o movimento da discordância; isto é, o mecanismo de endurecimento envolve interações que podem ser tratadas no nível atômico. O tamanho de partícula é normalmente maior nos compósitos de partícula grande, cujas características mecânicas são melhoradas pela ação reforçante.

Concreto, um tipo de compósito de partícula grande, consiste de um agregado de partículas ligadas entre si com cimento. No caso do concreto de cimento portland, o agregado consiste de areia e cascalho; a ligação cimentícia desenvolve-se como um resultado de reações químicas entre o cimento portland e a água. A resistência mecânica deste concreto pode ser melhorada por métodos de reforço (por exemplo, embutimento de haste de aço, fios de aço, etc..no concreto fresco). Reforço adicional é possível mediante a imposição de tensões compressivas residuais usando técnicas de pré-tensionamento e postencionamento.

Dos vários tipos de compósitos, o potencial para a eficiência de reforço é o maior para aqueles que reforçados por fibra. Com estes compósitos uma carga aplicada é transmitida e distribuída entre as fibras via fase matriz, que deveria ser pelo menos moderadamente dútil.

Significativo reforço é possível somente se a ligação matriz-fibra for forte. Com base no diâmetro, reforços por fibra são classificados como filamentos ("whiskers"), fibras ou fios. Devido às descontinuidades de reforço nas extremidades da fibra, a eficiência de reforço depende do comprimento da fibra. Para cada combinação fibra-matriz, existe algum comprimento crítico; o comprimento de fibras descontínuas excede grandemente este valor crítico, enquanto que fibras mais curtas são descontínuas.

O arranjo de fibra é também crucial em relação às características do compósito. As propriedades mecânicas de compósitos de fibras contínuas e alinhadas são altamente anisotrópicas. Na direção de alinhamento, reforço e resistência mecânica estão num máximo; perpendicular ao alinhamento, eles estão num mínimo. Expressões "regra-de-mistura" para compósito para orientações tanto longitudinais quanto transversais foram também desenvolvidas.

Para compósitos de fibras curtas e descontínuas, as fibras podem ser tanto alinhadas quanto randomicamente orientadas. Significativas resistências mecânicas e rigidez são possíveis para compósitos de fibra curtas alinhadas na direção longitudinal. Apesar de algumas limitações na eficiência de reforço, as propriedades de compósitos de fibras curtas randomicamente orientadas são isotrópicas.

O objetivo de muitos compósitos reforçados com fibras é uma alta resistência mecânica específica e/ou um alto módulo específico. Portanto, os materiais da matriz são comumente polímeros ou metais tendo relativamente baixas densidades. O compósito mais comum deste tipo é o "fiberglass" - fibras de vidro embutidas numa matriz de polímero. Fibras de carbono são também frequentemente usadas. Melhores combinações gerais de propriedades são possíveis com compósitos híbridos, aqueles contendo pelo menos 2 diferentes tipos de fibra.

Várias técnicas de processamento de compósitos foram desenvolvidas que fornecem uma uniforme distribuição de fibra e um alto grau de alinhamento. Com "pultrusion", componentes de comprimentos contínuos e seções retas constantes são formados quando "tows"(feixes) de fibras impregnados com resina são puxados através de uma matriz. Composições utilizadas para muitas aplicações estruturais são comumente preparadas usando uma operação de assentamento em camadas sucessivas (tanto manualmente quanto automatizadamente), onde fita compensadas "prepreg" são assentadas numa superfície usinada, que são subsequentemente completamente curadas pela simultânea aplicação de calor e pressão. Algumas estruturas vazadas (ôcas) podem ser fabricadas usando procedimentos de enrolamento automático de filamentos, pelo qual cordões (ou feixes) revestidos com resina ou fita "prepreg" são continuamente enrolados sobre um mandril, seguido por uma operação de cura.

Dois tipos gerais de compósitos estruturais foram discutidos: os compósitos laminares e os painéis sanduíche. As propriedades de compósitos laminares são virtualmente isotrópicas num plano bidimensional. Isto é tornado possível com várias chapas de um compósito altamente anisotrópico, que são cimentadas umas sobre as outras de tal maneira que uma direção de alta resistência é variada com cada sucessiva camada. Painéis sanduíche consistem de 2 fortes e rígidas faces de folhas que são separadas por um material núcleo ou estrutura. Estas estruturas combinam relativamente altas resistências mecânicas com baixas densidades.

## 18. CORROSÃO E DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS

### 18.1 - INTRODUÇÃO

Num grau ou num outro, um grande número de materiais experimentam algum tipo de interação com um grande número de ambientes diversos. Às vezes, tais interações prejudica a utilidade de um material como um resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), outras propriedades físicas, ou aparência. Ocasionalmente, para a humilhação de um engenheiro de projeto, o comportamento de degradação de um material para alguma aplicação é ignorada, com consequências adversas.

Mecanismos deterioradores são diferentes para os 3 tipos de materiais. Em metais existe uma efetiva perda de material quer por dissolução (**corrosão**) quer pela formação de carepa ou filme não metálico (*oxidação*). Materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que usualmente ocorre a elevadas temperaturas ou em ambientes bastantes extremos; o processo é frequentemente chamado corrosão. Para polímeros, mecanismos e consequências diferem-se daqueles para metais e cerâmicas, e o termo **degradação** é mais frequentemente usado. Polímeros podem dissolver-se quando expostos a um solvente líquido ou eles podem absorver o solvente e se inchar; também, radiação eletromagnética (principalmente a ultravioleta) e calor podem causar alterações na sua estrutura molecular.

A deterioração de cada um destes tipos de materiais é discutida neste capítulo, com consideração especial ao mecanismo e resistência ao ataque por vários ambientes, e medidas para prevenir ou reduzir a degradação.

### CORROSÃO DE METAIS

Corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um metal; ela é eletroquímica e ordinariamente começa na superfície. O problema de corrosão metálica é um de proporções significativas; em termos econômicos, tem-se estimado que aproximadamente 5% da renda de nações industrializadas são gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição dos produtos perdidos ou contaminados como um resultado de reações de corrosão. As consequências da corrosão são totalmente muito comuns. Exemplos familiares incluem o enferrujamento dos painéis do corpo do automóvel, dos radiadores e dos componentes de exaustão (canos de descarga).

Ocasionalmente são tirados proveitos vantajosos dos processos de corrosão. Por exemplo, procedimentos de ataque, como discutido na Seção 4.9, faz uso da reatividade química seletiva dos contornos de grão ou dos vários constituintes microestruturais. Também, o desenvolvimento corrente em baterias secas é um resultado de processos de corrosão.

### 18.2 - CONSIDERAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Para materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, isto é,

uma reação química na qual existe a transferência de elétrons a partir de uma espécie química para uma outra. Átomos metálicos caracteristicamente perdem ou cedem elétrons na que é chamada uma reação de **oxidação**. Por exemplo, o metal hipotético M, que tem uma valência  $n$  (ou  $n$  elétrons de valência) pode experimentar oxidação de acordo com a reação

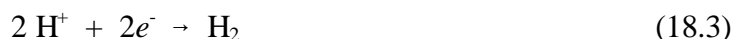


na qual M se torna um íon positivamente carregado com carga  $n+$  e no processo perde seus  $n$  elétrons de valência;  $e^{-}$  é usado para simbolizar um elétron. Exemplos nos quais metais se oxidam são



O sítio no qual a oxidação ocorre é chamado o **anodo**; oxidação é às vezes referida como uma reação anódica.

Os elétrons gerados a partir de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para uma outra espécie química da qual fará parte, numa reação que é chamada reação de **redução**. Por exemplo, alguns metais sofrem corrosão em soluções ácidas, que têm uma alta concentração de íons hidrogênio ( $H^{+}$ ); os íons  $H^{+}$  são reduzidos como se segue:



e gás hidrogênio ( $H_2$ ) evolui-se.

Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o metal é exposto. Para uma solução ácida tendo oxigênio dissolvido, redução de acordo com



provavelmente ocorrerá. Ou, para uma solução aquosa neutra ou básica na qual oxigênio estiver também dissolvido,



Quaisquer íons metálicos presentes na solução podem também ser reduzidos; para íons que podem existir em mais do que um estado de valência (íons multivalentes), redução pode ocorrer por



na qual o íon metálico decresce o seu estado de valência pela aceitação de um elétron. Ou um metal pode ser totalmente reduzido a partir de um estado iônico para um estado metálico neutro de acordo com



Aquela posição na qual ocorre a redução é chamada **catodo**. Naturalmente, é possível a ocorrência simultânea de 2 ou mais reações de redução.

Uma reação eletroquímica global deve consistir de pelo menos uma reação de oxidação e



uma reação de redução e será a soma delas; às vezes as reações de oxidação e de redução são denominadas *meias-reações*. Não poderá haver nenhum acúmulo de carga dos elétrons e dos íons; isto é, a taxa total de oxidação deve ser igual à taxa total de redução, ou os elétrons gerados através de oxidação deve ser consumidos por redução.

Por exemplo, considere-se o zinco metálico imerso numa solução ácida contendo íons  $H^+$ . Em algumas regiões na superfície do metal, zinco experimentará oxidação ou corrosão como ilustrado na Figura 18.1:

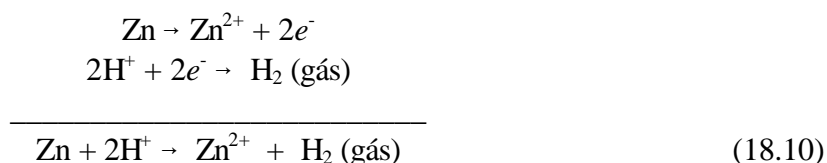


De vez que zinco é um metal, e portanto é um bom condutor, estes elétrons podem ser transferidos a uma região adjacente onde os íons  $H^+$  são reduzidos de acordo com a equação

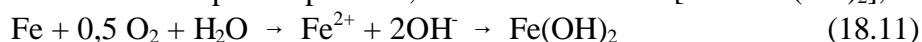


Figura 18.1 As reações eletroquímicas associadas com a corrosão do zinco numa solução ácida. (de M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a.edição. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book company. Reproduzido com permissão).

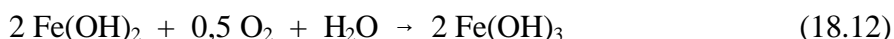
Se nenhuma outra reação de oxidação, ou de redução, ocorrer, a reação eletroquímica total é justo a soma das reações 18.8 e 18.9, ou



Um outro exemplo é a oxidação ou enferrujamento de ferro em água, que contém oxigênio dissolvido. Este processo ocorre em 2 etapas: na primeira, Fe é oxidado a  $Fe^{2+}$  [como  $Fe(OH)_2$ ],



e, no segundo estágio, a  $Fe^{3+}$  [como  $Fe(OH)_3$ ] de acordo com



O composto  $Fe(OH)_3$  é a tão familiar ferrugem.

Como uma consequência da oxidação, os íons metálicos podem tanto ir para a solução corrosiva como íons (reação 18.8), quanto formar um composto insolúvel com elemento não metálico como na reação 18.12.

## Potenciais de Eletrodo

Nem todos os materiais metálicos se oxidam para formar íons com o mesmo grau de facilidade. Considere-se a célula eletroquímica mostrada na figura 18.2. No lado esquerdo se encontra uma peça de ferro puro imersa numa solução contendo uma concentração<sup>1</sup> 1 M de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . O outro lado da célula consiste de um eletrodo de cobre puro numa solução 1 M de íons

<sup>1</sup>Concentração de soluções líquidas é às vezes expressa em termos de **molaridade**,  $M$ , o número de moles de soluto por milhão de milímetros cúbicos ( $10^6 \text{ mm}^3$ , ou  $1000 \text{ cm}^3$ ) de solução.

$\text{Cu}^{2+}$ . As metades das célula estão separadas por uma membrana, que limita a mistura das 2 soluções. Se os eletrodos de ferro e de cobre estiverem conectados eletricamente, redução ocorrerá para o cobre às expensas da oxidação do ferro, como segue:



ou íons  $\text{Cu}^{2+}$  se depositarão (eletrolodepositarão) como cobre metálico sobre o eletrodo de cobre, enquanto que ferro se dissolve (corrói-se) no outro lado da célula e vai para a solução como íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Assim as duas reações de meia-célula são representadas pelas relações



Figura 18.2 Uma célula eletroquímica consistindo de eletrodos de ferro e de cobre, cada um dos quais imerso numa solução 1 M de seus íons. Ferro se corrói enquanto que cobre se eletrodeposita.

Quando uma corrente passa através do circuito externo, elétrons gerados a partir da oxidação do ferro se escoam à célula de cobre a fim de reduzir os íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Em adição, existirá algum movimento líquido de íon de uma célula para a outra através da membrana. Isto é chamado um *par galvânico* - 2 metais eletricamente conectados num **eletrólito** líquido dentro do qual um metal se torna anodo e se corrói, enquanto que o outro age como um catodo.

Um potencial elétrico ou voltagem existirá entre as 2 meias-células e sua magnitude pode ser determinada se um voltímetro for conectado ao circuito externo. Um potencial de 0,780V resulta a partir de uma célula galvânica cobre-ferro quando a temperatura for  $25^\circ\text{C}$  ( $77^\circ\text{F}$ ).

Considere-se agora um par galvânico consistindo da mesma meia-célula conectada a um eletrodo de zinco metálico que é imerso numa solução 1 M de íons  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 18.3). Neste caso, o zinco é o anodo e se corrói, enquanto que agora o Fe se torna catodo. A reação eletroquímica é assim



O potencial associado com a reação desta célula é 0,323V.

Figura 18.3 Uma célula eletroquímica consistindo de eletrodos de ferro e de zinco, cada um dos

quais imerso numa solução 1 M de seus íons. O ferro se eletrodeposita enquanto que o zinco se corrói.

Assim vários pares de eletrodo têm diferentes voltagens; a magnitude de uma tal voltagem pode ser pensada como representando a força motriz para a reação eletroquímica de oxidação-redução. Consequentemente, materiais metálicos podem ser colocados em posições relativas entre si quanto às suas tendências para experimentar oxidação quando postas fazendo pares com outros metais em soluções de seus respectivos íons. Uma meia-célula similar àquelas descritas acima [isto é, um eletrodo de metal puro imerso numa solução 1M de seus íons e a 25°C (77°F)] é denominada uma **meia-célula padrão**.

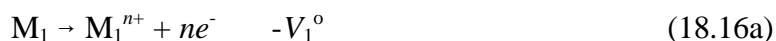
### A Série de Forças Eletromotrizes Padrões

Estas medidas voltagens de célula representam apenas diferenças em potencial elétrico e assim é conveniente estabelecer um ponto de referência, ou célula de referência, ao qual outras meias-células podem ser comparadas. Esta célula de referência, arbitrariamente escolhida, é o eletrodo padrão de hidrogênio (Figura 18.4). Ela consiste de um eletrodo inerte de platina numa solução 1M de íons  $H^+$ , saturada com gás hidrogênio que é borbulhado através da solução numa pressão de 1 atm e numa temperatura de 25°C (77°F). A platina em si não toma parte na reação eletroquímica; ela age apenas como uma superfície na qual átomos de hidrogênio podem ser oxidados ou íons de hidrogênio podem ser reduzidos. A **série de forças eletromotrizes** (f.e.m. ou emf, em inglês) (Tabela 18.1) é gerada pelo acasalamento das meias-células padrões dos vários metais ao eletrodo padrão de hidrogênio e o ordenamento deles de acordo com a voltagem medida. A Tabela 18.1 representa as tendências à corrosão para os vários metais; aqueles do topo (por exemplo, ouro e a platina) são nobres, ou quimicamente inertes. Movendo-se para baixo na tabela, os metais se tornam cada vez mais ativos, mais susceptíveis à oxidação, o sentido da reação é revertido e o sinal da voltagem mudado.

Figura 18.4 A meia-célula padrão de referência de hidrogênio.

Tabela 18.1 A Série Padrão de Forças Eletromotrizes

Considere-se as reações generalizadas envolvendo a oxidação de um metal  $M_1$  e a redução de um metal  $M_2$ , conforme



onde as  $V^\circ$  são os potenciais padrões tomados a partir da série de forças eletromotrizes padrões. De vez que o metal  $M_1$  é oxidado, o sinal de  $V_1^\circ$  é oposto àquele que aparece na Tabela 18.1. Adição das Equações 18.16a e 18.16b fornece



e o potencial da célula global  $\Delta V^0$  é

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \quad (18.18)$$

Para esta reação ocorrer espontaneamente,  $\Delta V^0$  deve ser positiva; se ela for negativa, o sentido espontâneo da célula será justo o inverso da Equação 18.17. Quando meias-células padrões forem acasaladas, o metal que ficar abaixo na Tabela 18.1 experimentará oxidação, enquanto que o metal que está acima irá reduzir-se.

### Influência da Concentração e da Temperatura sobre o Potencial da Célula

A série de f.e.m. se aplica a células eletroquímicas altamente idealizadas (isto é, metais puros em soluções 1 M de seus íons, a 25°C). A alteração da temperatura ou da concentração da solução ou o uso de eletrodos de liga em lugar de metais puros mudará o potencial da célula, e, em alguns casos, o sentido da reação espontânea pode ser revertido.

Considere-se de novo a reação eletroquímica descrita pela Equação 18.17. Se os eletrodos  $M_1$  e  $M_2$  forem metais puros, o potencial da célula dependerá da temperatura absoluta  $T$  e das concentrações iônicas molares  $[M_1^{n+}]$  e  $[M_2^{n+}]$  de acordo com a equação de Nernst:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - (RT/n\mathcal{F}) \ln \{[M_1^{n+}] / [M_2^{n+}]\} \quad (18.19)$$

Onde  $R$  é a constante universal do gás ideal,  $n$  é o número de elétrons participando em cada uma das reações de meia-célula, e  $\mathcal{F}$  é a constante de Faraday, 96500 Coulomb.mol<sup>-1</sup> - a magnitude de carga por mol (6,023 x 10<sup>23</sup>) de elétrons. A 25°C (aproximadamente a temperatura ambiente),

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - (0,0592/n) \log \{[M_1^{n+}] / [M_2^{n+}]\} \quad (18.20)$$

paradar  $\Delta V$  em volts. De novo, para espontaneidade da reação,  $\Delta V$  deve ser positiva. Como esperado, para concentrações 1M de ambos os tipos de íons (isto é,  $[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$ ), Equação 18.19 simplifica-se para a Equação 18.18.

### PROBLEMA EXEMPLO 18.1

#### A Série Galvânica

Mesmo embora Tabela 18.1 seja gerada sob condições altamente idealizadas e tenha limitada utilidade, ela não obstante indica as reatividades relativas dos metais. Um ordenamento mais realístico e prático, entretanto, é fornecido pela **série galvânica**, Tabela 18.2. Esta representa as

reatividades relativas de um número de metais e ligas comerciais em água do mar. As ligas próximas do topo da tabela são catódicas e não reativas, enquanto que aquelas que se encontram na base da tabela são mais anódicas; nenhuma voltagem é fornecida. Comparação de f.e.m. padrões com a série galvânica revela um alto grau de correspondência entre as posições relativas de metais básicos puros.

Muitos metais e ligas estão sujeitos à oxidação ou corrosão num grau ou noutro numa variedade de ambientes; isto é, eles são mais estáveis num estado iônico do que no estado metálico. Em termos termodinâmicos, existe um resultante decréscimo na energia livre ao se ir do estado metálico para o estado oxidado. Consequentemente, 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, oxidação em muito ambientes não é favorável, e, portanto, eles podem existir na natureza no estado metálico.

Tabela 18.2 - A Série Galvânica.

### 18.3 - TAXAS DE CORROSÃO

Os potenciais de meia-célula listados na Tabela 18.1 são parâmetros termodinâmicos que relacionam a sistemas em equilíbrio. Por exemplo, para discussões pertencentes às Figuras 18.2 e 18.3, foi tacitamente suposto que não havia nenhum fluxo líquido de corrente através do circuito externo. Sistemas de corrosão reais não se encontram em equilíbrio; existirá um fluxo de elétrons do anodo para catodo (correspondendo ao curto-circuito das células eletroquímicas nas Figuras 18.2 e 18.3), que significa que os parâmetros de potencial de meia-célula (Tabela 18.1) não podem ser aplicados.

Além disso, potenciais de meias-células representam a magnitude de uma força motriz, ou a tendência para a ocorrência da particular reação de meia-célula. Entretanto, dever-se-ia notar que embora estes potenciais possam ser usados para determinar sentidos de reação espontânea, eles não fornecem nenhuma informação no tocante às taxas de corrosão. Isto é, mesmo embora um  $\Delta V$  calculado para uma específica situação de corrosão usando Equação 18.20 seja um número positivo relativamente grande, a reação pode ocorrer apenas numa taxa insignificativamente baixa. Do ponto de vista da engenharia, nós estamos interessados na previsão das taxas nas quais sistemas se corroem; isto requer a utilização de outros parâmetros, como discutido abaixo.

A taxa de corrosão, ou taxa de remoção de material como uma consequência da ação química, é um importante parâmetro de corrosão. Isto pode ser expresso como **taxa de penetração da corrosão** (TPC ou CPR, em inglês), ou perda de espessura de material por unidade de tempo. A fórmula para este cálculo é

$$CPR = KW/rAt \quad (18.23)$$

onde  $W$  é a perda de peso após o tempo de exposição  $t$ ;  $r$  e  $A$  representam, respectivamente, a densidade e a área exposta da amostra e  $K$  é uma constante, sua magnitude dependendo do sistema de unidades empregado. A CPR é convenientemente expressa em termos de "mils" por ano ("mpy")

ou milímetros por ano (mm/ano). No primeiro caso,  $K = 534$  para dar CPR em "mpy" (onde 1 "mil" = 0,001 polegada), e  $W$ ,  $r$ ,  $A$  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 de "mils" por ano, exceto que  $A$  é dada em centímetros quadrados. Para muitas aplicações uma taxa de penetração de corrosão menor do que 20 "mpy" (0,50 mm/ano) é aceitável.

Na medida em que houver uma corrente elétrica associada com as reações eletroquímicas de corrosão, nós podemos também expressar a taxa de corrosão em termos desta corrente, ou, mais especificamente, densidade de corrente - isto é, a corrente por unidade de área de superfície de material em corrosão - que é designada  $i$ . A taxa  $r$ , em unidades de  $\text{mol.m}^{-2}$ , é determinada usando a expressão

$$r = i / n\mathcal{F} \quad (18.24)$$

onde, de novo,  $n$  é o número de elétrons associado com a ionização de cada átomo de metal e  $\mathcal{F}$  é  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{Coulomb}$ ).

## 18.4 - PREVISÃO DE TAXAS DE CORROSÃO

### Polarização

Considere-se a célula eletroquímica padrão  $\text{Zn}/\text{H}_2$  mostrada na Figura 18.5, que foi curto circuitada de maneira que oxidação do zinco e redução do íon hidrogênio ocorrerá em suas respectivas superfícies de eletrodo. Os potenciais dos 2 eletrodos não estarão nos valores determinados a partir da Tabela 18.1 porque o sistema agora é um sistema fora do equilíbrio.

O deslocamento de cada potencial de eletrodo a partir do seu valor de equilíbrio é denominado **polarização** e a magnitude deste deslocamento é uma *sobretensão*, normalmente representada pelo símbolo  $h$ . Sobretensão é expressa em termos de volts (ou milivolts) positivos ou negativos em relação ao potencial de equilíbrio. Por exemplo, suponha-se que o eletrodo de zinco na Figura 18.5 tenha um potencial de  $-0,621\text{V}$  após ele ter sido conectado ao eletrodo de platina. O potencial de equilíbrio é  $-0,763\text{V}$  (Tabela 18.1), e, portanto,

$$h = -0,621\text{V} - (-0,763\text{V}) = +0,142\text{V}$$

Figura 18.5 Célula eletroquímica consistindo de eletrodos padrões de zinco e de hidrogênio que foram curto-circuitados.

Existem 2 tipos de polarização - de ativação e de concentração - os mecanismos dos quais serão discutidos agora de vez que elas controlam a taxa de reações eletroquímicas.

### Polarização de Ativação

Todas as reações eletroquímicas consistem de uma sequência de etapas que ocorrem em série na interface entre o eletrodo de metal e a solução de eletrólito. **Polarização de ativação** refere-se à condição onde a taxa de reação é controlada pela etapa da série que ocorre na mais baixa taxa. O termo "ativação" é aplicada a este tipo de polarização porque uma barreira de energia de ativação está associada à esta etapa mais lenta, limitadora da taxa.

Para ilustrar, consideremos a redução de íons de hidrogênio para formar bolhas de gás hidrogênio na superfície de um eletrodo de zinco (Figura 18.6). É concebível que esta reação poderia proceder pela seguinte sequência de etapas:

1. Adsorção de íons  $H^+$  a partir da solução na superfície do zinco.
  2. Transferência de elétron a partir do zinco para formar um átomo de hidrogênio,  

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$
  3. Combinação de 2 átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio,  

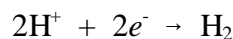
$$2 H \rightarrow H_2$$
  4. O coalescimento de muitas moléculas de hidrogênio para formar uma bolha.
- A mais lenta destas etapas determina a taxa da reação global.

Figura 18.6 Representação esquemática de etapas possíveis na reação de redução de íons hidrogênio, a taxa da qual é controlada pela polarização de ativação. (de M.G.Fontana, *Corrosion engineering*, 3a.edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido por permissão).

Para polarização de ativação, a correlação entre a sobretensão  $h_a$  e a densidade de corrente é

$$h_a = \pm b \log (i / i_o) \quad (18.25)$$

onde  $b$  e  $i_o$  são constantes para a particular meia-célula. O parâmetro  $i_o$  é denominado *densidade de corrente de troca*, que requer uma breve explicação. Equilíbrio para uma particular reação de meia-célula é realmente um estado dinâmico no nível atômico. Isto é, processos de oxidação e de redução estão ocorrendo, mas ambos têm a mesma taxa, de maneira que não existe nenhuma reação resultante. Por exemplo, para a célula padrão de hidrogênio (Figura 18.4) redução de íons de hidrogênio em solução ocorrerá na superfície do eletrodo de platina de acordo com



com uma correspondente taxa  $r_{\text{red}}$ . Similarmente, gás hidrogênio na solução experimentará oxidação segundo



na taxa  $r_{\text{oxid}}$ . Equilíbrio existirá quando

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}}$$

Esta densidade de corrente de troca é justo a densidade de corrente fornecida pela Equação 18.24 no equilíbrio, ou

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}} = i_o / n\mathcal{F} \quad (18.26)$$

O uso do termo "densidade de corrente" para  $i_o$  cria um pouco de confusão na medida em que não existe nenhuma corrente resultante. Além disso, o valor para  $i_o$  é determinado experimentalmente e variará de sistema para sistema.

De acordo com a Equação 18.25, quando uma sobretensão é graficada como uma função do logaritmo da densidade de corrente, resultam segmentos de linha reta; estes estão mostrados na Figura 18.7 para o eletrodo de hidrogênio. O segmento de linha com uma inclinação  $+\beta$  corresponde à meia-reação de oxidação, enquanto que a linha com inclinação  $-\beta$  corresponde à meia-reação de redução. Também vale a pena notar que ambos os segmentos de linha se originam em  $i_o$  ( $H_2/H^+$ ), a densidade de corrente de troca, e no zero de sobretensão, de vez que neste ponto o sistema se encontra em equilíbrio e não existe nenhuma reação resultante.

Figura 18.7 Para um eletrodo de hidrogênio, gráfico de sobretensão de polarização de ativação versus logaritmo da densidade de corrente para as reações tanto de oxidação quanto de redução. (Adaptado a partir de M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a.edição, Copyright 1986, por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão).

### **Polarização de Concentração**

A polarização de concentração existe quando a taxa de reação é limitada por difusão na solução. Por exemplo, considere-se de novo a reação de redução em que se evolui o gás hidrogênio. Quando a taxa de reação é baixa e/ou a concentração de íons  $H^+$  é grande, existe sempre um suprimento adequado de íons hidrogênio disponíveis na solução na região próxima à interface do eletrodo (Figura 18.8a). Por outro lado, em altas taxas e/ou baixas concentrações de  $H^+$ , uma zona de esgotamento pode ser formada na vizinhança da interface, na medida em que íons  $H^+$  não são repostos numa taxa suficiente para manter a reação (Figura 18.8b). Assim difusão de íons  $H^+$  para a interface é a etapa controladora da taxa e se diz que o sistema se encontra polarizado por concentração. A polarização de concentração geralmente ocorre somente para reações de redução porque para oxidação, existe virtualmente um ilimitado suprimento de átomos de metal na interface do eletrodo em corrosão.

Figura 18.8 Para redução de hidrogênio, representações esquemáticas de distribuição de  $H^+$  na vizinhança do catodo para (a) baixas taxas de reação e/ou altas concentrações e (b) para altas taxas de reação e/ou baixas concentrações onde é formada uma zona de esgotamento que dá origem à polarização de concentração. (Adaptado a partir de M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a. edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão).

Dados de polarização de concentração são também normalmente graficados como sobretensão versus o logaritmo da densidade de corrente; um tal gráfico é representado esquematicamente na Figura 18.9a<sup>2</sup>. Pode-se notar a partir deste figura que sobretensão é independente da densidade de corrente até  $i$  se aproximar de  $i_L$ ; neste ponto  $\eta_c$  decresce



abruptamente em magnitude.

---

<sup>2</sup> A expressão matemática que relaciona sobretensão de polarização de concentração  $h_c$  e a densidade de corrente  $i$  é

$$h_c = (2,3RT/n\mathcal{F}) \log [i - (i/i_L)] \quad (18.27)$$

onde  $R$  e  $T$  são a constante universal do gás ideal e a temperatura absoluta, respectivamente,  $n$  e  $\mathcal{F}$  têm o mesmo significado acima e  $i_L$  é a densidade de corrente limite de difusão.

---

Figura 18.9 Para reações de redução, gráficos esquemáticos de sobretensão versus logaritmo da densidade de corrente para (a) polarização de concentração, e (b) polarização combinada de ativação-concentração.

Polarizações conjuntas de concentração e ativação são possíveis para reações de redução. Sob estas circunstâncias, a sobretensão é justo a soma das contribuições de ambas as sobretensões. A Figura 18.9b mostra um tal esquemático gráfico  $h$  versus  $\log i$ .

### Taxas de Corrosão a Partir de Dados de Polarização

Vamos agora aplicar os conceitos desenvolvidos acima para a determinação de taxas de corrosão. Dois tipos de serão discutidos. No primeiro caso, tanto a reação de oxidação quanto a reação de redução estão com suas taxas limitadas por polarização de ativação. No segundo caso a polarização de concentração controla a reação de redução, enquanto que apenas a polarização de ativação é importante para a oxidação. O caso 1 será ilustrado considerando-se a corrosão de zinco imerso numa solução ácida (veja Figura 18.1). A redução de íons  $H^+$  para formar bolhas de gás  $H_2$  na superfície do zinco de acordo com



e o zinco se oxida como



Nenhum acúmulo de carga pode resultar destas 2 reações; isto é, todos os elétrons gerados pela reação 18.8 devem ser consumidos pela reação 18.3, que equivale a dizer que as taxas das reações de oxidação e de redução devem ser iguais.

A polarização de ativação para ambas as reações é expressa graficamente na Figura 18.10 na forma de potencial de célula referido ao eletrodo padrão de hidrogênio (não sobretensão) versus o logaritmo da densidade de corrente. Os potenciais das meias-células de hidrogênio e de

zinco não acasaladas,  $V(H^+/H_2)$  e  $V(Zn/Zn^{2+})$ , respectivamente, estão indicados, juntamente com suas respectivas densidades de corrente de troca,  $i_o(H^+/H_2)$  e  $i_o(Zn/Zn^{2+})$ . Segmentos de linha reta são mostrados para redução de hidrogênio e oxidação do zinco. Ao se imergirem, tanto o hidrogênio quanto o zinco experimentarão polarização de ativação juntamente com suas respectivas linhas. Também, taxas de oxidação e de redução devem ser iguais como explicado acima, o que somente é possível na interseção dos 2 segmentos de linha; esta interseção ocorre apenas no potencial de corrosão, designado  $V_c$  e a densidade de corrente de corrosão  $i_c$ . A taxa de corrosão do zinco (que também corresponde à taxa de evolução de hidrogênio) pode assim ser calculada por inserção deste valor de  $i_c$  na Equação 18.24.

O segundo caso de corrosão (polarização combinação de ativação e concentração para redução de hidrogênio e polarização de ativação para oxidação de metal M) é tratado de maneira similar. A Figura 18.11 mostra tanto as curvas de ambas as polarizações, como acima, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão correspondem ao ponto no qual as linhas de oxidação e de redução se intersectam.

Figura 18.10 Comportamento cinético de eletrodo de zinco numa solução ácida; as reações tanto de oxidação e de redução têm a taxa limitada por polarização de ativação. (Adaptada a partir de M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a.edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão).

Figura 18.11 Esquemático comportamento cinético de eletrodo para metal M; a reação de redução está sob controle da polarização combinada de ativação-concentração.

## 18.5 - PASSIVIDADE

Existem alguns metais e ligas ativos que, sob condições ambientais particulares, perdem a sua reatividade e se tornam extremamente inertes. Este fenômeno, denominado **passividade**, é exibido por cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas. Sente-se que o comportamento passivo resulta a partir da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, a qual serve como barreira protetora contra a corrosão adicional. Aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão numa bastante larga variedade de atmosferas como um resultado de passivação. Eles contém pelo menos 11% de cromo que é um elemento de liga formador de solução sólida em ferro, minimiza a formação de ferrugem; ao contrário, forma-se um filme superficial protetor. Alumínio é altamente resistente à corrosão em muitos ambientes porque ele se passiva. Se for danificado, o filme protetor geralmente renova-se muito rapidamente. Entretanto, uma mudança no caráter do ambiente (por exemplo, alteração na concentração das espécies corrosivas ativas) pode causar a reversão do material passivado ao estado ativo. Subsequente dano a um filme passivo pré-existente poderia resultar num substancial aumento da taxa de corrosão, num nível tão alto quanto 100000 vezes.

Este fenômeno de passivação pode ser explicado em termos de curvas de potencial de polarização versus log densidade de corrente na seção precedente. A curva de polarização para um metal que se passiva terá a forma geral mostrada na Figura 18.12. Em valores relativamente baixos de potencial, dentro da região "ativa" o comportamento é linear tal como é para metais

normais. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente repentinamente decresce até um valor muito baixo que permanece independente do potencial; esta é denominada região "passiva". Finalmente, mesmo em maiores valores de potencial, a densidade de corrente de novo cresce com o potencial na região "transpassiva".

Figura 18.12 Curva de polarização esquemática para um metal que exibe uma transição ativa-passiva.

Figura 18.13 Demonstração de como um metal ativo-passivo pode exibir comportamentos tanto ativo quanto passivo.

A Figura 18.13 ilustra como um metal pode experimentar tanto o comportamento ativo quanto o comportamento passivo dependendo do ambiente de corrosão. Incluído nesta figura está a curva de polarização de oxidação em forma de S para um metal ativo-passivo e, em adição, curvas de polarização de redução para 2 diferentes soluções, que são rotuladas 1 e 2. A curva 1 intersecta a curva de polarização de oxidação na região ativa no ponto A, fornecendo uma densidade de corrente  $i_c$  (A). A intersecção da curva 2 e ponto B, está na região passiva e na densidade de corrente  $i_c$  (B). A taxa de corrosão de metal M em solução 1 é maior do que na solução 2 de vez que  $i_c$  (A) é maior do que  $i_c$  (B) e taxa é proporcional à densidade de corrente de acordo com a Equação 18.24. Esta diferença em taxa de corrosão entre as duas soluções pode ser significativa - várias ordens de grandeza - quando se considera que a escala de densidade de corrente na Figura 18.13 é logarítmica.

## 18.6 - EFEITOS AMBIENTAIS

As variáveis no ambiente de corrosão, que incluem velocidade de fluido, temperatura e composição, pode ter uma decidida influência sobre as propriedades de corrosão dos materiais que estão em contato com ele. Em muitas instâncias, crescente velocidade de fluido melhora da taxa de corrosão devido aos efeitos erosivos, como discutido mais tarde neste capítulo. As taxas de muitas reações químicas aumentam com o aumento da temperatura; isto também vale para a grande maioria de situações de corrosão. O aumento da concentração das espécies de corrosão (por exemplo íons  $H^+$  em ácidos) em muitas situações produz uma maior taxa de corrosão. Entretanto, para materiais capazes de passivação, o aumento do conteúdo corrosivo pode resultar numa inversão ativo-passivo, com uma considerável redução em corrosão.

Trabalho a frio ou a deformação plástica de metais dúteis é usada para aumentar a sua resistência mecânica; entretanto, um metal trabalho a frio é mais susceptível à corrosão do que o mesmo material num estado recozido. Por exemplo, processos de deformação são usados para conformar a cabeça e a ponta de um prego; conseqüentemente, estas posições são anódicas com respeito à região intermediária do prego. Assim trabalho a frio diferencial numa estrutura deveria ser considerada quando um ambiente corrosivo pode ser encontrada durante o serviço.

## 18.7 - FORMAS DE CORROSÃO

É conveniente classificar corrosão de acordo com a maneira na qual ela se manifesta. Corrosão metálica é às vezes classificada em oito diferentes formas: uniforme, galvânica, em fenda, pontual ou localizada ("pitting"), intergranular, lixiviação seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. As causas e meios de prevenção de cada uma destas formas são discutidas brevemente.

### Ataque Uniforme

Ataque uniforme é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre com intensidade equivalente ao longo de toda superfície exposta e às vezes deixa para trás uma carepa ou um depósito. Num sentido microscópico, as reações de oxidação e redução ocorrem randomicamente ao longo da superfície. Alguns exemplos familiares incluem o enferrujamento geral de aços e do ferro e o embaciamento das pratarias. Este é provavelmente a forma mais comum de corrosão. É também o menos objetável porque ele pode ser previsto e levando em conta em projeto com relativa facilidade.

### Corrosão Galvânica

**Corrosão galvânica** ocorre quando 2 metais ou ligas tendo diferentes composições são eletricamente acasalados enquanto expostos a um eletrólito. Este tipo de corrosão ou dissolução foi descrito na Seção 18.2. O metal menos nobre e mais reativo no particular ambiente experimentará corrosão; o metal mais inerte, o catodo, será protegido em relação à corrosão. Por exemplo, parafusos de aço se corróem quando em contato com latão num ambiente marinho; ou se tubos de cobre e aço forem juntados num aquecedor doméstico de água, o aço se corroerá na vizinhança da junção. Dependendo da natureza da solução, uma ou mais reações de redução, Equações 18.3 até 18.7, ocorrerão na superfície do material catódico. A Figura 18.14 mostra a corrosão galvânica.

Figura 18.14 Corrosão galvânica de uma casca de magnésio que foi fundida ao redor de um núcleo de aço. (Fotografia cortesia de LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

De novo, a série galvânica (Tabela 18.2) indica as reatividades relativas, em água do mar, de um número de metais e ligas. Quando 2 ligas são acasaladas em água do mar, a que se situa abaixo na série galvânica experimentará corrosão. Algumas ligas na tabela estão grupadas em colchetes. Geralmente o metal base é o mesmo para estas ligas colocadas num mesmo colchete e existe pouco perigo de corrosão se estas ligas dentro de um mesmo colchete forem acasaladas entre si. Vale a pena notar também que algumas ligas estão listadas 2 vezes (por exemplo, níquel e os aços inoxidáveis), em estados tanto ativo quanto passivo.

A taxa de ataque galvânico depende da relação entre as áreas superficiais do anodo para a do catodo que estão expostas ao eletrólito e a taxa está relacionada diretamente à razão entre as áreas de catodo e de anodo; isto é, para uma dada área de catodo, um anodo menor corroerá mais rapidamente do que um maior.

Um número de medidas podem ser tomadas para reduzir significativamente os efeitos de corrosão galvânica. Estas incluem as seguintes:

1. Se o acasalamento de metais dissimilares for necessário, escolher 2 que estejam mais pertos entre si na série galvânica.
2. Evitar razões desfavoráveis entre as áreas de anodo e de catodo; usar uma área de anodo tão grande quanto possível.
3. Isolar eletricamente os metais dissimilares entre si.
4. Conectar eletricamente um terceiro metal, anódico, aos 2 outros numa forma de catodo de proteção, discutido aqui.

#### Corrosão por Diferença de Concentração nos Cantos, Ranhuras, Recessos, ("Crevice Corrosion")

Corrosão eletroquímica pode também ocorrer como uma consequência de diferença de concentração de íons ou de gases dissolvidos na solução eletrolítica e entre 2 regiões da mesma peça de metal. Para uma tal *célula de concentração*, corrosão ocorre no local que tem a menor concentração. Um bom exemplo deste tipo de corrosão ocorre em fendas ou recessos ou sob depósitos de poeira ou dos produtos de corrosão onde a solução se torna estagnante e há uma localizada escassez de oxigênio dissolvido. Corrosão que ocorre preferencialmente nestas posições é chamada **corrosão por diferença de concentração nos cantos, ranhuras, recessos, etc.. ("crevice corrosion")**, e se encontra ilustra na Figura 18.15. A fenda deve ser larga suficiente para que a solução possa penetrar, mas estreita suficiente para que ela fique estagnante; usualmente a largura é de milésimos de polegada.

Figura 18.15 Sobre esta placa, que foi imersa em água do mar, ocorreu a corrosão por diferença de concentração nas regiões que foram cobertas por arruelas. (Fotografia cortesia de LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

O mecanismo proposto para a corrosão por diferença de concentração está ilustrado na Figura 18.16. Após oxigênio ter sido esgotado dentro esconderijo, oxidação do metal ocorre nesta posição de acordo com a Equação 18.1. Elétrons provenientes desta reação eletroquímica são conduzidos através do metal às regiões adjacentes, onde eles são consumidos por redução - muito provavelmente pela reação 18.5. Em muitos ambientes aquosos, tem-se verificado que a solução dentro do esconderijo desenvolve altas concentrações de íons  $H^+$  e de  $Cl^-$ , que são especialmente corrosivos. Muitas ligas que se passivam são susceptíveis à corrosão por diferença de concentração porque os filmes protetores são muitas vezes destruídos pelos íons  $H^+$  e  $Cl^-$ .

Figura 18.16 Ilustração esquemática do mecanismo da corrosão por diferença de concentração entre 2 chapas rebitadas. (de M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a. edição. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão).

Corrosão por diferença de concentração pode ser prevenida pelo uso juntas soldadas em vez de juntas rebitadas ou aparafusadas, pelo uso de gaxetas não absorventes quando possível, removendo com frequência os depósitos acumulados e projetando vasos recipientes de tal maneira a

evitar áreas estagnantes e assegurando completa drenagem.

### Corrosão Localizada Puntual ("Pitting")

Corrosão localizada puntual é uma outra forma de ataque de corrosão localizada na qual covas ou buracos se formam. Êles ordinariamente penetram do topo de uma superfície horizontal para baixo numa direção praticamente vertical. É uma tipo de corrosão extremamente insidiosa (traíçoeira), muitas vezes indo sem ser detectada e com muito pouca perda de material até que a falha ocorra. Um exemplo de corrosão localizada puntual está mostrado na Figura 18.17.

Figura 18.17 A corrosão localizada puntual numa placa de aço inoxidável 304 por uma solução ácida de cloreto. (Fotografia cortesia de Mars G. Fontana, de M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a. edição. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão).

O mecanismo de corrosão localizada puntual é provavelmente o mesmo para a corrosão por diferença de concentração no sentido de que a oxidação ocorre dentro das covas propriamente ditas, com redução complementar na superfície.

Supõe-se que a gravidade faz com que as covas cresçam para baixo, a solução na ponta da cova se tornando mais concentrada e densa à medida em que o crescimento da cova progride. Uma cova pode ser iniciada por um localizado defeito superficial tal como um arranhão ou uma ligeira variação em composição. De fato, tem-se observado que amostras tendo superfície polidas exibem uma maior resistência à corrosão. Aços inoxidáveis são algo susceptíveis a esta forma de corrosão; entretanto, a adição de cerca de 2% de molibdênio ao aço melhora sua resistência significativamente.

### Corrosão Intergranular

Como o nome sugere, **corrosão intergranular** ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão para algumas ligas em ambientes específicos. O resultado é que uma amostra macroscópica se desintegra ao longo dos seus contornos de grão. Este tipo de corrosão é especialmente predominante em alguns aços inoxidáveis. Quando aquecido até temperaturas entre 500 e 800°C (950 e 1450°F) por tempo suficientemente longo, estas ligas se tornam sensibilizadas ao ataque intergranular. Acredita-se que este tratamento térmico permite a formação de pequenas partículas de precipitado de carbeto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) por reação entre o cromo e o carbono no aço inoxidável. Estas partículas formam-se ao longo dos contornos de grão, como ilustrado na Figura 18.18. Tanto o cromo quanto o carbono devem difundir-se aos contornos de grão para formar precipitados, que deixa uma empobrecida uma zona adjacente ao contorno de grão. Consequentemente, esta região de contorno de grão se tornou agora altamente susceptível à corrosão.

Figura 18.18 Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo que se precipitaram ao longo dos contornos de grão em aço inoxidável e as zonas vizinhas onde ocorreu escasseamento de cromo.

Corrosão intergranular é um problema especialmente severo na soldagem de aços inoxidáveis, quando ela é denominada **decaimento da solda**. A Figura 18.19 mostra este tipo de corrosão intergranular.

Aços inoxidáveis podem ser protegidos contra corrosão intergranular pelas seguintes medidas: (1) submetendo o material sensitizado a tratamento térmico de alta temperatura no qual todas partículas de carbeto de cromo são redissolvidas, (2) abaixamento do teor de carbono abaixo de 0,03%C de maneira que a formação de carbeto seja mínima e (3) adição no aço inoxidável de outros elementos de liga, tais como nióbio ou titânio, que tenham uma maior tendência à formação de carbetos do que aquela do cromo de maneira que o Cr remanesça em solução sólida.

Figura 18.19 Decaimento da solda num aço inoxidável. As regiões ao longo das quais ranhuras de formaram foram sensitizadas durante o resfriamento da solda. (de H.H. Uhlig and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3a. edição, Figura 2, página 307. Copyright 1985 por John Wiley & Sons, Inc., Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

### Lixiviação Seletiva

**Lixiviação** seletiva é encontrada em ligas de solução sólida e ocorre quando um elemento ou constituinte é preferencialmente removido como uma consequência do processo de corrosão. O exemplo mais comum é o deszincamento do latão, no qual zinco é seletivamente lixiviado a partir de uma liga de latão cobre-zinco. As propriedades mecânicas da liga são significativamente prejudicadas, de vez que apenas uma massa porosa de cobre remanesce na região que foi deszincada. Em adição, o material muda de amarelo para uma cor vermelha ou de cobre. Lixiviação seletiva pode também ocorrer com outros sistemas de ligas nos quais alumínio, ferro, cobalto, cromo e outros elementos são vulneráveis a uma remoção preferencial.

### Erosão-Corrosão

**Erosão-corrosão** surge da ação combinada de ataque químico e abrasão ou desgaste mecânico como uma consequência de movimento de fluido. Virtualmente todas as ligas metálicas, num grau ou noutro, são susceptíveis à erosão-corrosão. Ela é especialmente nociva ou prejudicial a ligas que são passivadas pela formação de um filme superficial protetor; a ação abrasiva pode remover por erosão o filme, deixando exposta a superfície nua do metal. Se o revestimento não for capaz de se reformar continuamente e rapidamente como uma barreira protetora, corrosão pode ser severa. Metais relativamente macios tais como cobre e chumbo são às vezes sensíveis a esta forma de ataque. Usualmente ela pode ser identificada por ranhuras e ondas superficiais tendo contornos

que são característicos de escoamento de fluido.

A natureza do fluido pode ter uma influência dramática sobre o comportamento de corrosão. O aumento da velocidade do fluido normalmente melhora a taxa de corrosão. Também, uma solução é mais erosiva quando contiver bolhas e partículas sólidas em suspensão.

Erosão-corrosão é comumente encontrada em tubulações, especialmente em joelhos, cotovelos e mudanças abruptas de diâmetro - posições onde a direção do fluido muda ou o escoamento repentinamente se torna turbulento. Propulsores, lâminas de turbina, válvulas e bombas são susceptíveis a esta forma de corrosão. A Figura 18.20 ilustra a falha por impingimento (de jato de líquido) de uma conexão de cotovelo.

Figura 18.20 Falha por impingimento de jato de líquido num cotovelo que era parte integrante de uma linha de condensamento de vapor . (Fotocortesia de Mars G.Fontana, De M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a. edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão).

Uma das melhores maneiras de reduzir a erosão-corrosão é mudar o projeto para eliminar a turbulência do fluido e os efeitos de impingimento. Podem também ser utilizados outros materiais que sejam inerentemente resistentes à erosão. Além disso, remoção de partículas e bolhas a partir da solução diminuirá a sua capacidade de erosão.

### Corrosão sob Tensão

**Corrosão sob tensão**, às vezes denominado trincamento por corrosão sob tensão, resulta a partir da ação combinada de uma tensão de tração aplicada e de um ambiente corrosivo; ambas as influências são necessárias. De fato, alguns materiais virtualmente inertes num particular meio corrosivo se tornam susceptíveis a esta forma de corrosão quando uma tensão for aplicada. Pequenas trincas se formam e a seguir se propagam numa direção perpendicular à da tensão (vide página 562 do original do Callister, edição 1991), o resultado disto podendo ser a ocorrência da falha. Comportamento de falha é característico daquele de um material frágil, mesmo embora a liga metálica seja intrinsecamente dútil. Além disto, trinca podem ser formar em níveis de tensão relativamente baixos, significativamente abaixo do limite de resistência à tração. Muitas ligas são susceptíveis à corrosão sob tensão em ambientes específicos, especialmente em moderados níveis de tensão. Por exemplo, a maioria dos aços inoxidáveis corróem-se sob tensão em soluções contendo íons cloreto, enquanto que latões são especialmente vulneráveis quando expostos à amônia. A Figura 18.21 é uma fotomicrografia na qual um exemplo de trincas de corrosão sob tensão intergranular em latão é mostrado.

Figura 18.21 Fotomicrografia mostrando trincas de corrosão sob tensão intergranular em latão. (de H.H.Uhlig e R.W.Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3a. edição, Figura 5, p.335, Copyright 1985 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



A tensão que produz trincas de corrosão sob tensão não precisa ser externamente aplicada; ela pode ser uma tensão residual que resulta de rápidas mudanças de temperatura e de expansões desiguais. Também produtos de corrosão gasosos e sólidos que são ocluídos internamente pode ser origem a tensões internas.

Provavelmente a melhor medida para reduzir ou eliminar totalmente a corrosão sob tensão é abaixar a magnitude da tensão. Isto pode ser realizado pela redução da carga externa ou aumento da seção reta perpendicular à tensão aplicada. Além disso, um apropriado tratamento térmico pode ser usado para aliviar quaisquer tensões térmicas residuais.

## 18.8 - AMBIENTES DE CORROSÃO

Ambientes corrosivos incluem a atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes orgânicos, sais fundidos, metais líquidos e o corpo humano. Em termos de tonelagens, a corrosão atmosférica responde pelas maiores perdas. Umidade contendo oxigênio dissolvido é o agente corrosivo principal, mas outras substâncias, incluindo compostos de enxofre e cloreto de sódio, também podem contribuir. Isto é especialmente verdadeiro em atmosferas marinhas, que são altamente corrosivas por causa da presença do cloreto de sódio. Soluções diluídas de ácido sulfúrico (chuva ácida) em ambientes industriais podem também causar problemas de corrosão. Metais comumente usados para aplicações atmosféricas incluem ligas de alumínio e cobre, e o aço galvanizado.

Ambientes de água também podem ter uma variedade de composições e de características de corrosão. Água fresca normalmente contém oxigênio dissolvido, bem como outros minerais vários dos quais responsáveis pela dureza da água. Água marinha contém aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloreto de sódio), bem como alguns minerais e matéria orgânica. Água do mar é geralmente mais corrosiva do que água fresca, frequentemente produzindo corrosão localizada pontual e corrosão por diferença de concentração. Ferro fundido, aço, alumínio, cobre e alguns aços inoxidáveis são geralmente adequados para uso em água fresca, enquanto que titânio, latão, alguns bronzes, ligas cobre-níquel e ligas níquel-cromo-molibdênio são altamente resistentes à corrosão em água do mar.

Solos têm uma larga faixa de composições e susceptibilidades à corrosão. Variáveis composicionais incluem umidade, oxigênio, teor de sal, alcalinidade e acidez, bem como a presença de várias formas de bactéria. Ferro fundido e aços carbono comuns, ambos com e sem revestimentos superficiais protetores, são mais econômicos para estruturas subterrâneas.

Uma vez que existem um demasiado grande número de ácidos, bases e solventes orgânicos, nenhuma tentativa é feita para discutir estas soluções. São disponíveis boas referências tratando estes tópicos em detalhe.

## 18.9 - PREVENÇÃO DE CORROSÃO

Alguns métodos de prevenção de corrosão foram tratados em relação às 8 formas de corrosão; entretanto, apenas medidas específicas de cada um dos vários tipos de corrosão foram discutidos. Agora, algumas das técnicas mais gerais são apresentadas; estas incluem seleção de material, alteração ambiental, projeto, revestimentos e proteção catódica.

Talvez o mais comum e mais fácil meio de prevenir corrosão é através da seleção judiciosa de materiais uma vez o ambiente de corrosão tenha sido caracterizado. Referências padrões de corrosão são úteis neste sentido. Aqui, custo pode ser um fator significativo. Nem sem é economicamente viável empregar o material que oferece a resistência à corrosão ótima; às vezes, uma outra liga e/ou alguma outra medida deve ser usada.

Mudança do caráter do ambiente, se possível, pode também influenciar significativamente a corrosão. O abaixamento da temperatura e/ou velocidade do fluido usualmente produz uma redução na taxa de ocorrência da corrosão. Muitas vezes o aumento ou o decréscimo da concentração de algumas espécies na solução terá um efeito positivo; por exemplo, o metal pode experimentar passivação.

**Inibidores** são substâncias que, quando adicionadas em relativamente baixas concentrações ao ambiente, decrescem sua corrosividade. Naturalmente, o inibidor específico depende tanto da liga quanto do ambiente corrosivo. Existem vários mecanismos que pode responder para a eficiência do inibidor. Alguns reagem com uma espécie química ativa existente na solução (tal como oxigênio dissolvido) e virtualmente a elimina. Outras moléculas de inibidor se acoplam à superfície de corrosão e interferem tanto na reação de oxidação quanto na reação de redução, ou formam um revestimento protetor muito fino. Inibidores são normalmente usados em sistemas fechados tais como radiadores de automóveis e caldeiras de vapor d'água.

Vários aspectos a serem considerados no projeto já foram discutidos, especialmente em relação à corrosões galvânica e por diferença de concentração, bem como erosão-corrosão. Em adição, o projeto deveria permitir a drenagem completa no caso de paralização e fácil lavagem. De vez que oxigênio dissolvido pode melhorar a corrosividade de muitas soluções, o projeto deveria, se possível, incluir provisão para a exclusão de ar.

Barreiras físicas à corrosão são aplicadas sobre superfícies na forma de filmes e revestimentos. Uma grande diversidade de materiais de revestimento metálicos e não-metálicos são disponíveis. É essencial que o revestimento mantenha um alto grau de adesão superficial, que undubitavelmente requer algum tratamento superficial prévio à aplicação. Em muitos casos, o revestimento deve ser virtualmente não reativo no ambiente corrosivo e resistente a dano mecânico que exponha o metal nú ao ambiente corrosivo. Todos os 3 tipos de materiais - metais, cerâmicas e polímeros - são usados como revestimentos de metais.

### Proteção Catódica

Um dos meios mais efetivos de prevenção da corrosão é a **proteção catódica**; ela pode ser usada para todas as 8 diferentes formas de corrosão como discutido acima e pode, em algumas situações, interromper completamente a corrosão. De novo, oxidação ou corrosão de um metal M ocorre pela reação generalizada



Proteção catódica simplesmente envolve suprimento, a partir de uma fonte externa, de elétrons para o metal a ser protegido, tornando-o um catodo; a reação acima é assim forçada no sentido inverso (ou de redução).

Uma técnica de proteção catódica emprega um par galvânico: o metal a ser protegido é eletricamente conectado ao um outro metal que é mais ativo no particular ambiente. O último

experimental oxidação e, ao ceder elétrons, protege o primeiro metal em relação à corrosão. O metal oxidado é chamado um **anodo de sacrifício** e o magnésio e o zinco são comumente usados como tal porque eles ficam na extremidade anódica da série galvânica. Esta forma de proteção galvânica, para estruturas enterradas no chão, é ilustrada na Figura 18.22a.

Figura 18.22 Proteção catódica de (a) uma tubulação subterrânea usando anodo de sacrifício de magnésio, e (b) tanque subterrâneo usando um circuito impresso. (de M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a. edição, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzida com permissão).

O processo de *galvanização* é simplesmente um no qual uma camada de zinco é aplicada à superfície de um aço por mergulho a quente. Na atmosfera e em muitos ambientes aquosos, o zinco é anódico em relação ao aço e assim catodicamente protegerá o aço se houver qualquer dano à superfície do mesmo (Figura 18.23). Qualquer corrosão do revestimento de zinco procederá numa taxa extremamente baixa porque a taxa da área de superfície anodo para catodo é bastante grande.

Figura 18.23 Proteção galvânica de aço como provido por um revestimento de zinco.

Para um outro método de proteção catódica, a fonte de elétrons é uma corrente impressa proveniente de uma fonte de potência externa, como representado na Figura 18.22b para um tanque subterrâneo. O terminal negativo da fonte de potência é conectado à estrutura a ser protegida. O outro terminal é jungado a um anodo inerte (frequentemente, grafita), que é, neste caso, enterrado no solo; material de aterro de alta condutividade proporcional um bom contato elétrico entre o anodo e o solo circundante. Um passo de corrente existe entre o catodo e o anodo através do solo intercalado, completando o circuito elétrico. A proteção catódica é especialmente útil na prevenção de corrosão em aquecedores de água, tanques e tubos subterrâneos e equipamento marítimo.

## 18.10 - OXIDAÇÃO

A discussão da Seção 18.2 tratou a corrosão de materiais metálicos em termos de reações eletroquímicas que ocorrem em soluções aquosas. Em adição, oxidação de ligas metálicas é também possível em atmosferas gasosas, normalmente ar, onde uma camada de óxido ou carepa se forma na superfície do metal. Este fenômeno é frequentemente denominado *formação de carepa ou corrosão seca*. Nesta seção mecanismos possíveis para este tipo de corrosão, os tipos de camadas de óxido que se formam e a cinética da formação serão discutidos.

### Mecanismos

Tal como na corrosão aquosa, o processo de formação de camada de óxido é um processo eletroquímico, que pode ser expresso, para um metal divalente M, pela seguinte reação<sup>3</sup>:



Além disso, a reação acima consiste de meias-reações de oxidação e de redução. A primeira com a formação de íons do metal,



ocorre na interface metal-carepa. A meia-reação de redução produz íons de oxigênio como segue:



e ocorre na interface carepa-gás. Uma representação esquemática deste sistema carepa-gás é mostrada na Figura 18.24.

Figura 18.24 Representação esquemática de processos que são envolvidos na oxidação gasosa na superfície de um metal.

---

<sup>3</sup> Para outros metais que não os divalentes, esta reação pode ser expressa como



Para que a camada de óxido cresça em espessura via Equação 18.29 é necessário que elétrons sejam conduzidos à interface carepa-gás, ponto no qual a reação de redução ocorre; em adição, íons  $M^{2+}$  devem difundir-se para longe da interface metal-carepa, e/ou íons  $O^{2-}$  devem se difundir em direção a esta mesma interface (Figura 18.24)<sup>4</sup>. Assim a carepa de óxido serve tanto como um eletrólito através do qual íons se difundem quanto como um circuito elétrico para a passagem de elétrons. Além disso, a carepa pode proteger o metal em relação à rápida oxidação quando ela age como barreira à difusão iônica e/ou condução elétrica; muitos óxidos de metais são altamente isolantes.

---

<sup>4</sup> Alternativamente, buracos de elétron (Seção 19.10) e vacâncias podem difundir-se em lugar de elétrons e íons.

---

### Tipos de Carepa

A taxa de oxidação (isto é, a taxa de aumento da espessura do filme) e a tendência do filme de proteger o metal em relação à oxidação adicional estão relacionadas aos volumes relativos

do óxido e do metal. A razão destes volumes, denominado "**Pilling-Bedworth ratio**", pode ser determinado a partir da expressão<sup>5</sup>:

$$\text{razão P-B} = (A_o \rho_M) / (A_M \rho_o) \quad (18.32)$$

onde  $A_o$  é a massa molecular (ou da fórmula) do óxido,  
 $A_M$  é a massa atômica do metal, e  
 $\rho_o$  e  $\rho_M$  são as densidades do óxido e do metal, respectivamente.

Para metais tendo razões P-B menores do que a unidade, o filme de óxido tende a ser poroso e desprotegido porque ele é insuficiente para cobrir completamente a superfície do metal. Se a razão P-B for maior do que a unidade, tensões compressivas resultarão no filme à medida em que ele se forma. Para uma razão maior do que 2 a 3, o revestimento de óxido pode se trincar e se desprender, expondo continuamente uma superfície metálica fresca e desprotegida. A razão P-B ideal para a formação de um filme de óxido protetor é unitária. A Tabela 18.3 apresenta razões P-B tanto para metais que formam revestimentos protetores quanto para aqueles que não formam. Pode-se notar a partir destes dados de que revestimentos protetores normalmente formam-se para metais tendo razões P-B entre 1 e 2, enquanto que revestimento não protetores usualmente resultam quando esta razão é menor do que ou maior do que cerca de 2. Em adição à razão P-B, outros fatores também influenciam a resistência à oxidação imposta pelo filme; estes incluem um alto grau de aderência entre o filme e o metal, comparáveis coeficientes de expansão térmica para o metal e o óxido e, para o óxido, um relativamente alto ponto de fusão e uma boa plasticidade em alta temperatura.

Tabela 18.3 Razões P-B para um Número de Metais

---

<sup>5</sup> Para Outros que não os metais divalentes, Equação 18.32 se torna

$$\text{razão P-B} = (A_o \rho_M) / a(A_o \rho_M) \quad (18.33)$$

onde  $a$  o coeficiente das espécies metálicas para a reação global de oxidação descrito pela Equação 18.28.

---

Várias técnicas são disponíveis para melhorar a resistência à oxidação de um metal. Uma envolve a aplicação de um revestimento protetor de um outro material que tanto adere bem ao metal quanto também é em si resistente à oxidação. Em alguns casos, a adição de elementos de liga formará uma carepa de óxido mais aderente e protetora em virtude de produzir uma mais favorável razão P-B e/ou melhorar as outras características da carepa.

## Cinética

Uma das coisas mais importantes em relação à oxidação de metal é a taxa na qual a reação progride. Na medida em que o produto carepa do óxido gerado na reação normalmente remanesce na superfície, a taxa de reação pode ser determinada pela medição do peso ganho por unidade de área de superfície como uma função do tempo.

Quando o óxido que se forma é não-poroso e se adere à superfície do metal, a taxa de crescimento da camada é controlada por difusão iônica. Existe uma correlação *parabólica* entre o peso ganho por unidade de área  $W$  e o tempo  $t$  como se segue:

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad (18.34)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são constantes independentes do tempo. Este comportamento de ganho de peso-tempo está graficado esquematicamente na Figura 18.25. As oxidações do ferro, cobre e cobalto seguem esta expressão de taxa.

A oxidação de metais para os quais a carepa é porosa ou se desprende (isto é, razões P-B menores do que 1 ou maiores do que cerca de 2), a expressão de taxa de oxidação é linear; isto é,

$$W = K_3 t \quad (18.35)$$

onde  $K_3$  é uma constante. Sob estas circunstâncias oxigênio está sempre disponível para reação com uma superfície do metal desprotegida porque o óxido não age como uma barreira de reação. Sódio, potássio e tântalo se oxida de acordo com esta expressão de taxa e, incidentemente, têm razões P-B significativamente diferentes da unidade (Tabela 18.3). Cinética de crescimento linear está também representada na Figura 18.25.

Figura 18.25 Curvas de crescimento de filme de oxidação para leis de taxa linear, parabólica e logarítmica.

Ainda uma terceira lei de taxa tem sido observada para camadas de óxido muito finas [geralmente menor do que 10 nm (1000Å)] que se formam a temperaturas relativamente baixas. A dependência do ganho de peso em relação ao tempo é *logarítmica* e toma a forma

$$W = K_4 \log (K_5 t + K_6) \quad (18.36)$$

De novo, os  $K$ 's são constantes. Este comportamento de oxidação, também mostrado na Figura 18.25, tem sido observado para o alumínio, ferro e cobre próximo à temperatura ambiente.

## **CORROSÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS**

Pode-se pensar que materiais cerâmicos, sendo compostos entre elementos metálicos e

não metálicos, já são produtos de corrosão. Assim, eles são extremamente imunes à corrosão por quase todos os ambientes, especialmente à temperatura ambiente. A corrosão de materiais cerâmicos geralmente envolve dissolução química simples, em contraste com os processos eletroquímicos encontrados em metais, como descrito acima.

Materiais cerâmicos são frequentemente utilizados por causa da sua resistência à corrosão. Vidro é muitas vezes usado para conter líquidos por esta razão. Cerâmicas refratárias devem não apenas suportar altas temperaturas e fornecer isolamento térmico, mas também, em muitas instâncias, deve resistir ao ataque à temperatura por metais líquidos, sais fundidos, escórias líquidas e vidros fundidos. Alguns dos esquema de tecnologia nova para converter energia a partir de uma forma para outra que seja mais útil requer temperaturas relativamente elevadas, atmosferas corrosivas e pressões superiores àquelas da ambiente. Materiais cerâmicos são muito mais adequados para suportar a maioria destes ambientes durante um período de tempo razoável mais do que os metais.

## **DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS**

Materiais poliméricos também experimentam deterioração por meio de interações com o ambiente. Entretanto, uma indesejável interação é especificada como degradação em vez de corrosão porque os processos são basicamente dissimilares. Enquanto que a maioria das reações de corrosão metálica são eletroquímicas, a degradação de polímeros, ao contrário, é físico-química; isto é, ela envolve fenômenos tanto físicos quanto químicos. Além disso, para degradação de polímeros são possíveis uma grande variedade de reações e consequências adversas. Polímeros podem ser deteriorados por inchamento e dissolução. Ruptura de ligações covalentes, como um resultado da energia térmica, reações químicas e radiação é também possível, ordinariamente com uma acompanhante redução na integridade mecânica. Deve-se mencionar também que a complexidade química de polímeros, seus mecanismos de degradação não são bem entendidas.

A fim de citar brevemente um par de exemplos de degradação de polímeros, polietileno, se exposto a altas temperaturas em atmosfera de oxigênio, sofre um prejuízo de suas propriedades mecânicas tornando-se frágil. Ou, a utilidade do cloreto de polivinila pode ser limitada porque este material se torna colorido quando exposto a altas temperaturas, embora tais ambientes não afetem suas características mecânicas.

### **18.11 - INCHAMENTO E DISSOLUÇÃO**

Quando polímeros são expostos a líquidos, as principais formas de degradação são inchamento e dissolução. Com inchamento, o líquido ou soluto se difunde para dentro do polímero e é absorvido pelo mesmo; as moléculas pequenas do soluto se ajusta a posições dentro das moléculas do polímero e ocupam as mesmas posições. Isto força as macromoléculas a se expandirem de tal maneira que a amostra se expande também ou se incha. Além disso, este aumento na separação da cadeia resulta numa redução das forças de ligação intermolecular secundárias; como uma consequência, o material se torna mais macio e mais dútil. O soluto líquido também abaixa a temperatura de transição vítrea e, se decrescido abaixo da temperatura ambiente, causará um material anteriormente forte a se tornarm elástico e fraco.

Inchamento pode ser considerado como um processo de dissolução parcial no qual existe apenas limitada solubilidade do polímero no solvente. Dissolução, que ocorre quando o polímero é completamente solúvel, pode ser pensado como sendo justamente a continuação do inchamento. Como uma regra do polegar, quanto maior for a similaridade de estrutura química entre o solvente e o polímero, tanto maior a probabilidade de inchamento e/ou dissolução. Por exemplo, muitas borrachas de hidrocarboneto prontamente absorvem líquidos hidrocarbonetos tais como gasolina. As respostas de materiais poliméricos selecionados a solventes orgânicos estão contidas nas Tabelas 18.4 e 18.5.

Tabela 18.4 - Resistência à Degradação por Vários Ambientes para Selecionados Materiais Poliméricos.

Tabela 18.5 - Resistência à Degradação por Vários Ambientes para 5 Materiais Elastoméricos

As características de inchamento e dissolução são também afetadas pela temperatura bem como pelas características da estrutura molecular. Em geral, o aumento do peso molecular, o aumento o grau de ligações cruzadas e da cristalinidade, e o decréscimo da temperatura resulta numa redução destes processos deteriorativos.

Resistência ao ataque por soluções ácidas ou alcalinas é, em geral, muito melhor para os polímeros do que para os metais. Uma comparação quantitativa do comportamento de vários polímeros nestas soluções está apresentada na Tabela 18.4 e 18.5. Materiais que exibem destacada resistência ao ataque por ambos os tipos de soluções, incluem fluorocarbonos e cloreto de polivinila.

## 18.12 - RUPTURA DA LIGAÇÃO

Os polímeros podem também experimentar degradação por um processo denominado cisão - a ruptura das ligações da cadeia molecular. Isto causa uma separação dos segmentos da cadeia até o ponto em que há uma cisão e uma redução no peso molecular. Como previamente discutido (Capítulo 16), várias propriedades de materiais poliméricos, incluindo resistência mecânica e resistência a ataque químico, dependem do peso molecular. Consequentemente, algumas das propriedades físicas e químicas de polímeros podem ser adversamente afetadas por esta forma de degradação. A ruptura de ligação resulta da exposição à radiação ou ao calor e de reação química.

### **Efeitos de radiação**

Certos tipos de radiação (feixe de elétrons, raios-X, raios- $\beta$  e raios- $\gamma$ , e radiação ultravioleta) possuem suficiente energia para penetrar numa amostra de polímero e interagir com os átomos constituintes do polímero ou com os elétrons do polímero. Uma tal reação é *ionização*, na qual a radiação remove um elétron orbital de um átomo específico, convertendo aquele átomo num íon positivamente carregado. Como uma consequência, uma das ligações covalentes associadas com o específico átomo é quebrada e existe um rearranjo de átomos ou grupo de átomos naquele ponto.

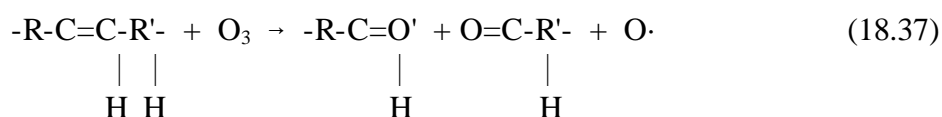


Esta quebra de ligação conduz tanto à cisão ou à ligação cruzada no sítio de ionização, dependendo da estrutura química do polímero e também da dose de radiação. Estabilizadores (Seção 16.11) podem ser adicionados para proteger polímeros em relação ao dano por ultravioleta.

Nem todas as consequências de exposição à radiação são deletérias. Ligações cruzadas podem ser induzidas por irradiação para melhorar o comportamento mecânico e as características de degradação. Por exemplo, radiação- $\gamma$  é usada comercialmente para ligar cruzadamente polietileno para melhorar a sua resistência ao amolecimento e escoamento a elevadas temperaturas; de fato, este processo pode ser realizado em produtos que já tenha sido fabricado.

### Efeitos de reação química

Oxigênio, ozônio e outras substâncias podem causar ou acelerar a cisão de cadeia como um resultado de reação química. Este efeito é especialmente predominante em borrachas vulcanizadas que possuem átomos de carbono duplamente ligados ao longo das cadeias moleculares da espinha dorsal e que são expostos ao ozônio ( $O_3$ ), uma atmosfera poluente. Uma tal reação de cisão pode ser representada por



onde a cadeia é partida no ponto da dupla ligação; R e R' representam grupos de átomos ligados à cadeia que não são afetados durante a reação. Ordinariamente, se a borracha estiver no estado não tensionado, um filme se formará na superfície, protegendo o material do interior em relação a adicional reação. Entretanto, quando estes materiais estiverem submetidos a tensões de tração, trincas e ranhuras (fendas) se formarão e crescerão numa direção perpendicular à tensão; eventualmente, ruptura do material pode ocorrer. Aparentemente estas trincas resultam a partir de um grande número de cisões induzidas pelo ozônio. Os elastômeros na Tabela 18.5 estão colocados numa ordem quanto às suas resistências à degradação por exposição ao ozônio.

### Efeitos Térmicos

Degradação térmica corresponde à cisão de cadeias moleculares a elevadas temperaturas; como uma consequência, alguns polímeros passam por reações químicas nas quais espécies gasosas são produzidas. Estas reações são evidenciadas pela perda de peso de material; a estabilidade térmica de um polímero é uma medida de sua resistência à esta decomposição. Estabilidade térmica está relacionada à magnitude das energias de ligação entre os vários átomos constituintes do polímero: quanto maiores as energias de ligação tanto mais termicamente mais estáveis serão os materiais. Por exemplo, a magnitude das ligações C-F é maior do que aquela da ligação C-H, que é, por sua vez, maior do que aquela da ligação C-Cl. Os fluorcarbonos, tendo ligações C-F, estão entre os materiais poliméricos mais resistentes termicamente e podem ser utilizados em temperaturas relativamente altas.

## 18.13 - INTEMPERISMO

Muitos materiais poliméricos servem em aplicações que requerem exposição às condições externas (da porta para fora). Qualquer degradação resultante é denominada *intemperismo*, que podem, de fato, ser uma combinação de vários processos diferentes. Sob estas condições deterioração é principalmente um resultado de oxidação, que é iniciada por radiação ultravioleta a partir do sol. Alguns polímeros tais como nylon e celulose são também susceptíveis à absorção de água, que produz uma redução na sua dureza e rigidez. Resistência ao intemperismo entre os vários polímeros é bastante diverso. Os fluorocarbonos são virtualmente inertes sob estas condições; mas alguns materiais, incluindo cloreto de polivinila e poliestireno, são susceptíveis ao intemperismo.

## SUMÁRIO

Corrosão metálica é ordinariamente eletroquímica, envolvendo reações tanto de oxidação quanto de redução. Oxidação é a perda de peso dos elétrons de valência do átomo de metal; os resultantes íons de metal podem tanto passar para a solução corrosiva quanto formar um composto insolúvel. Durante a redução, estes elétrons são transferidos a pelo menos uma outra espécie química. O caráter do ambiente de corrosão dita qual das várias reações de redução ocorrerá.

Nem todos os metais se oxidam com o mesmo grau de facilidade, que é demonstrado com um par galvânico; quando num eletrólito, um metal (anodo) corroer-se-á, enquanto que uma reação de redução ocorrerá no outro metal (o catodo). A magnitude do potencial elétrico que é estabelecido entre o anodo e o catodo é indicativo da força motriz para a reação de corrosão.

A série de f.e.m. padrão e a série galvânica são simplesmente ordenamentos de materiais metálicos com base em suas tendências à corrosão quando acoplados a outros metais. Para a série de f.e.m. padrões, o ordenamento é baseado na magnitude da voltagem gerada quando a célula padrão de um metal é acoplada ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25°C (77°F). A série galvânica consiste das reatividades relativas de metais e ligas em água do mar.

Os potenciais de meia-célula na série de f.e.m. padrões são parâmetros termodinâmicos que são válidos somente no equilíbrio; sistemas de corrosão não estão em equilíbrio. Além disso, as magnitudes destes potenciais não fornece nenhuma indicação quanto às taxas nas quais a reação de corrosão ocorre.

A taxa de corrosão pode ser expressa como taxa de penetração de corrosão, isto é, a espessura de perda de material por unidade de tempo. "Mils por ano" e milímetros por ano são as unidades comuns para este parâmetro. Alternativamente, taxa é proporcional à densidade de corrente associada à reação eletroquímica.

Sistemas de corrosão experimentarão polarização, que é um deslocamento de cada potencial de eletrodo a partir do seu valor de equilíbrio; a magnitude deste deslocamento é denominada sobretensão. A taxa de corrosão de uma reação é limitada por polarização, da qual existem 2 tipos - ativação e concentração. Dados de polarização são graficados como potencial versus o logaritmo da densidade de corrente. A taxa de corrosão para uma particular reação pode ser calculada usando a densidade de corrente associada ao ponto de interseção das curvas de polarização das reações de oxidação e de redução.

Um número de metais e ligas se passivam, ou perdem a sua reatividade química sob alguns circunstâncias ambientais. Este fenômeno é pensado como envolvendo a formação de uma fina película de óxido protetor. Aços inoxidáveis e ligas de alumínio exibem este tipo de comportamento.

O comportamento ativo-passivo pode ser explicado pela curva em forma de S de potencial eletroquímico versus log da densidade de corrente. Interseções com curvas de polarização de redução nas regiões ativa e passiva correspondem, respectivamente, a taxas de corrosão alta e baixa.

Corrosão metálica é às vezes classificada em 8 diferentes formas: ataque uniforme, corrosão galvânica, corrosão por diferença de concentração em fendas, corrosão localizada puntual, corrosão intergranular, lixiviação seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão.

As medidas que podem ser tomadas para prevenir, ou pelo menos reduzir, a corrosão incluem seleção de material, alteração ambiental, o uso de inibidores, mudanças de projeto, aplicação de revestimentos e proteção catódica.

Oxidação de materiais metálicos por ação eletroquímica é também possível em atmosferas gasosas secas. Um filme de óxido sobre a superfície que pode agir como uma barreira à oxidação adicional se os volumes do metal e do óxido forem dissimilares, isto é, se a razão "Pilling-Bedworth" for quase unitária. A cinética de formação de filme pode seguir leis de taxa parabólica, linear ou logarítmica.

Materiais cerâmicos, sendo inherentemente resistentes à corrosão, são frequentemente utilizados a elevadas temperaturas e/ou em ambientes extremamente corrosivos.

Materiais poliméricos se deterioram por processos não-corrosivos. Após de expor a líquidos, os polímeros podem experimentar degradação por inchamento ou dissolução. com inchamento, as moléculas do soluto se ajustam à estrutura molecular. Cisão, ou quebras das ligações das cadeias moleculares, podem ser induzidas por radiação, reações químicas ou pelo calor. Isto resulta numa redução do peso molecular e numa deterioração das propriedades físicas e químicas do polímero.

## 19. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

### 19.1 - INTRODUÇÃO

O principal objetivo deste capítulo é explorar as propriedades elétricas dos materiais, isto é, suas respostas a um campo elétrico aplicado sobre eles. Nós começamos com um fenômeno de condução elétrica: os parâmetros pelos quais ela é expressa, o mecanismo da condução por elétrons e como a estrutura da banda de energia dos elétrons de um material influencia sua capacidade para conduzir. Estes princípios são estendidos a metais, semicondutores e isolantes. Atenção particular é dada às características de semicondutores e então a dispositivos semicondutores. Também são tratadas as características dielétricas de materiais isolantes. As seções finais são devotadas aos particulares fenômenos de ferroeletricidade e piezoeletricidade.

## CONDUÇÃO ELÉTRICA

### 19.2 - A LEI DE OHM

Uma das mais importantes características elétricas de um material sólido é a facilidade com a qual ele transmite uma corrente elétrica. A **lei de Ohm** relaciona a corrente  $I$  - ou taxa temporal de passagem de carga - à voltagem aplicada  $V$  como se segue:

$$V = IR \quad (19.1)$$

onde  $R$  é a resistência do material através da qual a corrente está passando. As unidades para  $V$ ,  $I$  e  $R$  são, respectivamente, volt (J/C), ampères (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**  $\rho$  é independente da geometria da amostra mas está relacionada a  $R$  através da expressão

$$\rho = RA / l \quad (19.2)$$

onde  $l$  é a distância entre os 2 pontos nos quais a voltagem é medida e  $A$  é a área da seção reta perpendicular à direção da corrente. As unidades para  $\rho$  são ohm-metro ( $\Omega$ -m). A partir da expressão para a lei de Ohm na Equação 19.2,

$$\rho = VA / Il \quad (19.3)$$

A Figura 19.1 é um diagrama esquemático de um arranjo experimental para a medição da resistividade elétrica.

Figura 19.1 - Representação esquemática do aparelho usado para medir resistividade elétrica.

### 19.3 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Às vezes a **condutividade elétrica**  $\sigma$  é usada para especificar o caráter elétrico de um material. Ela é simplesmente o recíproco da resistividade ou

$$\sigma = 1 / \rho \quad (19.4)$$

e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. As unidades para  $\sigma$  são recíprocas de ohm-metro, isto é,  $[(\Omega\text{-m})^{-1}]$  ou mho/m. As seguintes discussões sobre propriedades elétricas usam tanto a resistividade quanto a condutividade.

Em adição à Equação 19.1, a lei de Ohm pode ser expressa na forma

$$J = \sigma \mathcal{E} \quad (19.5)$$

na qual  $J$  é a densidade de corrente, a corrente por unidade de área da amostra,  $I / l$ , e  $\mathcal{E}$  é a intensidade do campo elétrico ou a diferença de voltagem entre os 2 pontos dividida pela distância que os separa, isto é,

$$\mathcal{E} = V / l \quad (19.6)$$

A demonstração da equivalência das 2 expressões da lei de Ohm (Equações 19.1 e 19.5) é deixada como uma tarefa de casa.

Materiais sólidos exibem uma espantosa faixaz de condutividades elétricas que se estendem ao longo de 27 ordens de magnitude; provavelmente nenhuma outra propriedade física experimenta esta amplitude de variação. De fato, uma maneira de classificar materiais sólidos é de acordo com a facilidade com que conduzem uma corrente elétrica; dentro deste esquema de classificação existem 3 grupamentos: *condutores*, *semicondutores* e *isolantes*. **Metais** são bons condutores, tipicamente tendo condutividades da ordem de  $10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$ . No outro extremo estão os materiais com muito baixas condutividades, situando-se entre  $10^{-10}$  e  $10^{-20} (\Omega\text{-m})^{-1}$ ; estes são os **isolantes** elétricos. Materiais com condutividades intermediárias, geralmente entre  $10^{-6}$  e  $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ , são denominados **semicondutores**.

### 19.4 - CONDUÇÕES ELETRÔNICA E IÔNICA

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças que agem sobre elas a partir de um campo elétrico externamente aplicado. Partículas positivamente carregadas são aceleradas no sentido do campo, as partículas negativamente carregadas são aceleradas no sentido oposto ao do campo. Dentro de muitos materiais sólidos surge a partir do fluxode elétrons uma corrente que é denominada *condução eletrônica*. Em adição, para materiais iônicos é possível um movimento líquido de íons carregados que produz uma corrente; tal é denominada **condução iônica**. A presente discussão trata da condução eletrônica; a condução iônica é tratada brevemente na Seção 19.14.

## 19.5 - ESTRUTURAS DE BANDAS DE ENERGIA EM SÓLIDOS

Em todos os condutores, semicondutores e muitos materiais isolantes, existe apenas condução eletrônica e a magnitude da condutividade elétrica é fortemente dependente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Entretanto, nem todos os elétrons em todo átomo acelerar-se-ão na presença de um campo elétrico. O número de elétrons disponíveis para condução elétrica num particular material está relacionado ao arranjo de estados ou níveis de elétrons em relação à energia e deste modo a maneira na qual estes estados são ocupados pelos elétrons. Uma exploração completa destes tópicos é complicada e envolve princípios de mecânica quântica que estão além do escopo deste livro; o desenvolvimento que se segue omite alguns conceitos e simplifica outros.

Conceitos relacionados aos estados de energia de elétrons, sua ocupação e a resultante configuração eletrônica para átomos isolados foram discutidos na Seção 2.3. Em caráter de revisão, para cada átomo individual existe discretos níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons, arranjados em camadas e subcamadas. Camadas são designadas por inteiros (1,2,3, etc..) e subcamadas por letras (*s*, *p*, *d* e *f*). Para cada uma das subcamadas *s*, *p*, *d* e *f*, existem, respectivamente, 1, 2, 3, 5 e 7 estados. Os elétrons na maioria dos átomos preenchem justamente os estados que têm as mais baixas energias, 2 elétrons de "spin" opostos por estado, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. A configuração eletrônica de um átomo isolado representa o arranjo dos elétrons dentro dos estados permitidos.

Vamos agora fazer uma extrapolação de alguns destes conceitos a materiais sólidos. Um sólido pode ser pensado como consistindo de um grande número, digamos  $N$ , de átomos inicialmente separados entre si, que são subsequentemente trazidos ao contato mútuo e ligados para formar um arranjo atômico ordenado encontrado no material cristalino. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os outros e terá níveis de energia atômicos e configurações eletrônicas como se ele estivesse isolado. Entretanto, à medida em que os átomos atingem estreita proximidade entre si, elétrons recebem ações ou são perturbados, pelos elétrons e núcleos de átomos vizinhos. Esta influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, para formar o que é denominada uma **banda de energia eletrônica**. A extensão da divisão depende da distância interatômica (Figura 19.2) e começa com as camadas eletrônicas mais externas, de vez que elas são as primeiras a serem perturbadas à medida em que os átomos se coalescem. Dentro de cada banda, os estados de energia são discretos, ainda a diferença entre estados adjacentes é excessivamente pequena. No espaçamento de equilíbrio, formação de banda pode não ocorrer para as subcamadas eletrônicas mais próximas do núcleo, como ilustrado na Figura 19.3*b*. Além disto, brechas(fendas ou lacunas) podem existir entre bandas, como também indicadas na figura; normalmente, energias que residem dentro destas brechas de bandas não são disponíveis para ocupação pelo elétron. O modo convencional de representação estruturas de bandas de energia eletrônica em sólidos é mostrado na Figura 19.3*a*.

Figura 19.2 Gráfico esquemático de energia de elétron versus separação interatômica para um agregado de 12 átomos ( $N = 12$ ). Numa aproximação estreita, cada um dos estados atômicos  $1s$  e  $2s$  se divide para formar uma banda de energia eletrônica que consiste de 12 estados.

Figura 19.3(a) A representação convencional da estrutura de banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica versus separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como a estrutura de banda eletrônica na separação de equilíbrio em (a) é gerada. (de Z.D.Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3a. Edição, Copyright 1987 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

O número de estados dentro de cada banda se igualará ao total de estados contribuídos pelos  $N$  átomos. Por exemplo, uma banda  $s$  consistirá de  $N$  estados e uma banda  $p$  de  $3N$  estados. Em relação à ocupação, cada estado de energia pode acomodar 2 elétrons, que devem ter spins de sentidos opostos. Além disso, bandas conterão os elétrons que residiram nos correspondentes níveis dos átomos isolados; por exemplo, uma banda de energia  $4s$  no sólido conterá aqueles elétrons  $4s$  dos átomos isolados. Naturalmente, existirão bandas vazias e, possivelmente, bandas que são apenas parcialmente preenchidas.

As propriedades elétricas de um material sólido são uma consequência de sua estrutura de banda eletrônica, isto é, o arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a maneira na qual elas são preenchidas com elétrons. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada **banda de valência**; a **banda de condução** é a próxima banda de maior energia, que é, sob muitas circunstâncias, virtualmente desocupada por elétrons.

Quatro diferentes tipos de estruturas de banda são possíveis a 0 K. No primeiro (Figura 19.4a), a banda de valência é apenas parcialmente preenchida com elétrons. A energia correspondente ao estado preenchido mais alto a 0 K é denominada **energia de Fermi**,  $E_f$ , como indicada. Esta estrutura de banda de energia é tipificada por alguns metais, em particular aqueles que têm um único elétron de valência  $s$  (por exemplo, cobre). Cada átomo de cobre tem um elétron  $4s$ ; entretanto, para um sólido composto de  $N$  átomos, a banda  $4s$  é capaz de acomodar  $2N$  elétrons. Assim, apenas a metade das posições eletrônicas dentro desta banda de valência  $4s$  estão preenchidas.

Figura 19.4. As várias possíveis estruturas de banda eletrônica em sólidos a 0 K. (a) A estrutura de banda eletrônica encontrada em metais tais como cobre, na qual existem disponíveis estados eletrônicos acima e adjacentes aos estados preenchidos, na mesma banda. (b) A estrutura de banda eletrônica de metais tais como magnésio, onde existe uma superposição da banda de valência preenchida com uma banda de condução vazia. (c) Estrutura de banda eletrônica característica de isolantes; a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por uma relativamente grande brecha ( $> 2\text{eV}$ ). (d) A estrutura de banda eletrônica encontrada nos semicondutores, que é a mesma para um isolante exceto que a brecha de banda é relativamente estreita ( $< 2\text{eV}$ ).

Para a segunda estrutura de banda, também encontrada em metais (Figura 19.4b), a

banda de valência está cheia, mas ela se superpõe à banda de condução, que, na ausência de qualquer superposição estaria completamente vazia. O magnésio tem esta estrutura de banda. Cada átomo de magnésio isolado tem 2 elétrons de valência 3s. Entretanto, quando um sólido é formado, as bandas 3s e 3p se superpõem. Neste instante e a 0 K, a energia de Fermi é tomada como aquela energia abaixo da qual, para  $N$  átomos,  $N$  estados estão preenchidos, 2 elétrons por estado.

As 2 estruturas de banda finais são semelhantes; para cada uma, todos os estados na banda de valência estão completamente preenchidos com elétrons. Entretanto, não existe nenhuma superposição entre esta e a banda de condução vazia; isto dá origem a uma **brecha da banda de energia ("energy band gap")** entre as 2 referidas bandas. Para materiais muito puros, elétrons não podem ter energias dentro desta brecha. A diferença entre as duas estruturas de banda reside na magnitude da brecha de energia; para materiais que são isolantes, a brecha de energia é relativamente larga (Figura 19.4c), enquanto que para semicondutores ela é estreita (Figura 19.4d). A energia de Fermi para estas 2 estruturas de banda fica dentro da brecha de energia - perto do seu centro.

## 19.6 - CONDUÇÃO EM TERMOS DE MODELOS DE BANDA E DE LIGAÇÃO ATÔMICA

Neste ponto da discussão é vital que um outro conceito seja entendido, isto é, que apenas elétrons com energias maiores do que a energia de Fermi podem ser acionados e acelerados na presença de um campo elétrico. Estes são os elétrons que participam no processo de condução, que são denominados **elétrons livres**. Uma outra entidade eletrônica carregada chamada **buraco** é encontrada em semicondutores e isoladores. Buracos têm energias menores do que  $E_f$  e também participam na condução eletrônica. Como releva a discussão que se segue, a condutividade elétrica é uma função direta do número de elétrons livres e de buracos. Em adição, a distinção entre condutores e não condutores (isolantes e semicondutores) reside nos números destes elétrons livres e de buracos como transportadores de carga.

### Metais

Para que um elétron fique livre, ele deve ser excitado ou promovido até um dos vazios e disponíveis estados de energia acima de  $E_f$ . Para metais tendo qualquer uma das estruturas de banda mostradas nas Figuras 19.4a e 19.4b, existentes estados de energia vazios adjacentes aos mais altos estados preenchidos em  $E_f$ . Assim, muito pouca energia é requerida para promover elétrons até os bem baixamente situados estados vazios, como mostrado na Figura 19.5. Geralmente, a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente para excitar grande número de elétrons de condução para dentro destes estados condutores.

Figura 19.5 Para um metal, ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação eletrônica.

Para o modelo de ligação metálica discutido na Seção 2.6, foi suposto que todos os



elétrons de valência têm liberdade de movimento e formam um "gás eletrônico", que é uniformemente distribuídos através de toda a rede de núcleos iônicos. Mesmo embora estes elétrons não estejam localmente ligados a qualquer particular átomo, eles, não obstante, devem experimentar alguma excitação para se tornarem elétrons condutores que são verdadeiramente livres. Assim, embora apenas uma fração seja excitada, esta ainda dá origem a um relativamente grande número de elétrons livres e, conseqüentemente, uma alta condutividade.

### Isolantes e Semicondutores

Para isolantes e semicondutores, estados vazios adjacentes ao topo da banda de valência preenchida não são disponíveis. Para ficarem livres, portanto, elétrons devem ser promovidos através lacuna de banda de energia e para dentro dos estados vazios na base da banda de condução. Isto é possível apenas mediante o suprimento a um elétron da diferença de energia entre estes dois estados, que é aproximadamente igual à lacuna de banda de energia  $E_g$ . Este processo de excitação é demonstrado na Figura 19.6. Para muitos materiais esta lacuna de banda é de vários elétron-volts de largura. Muitas vezes a energia de excitação é de uma fonte não elétrica tal como calor ou luz, usualmente a primeira.

Figura 19.6 - Para um isolante ou semicondutor, a ocupância dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação eletrônica a partir da banda de valência para a banda de condução, na qual tanto um elétron livre quanto um buraco são gerados.

O número de elétrons excitados termicamente (por energia calorífica) para dentro da banda de condução depende da largura da lacuna de banda de energia bem como da temperatura. Numa dada temperatura, quanto maior for  $E_g$ , tanto menor é a probabilidade de que um elétron de valência seja promovido a um estado de energia dentro da banda de condução; isto resulta em menor número de elétrons de condução. Em outras palavras, quanto maior for a lacuna de banda de energia, tanto menor será a condutividade elétrica numa dada temperatura. Assim, a distinção entre semicondutores e isolantes reside na largura da lacuna de banda; para semicondutores ela é estreita, enquanto que para materiais isolantes ela é relativamente larga.

A elevação da temperatura tanto de um semicondutor quanto de um isolante resulta num aumento da energia térmica que é disponível para a excitação de elétron. Assim, mais elétrons são promovidos para dentro da banda de condução, o que dá origem a aumentada condutividade.

A condutividade de isolantes e semicondutores podem também ser vista do ponto de vista de modelos de ligação atômica discutida na Seção 2.6. Para materiais eletricamente isolantes, ligação interatômica é iônica ou fortemente covalente. Assim, os elétrons de valência se encontram estreitamente ligados ou compartilhados com os átomos individuais. Em outras palavras, estes elétrons se encontram altamente localizados e não se encontram em nenhum sentido livres para vagar através de todo o cristal. A ligação em semicondutores é covalente (ou predominantemente covalente) e relativamente fraca, o que significa que os elétrons de valência não estão tão fortemente ligados aos átomos. Conseqüentemente, estes elétrons são mais facilmente removidos por excitação térmica do que são os elétrons dos isolantes.

## 19.7 - MOBILIDADE DO ELÉTRON

Quando um campo elétrico é aplicado, uma força começa a atuar nos elétrons livres; como uma consequência, todos eles experimentam uma aceleração num sentido oposto àquele do campo, em virtude da sua carga negativa. De acordo com a mecânica quântica, não existe nenhuma interação entre um elétron em aceleração e átomos numa rede cristalina perfeita de átomos. Sob tais circunstâncias todos os elétrons livres deveriam se acelerar durante o tempo em que o campo elétrico for aplicado, o que daria origem a uma continuamente crescente corrente elétrica com o tempo. Entretanto, nós sabemos que uma corrente atinge um valor constante no instante em que o campo é aplicado, indicando que existem o que poderiam ser denominadas "forças de fricção", que contraria esta aceleração proveniente do campo externo. Estas forças de fricção resultam do espalhamento dos elétrons por imperfeições na rede cristalina, inclusive átomos de impureza, vacâncias, átomos intersticiais, discordâncias e mesmo vibrações térmicas dos próprios átomos. Cada evento de espalhamento faz com que um elétron perda energia cinética e mude de direção de movimento, como esquematicamente representado na Figura 19.7. Existe entretanto, algum movimento líquido de elétron no sentido oposto ao do campo, e este escoamento de carga é a corrente elétrica.

O fenômeno de espalhamento é manifestado como uma resistência à passagem de uma corrente elétrica. Vários parâmetros são usados para descrever a extensão deste espalhamento, os quais incluem a *velocidade à deriva* (*drift velocity*) e **mobilidade** dos elétrons. A velocidade à deriva  $v_d$  representa a velocidade média do elétron no sentido da força imposta pelo campo aplicado. Ela é diretamente proporcional ao campo elétrico como segue:

$$v_d = \mu_e \mathcal{E} \quad (19.7)$$

Figura 19.7 - Representação esquemática mostrando o passo de um elétron que é defletido por eventos de espalhamento.

A constante de proporcionalidade  $\mu_e$  é denominada mobilidade do elétron, a qual é uma indicação da frequência dos eventos espalhamento; suas unidades são metros quadrados por volt-segundo ( $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ).

A condutividade  $\sigma$  de muitos materiais pode ser expressa na forma

$$\sigma = n |e| \mu_e \quad (19.8)$$

onde  $n$  é o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume (por exemplo, metro cúbico), e  $|e|$  é a magnitude absoluta da carga de um elétron ( $1,6 \times 10^{-19}\text{C}$ ). Assim, a condutividade elétrica é proporcional tanto ao número de elétrons livres quanto à mobilidade do elétron.

## 19.8 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE METAIS

Como mencionado anteriormente, muitos metais são extremamente bons condutores de eletricidade; condutividade à temperatura ambiente de vários dos metais mais comuns constam da Tabela 19.1. De novo, metais têm altas condutividades por causa dos grandes números de elétrons livres que foram excitados para dentro dos estados vazios acima da energia de Fermi. Assim  $n$  tem um valor grande na expressão da condutividade, Equação 19.8.

Tabela 19.1 - Condutividades Elétricas à Temperatura Ambiente para Oito Metais Comuns e Ligas.

Neste ponto é conveniente discutir a condução em metais em termos da resistividade, a recíproca da condutividade, a razão para esta conexão deveria tornar-se evidente na discussão que se segue.

Uma vez que defeitos cristalinos servem como centros de espalhamento para a condução de elétrons em metais, o aumento do seu número aumenta a resistividade (ou abaixa a condutividade). A concentração destas imperfeições depende da temperatura, composição e grau de trabalho a frio de uma amostra de metal. De fato, tem sido observado experimentalmente que a resistividade total de um metal é a soma das contribuições das vibrações térmicas, impurezas e deformação plástica; isto é, os mecanismos de espalhamento agem independentemente entre si. Isto pode ser representado em forma matemática da seguinte maneira:

$$\mathbf{r}_{total} = \mathbf{r}_t + \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_d \quad (19.9)$$

na qual  $\mathbf{r}_t$ ,  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_d$  representam as contribuições individuais térmica, da impureza e da deformação à resistividade. Equação 19.9 é às vezes conhecida como a **regra de Mathiessen's**. A influência de cada variável  $\rho$  sobre a resistividade total é demonstrada na Figura 19.8, como um gráfico de resistividade versus temperatura para cobre e várias ligas cobre-níquel em estados recozido e deformado. A natureza aditiva das contribuições individuais à resistividade é demonstrada a  $-100^\circ\text{C}$ .

Figura 19.8 - A resistividade elétrica versus temperatura para cobre e três ligas cobre-níquel, uma das quais tinha sido deformada. As contribuições térmica, da impureza e da deformação à resistividade estão indicadas a  $-100^\circ\text{C}$ . [Adaptado a partir de J.O. Linde, *Ann. Physik.*, **5**, 219 (1932); e C.A. Wert & R.M. Thomson, *Physics of Solids*, 2nd edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1970].

### Influência da Temperatura

Para o metal puro e todas as ligas cobre-níquel mostradas na Figura 19.8, a resistividade cresce linearmente com o aumento da temperatura acima de aproximadamente  $-200^\circ\text{C}$ . Assim

$$r_t = r_o + aT \quad (19.10)$$

onde  $r_o$  e  $a$  são constante para cada metal particular. Esta dependência da componente térmica da resistividade em relação à temperatura é devida ao aumento das vibrações térmicas e outras irregularidades de rede (por exemplo, vacâncias) com a elevação da temperatura, que serve como centros de espalhamento de elétrons.

### Influência de Impurezas

Para adições de uma única impureza que forme uma solução sólida, a resistividade da impureza  $r_i$  está relacionada à concentração da impureza  $C_i$  em termos da fração atômica (at%/100) como segue:

$$r_i = AC_i (1 - C_i) \quad (19.11)$$

onde  $A$  é uma constante dependente da composição que é uma função dos metais tanto impureza quanto hospedeiro. A influência das adições de zinco como impureza sobre a resistência do cobre à temperatura ambiente é demonstrada na Figura 19.9, na faixa de composição de solubilidade sólida para a fase  $\alpha$  (Figura 9.15). De novo, átomos de zinco em cobre agem como centros de dispersão (espalhamento) e o aumento da concentração de zinco em cobre resulta numa melhoria da resistividade.

Figura 19.9 - Resistividade elétrica à temperatura ambiente versus composição de ligas cobre-zinco. (Adaptada a partir de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol.2, 9a.edição, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p.315).

Para uma liga bifásica consistindo de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , uma expressão de regra-de-mistura pode ser utilizada para aproximar a resistividade como se segue:

$$r_i = r_a V_a + r_b V_b \quad (19.12)$$

onde os  $V$  e  $r$  representam as frações volumétricas e resistividades individuais para as respectivas fases.

### Influência da Deformação Plástica

A deformação plástica também eleva a resistividade elétrica como um resultado do aumentado número de discordâncias dispersoras (espalhadoras) de elétrons. O efeito de deformação sobre a resistividade está também representada na Figura 19.8.

## 19.9 - CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE LIGAS COMERCIAIS

Propriedades elétricas e outras propriedades do cobre o tornam o condutor elétrico mais largamente usado. Cobre de alta condutividade livre de oxigênio (“OFHC”), tendo extremamente baixos teores de oxigênio e de outras impurezas é produzido para muitas aplicações elétricas. Alumínio, tendo uma condutividade de apenas igual à metade daquela do cobre, é também frequentemente usado como um condutor elétrico. Prata tem uma maior condutividade do que tanto o cobre quanto o alumínio; entretanto seu uso é restrito por causa do custo.

Ocasionalmente, é necessário melhorar a resistência mecânica de uma liga metálica sem prejudicar significativamente sua condutividade elétrica. Tanto a constituição de liga por solução sólida quanto trabalho a frio melhoram a resistência mecânica às expensas de condutividade e, assim, uma conjugação deve ser feita para essas duas propriedades. Muitas vezes, resistência mecânica é melhorada pela introdução de uma segunda fase que não tem um efeito tão adverso sobre a condutividade. Por exemplo, ligas cobre berílio são endurecidas por precipitação; mas mesmo assim, a condutividade é reduzida num fator de 5 vezes em relação ao cobre de alta pureza.

Para algumas aplicações, tais como elementos de aquecimento de fornos, uma alta resistividade elétrica é desejável. A perda de energia por elétrons que são espalhados é dissipada como energia térmica. Tais materiais devem ter não apenas uma alta resistividade, mas também uma boa resistência à oxidação em elevadas temperaturas e, naturalmente, uma alta temperatura de fusão. “Nichrome”, uma liga de níquel-cromo, é comumente empregada em elementos de aquecimento.

## SEMICONDUCTIVIDADE

A condutividade elétrica de materiais semicondutores não é tão alta quanto aquela dos metais; não obstante, eles têm características elétricas singulares que os tornam especialmente úteis. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de concentrações até mesmo diminutas de impurezas. **Semicondutores intrínsecos** são aqueles que nos quais o comportamento elétrico baseia-se na estrutura eletrônica inerente ao material puro. Quando as características elétricas são ditadas por átomos impurezas, diz-se que o semicondutor é **extrínseco**.

### 19.10 – SEMICONDUÇÃO INTRÍNSECA

Semicondutores intrínsecos são caracterizados pela estrutura de banda eletrônica mostrada na Figura 19.4d: a 0 K, uma banda de valência completamente preenchida, separada da banda de condução cheia por uma relativamente estreita lacuna (“gap”) de banda proibida, geralmente menor do que 2 eV. Os dois semicondutores elementares são o silício (Si) e o germânio (Ge), tendo energias de lacuna (“gap”) de banda de aproximadamente 1,1 e 0,7 eV, respectivamente. Ambos são encontrados no Grupo IVA da tabela periódica (Figura 2.6) e são covalentemente ligados. Em adição, um grande número de materiais semicondutores compostos também exibem comportamento intrínseco. Um tal subgrupo é formado entre os elementos dos Grupos IIIA e VA, por exemplo, arsenieto de gálio (GaAs) e antimonieto de índio (InSb); estes são frequentemente chamados

compostos do III-V. Os compostos constituídos de elementos de Grupos IIB e VIA também exibem comportamento semicondutor; esses incluem sulfeto de cádmio (CdS) e telureto de zinco (ZnTe). À medida que os dois elementos que formam esses compostos se tornam mais largamente separados em relação às suas posições relativas na tabela periódica, a ligação atômica se torna mais iônica e a magnitude da lacuna (“gap”) de banda de energia cresce – os materiais tendem a se tornar mais isolantes. A Tabela 19.2 dá as lacunas de banda para alguns compostos semicondutores.

Tabela 19.2 – Energias de lacuna (“gap”) de banda, Mobilidades de elétrons e de buracos, e condutividades elétricas intrínsecas à Temperatura Ambiente para Materiais semicondutores.

### (a) Conceito de Buraco

Em semicondutores intrínsecos, para cada elétron excitado para dentro da camada de condução existirá deixado para trás um elétron faltante numa das ligações covalentes, ou no esquemada banda, um estado eletrônico vacante na banda de valência, como mostrado na Figura 19.6b. Sob a influência de um campo elétrico, pode-se pensar que a posição desse elétron faltante dentro da rede cristalina esteja se movendo pelo movimento de outros elétrons de valência que repetitivamente preenchem a ligação incompleta (Figura 19.10). Este processo é acelerado tratando um elétron faltante na banda de valência como uma partícula positivamente carregada chamada **buraco** (“*hole*”). Considera-se que um buraco tem uma carga que é da mesma ordem de grandeza daquela de um elétron, mas de sinal oposto ( $+1,6 \times 10^{-19}C$ ). Assim na presença de um campo elétrico, elétrons e buracos excitados se movem em sentidos opostos. Além disso, em semicondutores tanto elétrons quanto buracos são espalhados por imperfeições de rede.

Figura 19.10 – Modelo de ligação eletrônica de condução elétrica em silício intrínseco: (a) antes da excitação; (b) e (c) após a excitação (os subsequentes movimentos elétrons livres e buracos em resposta a um campo elétrico externo).

### (b) Condutividade Intrínseca

Uma vez que existem dois tipos de portadores ( elétrons livres e buracos) num semicondutor intrínseco, a expressão para condução elétrica, Equação 19.8, deve ser modificada para incluir um termo que leve em conta a contribuição da corrente de buraco. Portanto nós podemos escrever

$$\mathbf{S} = n |e| \mathbf{m}_e + p |e| \mathbf{m}_h \quad (19.13)$$

onde  $p$  é o número de buracos por metro cúbico e  $\mathbf{m}_h$  é sempre menor do que  $\mathbf{m}_e$  para semicondutores. Para semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido através da lacuna (“gap”) de banda deixa para trás um buraco na banda de valência, assim

$$n = p \quad (19.14)$$

e

$$S = n |e| (m_e + m_h) = p |e| (m_e + m_h) \quad (19.15)$$

As condutividades intrínsecas à temperatura ambiente e as mobilidades de elétron e de buraco para vários materiais semicondutores estão também apresentados na Tabela a19.2.

#### PROBLEMA EXEMPLO 19.1

Para silício intrínseco, a condutibilidade elétrica à temperatura ambiente é  $4 \times 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$ ; as mobilidades do elétron e do buraco são, respectivamente, 0,14 e 0,048  $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Calcular as concentrações de elétron e de buraco à temperatura ambiente.

#### SOLUÇÃO

De vez que o material é intrínseco, concentrações de elétron e de buraco serão as mesmas e, portanto, a partir da Equação 19.15,

$$\begin{aligned} n = p &= S / [ |e| (m_e + m_h) ] \\ &= 4 \times 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1} / [(1,6 \times 10^{-19}\text{C})(0,14 + 0,048 \text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})] \\ &= 1,33 \times 10^{16} \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

### 19.11 – SEMICONDUÇÃO EXTRÍNSECA

Virtualmente todos os semicondutores comerciais são extrínsecos; isto é, o comportamento elétrico é determinado por impurezas, que, quando presentes em concentrações até mesmo diminutas, introduzem elétrons em excesso ou buracos em excesso. Por exemplo, uma concentração de impureza de 1 átomo em  $10^{12}$  é insuficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente.

#### Semicondução Extrínseca do Tipo-n

Para ilustrar como a semicondução extrínseca é realizada, considere-se de novo o semicondutor elementar de silício. Um átomo de Si tem 4 elétrons, cada um dos quais se encontra covalentemente ligado com um dos quatro átomos de Si adjacentes. Agora, suponha que uma átomo de impureza com uma valência 5 seja adicionado como uma impureza substitucional; possibilidades seriam incluir átomos a partir da coluna do Grupo VA da tabela periódica (por exemplo, P, As e Sb). Apenas quatro dos cinco elétrons de valência desses átomos impureza podem participar na ligação porque existem apenas quatro ligações possíveis com os átomos vizinhos. O elétron extra sem ligação se encontra frouxamente ligado à região ao redor do átomo impureza por uma atração eletrostática fraca, como ilustrado na Figura 19.11a. A energia de ligação desse elétron é relativamente pequena (da ordem de 0,01 eV), assim ele é facilmente removido a

partir do átomo impureza, caso em que ele se torna um elétron livre ou condutor (Figura 19.11b e 19.11c ).

Figura 19.11. Modelo de semicondução extrínseca tipo-*n* (ligação por elétron). (a) Um átomo de impureza tal como fósforo, tendo cinco elétrons, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta num elétron de ligação extra, que está ligado ao átomo impureza e orbita ao redor dele. (b) Excitação para formar elétron livre. (c) O movimento desse elétron livre em resposta a um campo elétrico.

O estado de energia de um tal elétron pode ser visto do ponto de vista do esquema do modelo de banda eletrônica. Para cada um dos frouxamente ligados elétrons, existe um único nível de energia, ou estado de energia, que está localizado dentro da lacuna (“gap”) de banda proibida justo abaixo da base da banda de condução (Figura 19.12a). A energia de ligação do elétron corresponde à energia requerida para excitar o elétron a partir de um desses estados de impureza para um estado dentro da banda de condução. Cada evento de excitação (Figura 19.12b), fornece ou doa um único elétron à banda de condução; uma impureza desse tipo é apropriadamente denominada um *doador*. De vez que cada elétron doador é excitado a partir de um nível de impureza, nenhum buraco correspondente é criado dentro da banda de valência.

À temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar grandes números de elétrons a partir de **estados doadores**; em adição, ocorrem algumas transições intrínseca de banda de valência-condução, como na Figura 19.6b, mas num grau desprezível. Assim o número de elétrons na banda de condução excede de longe o número de buracos na banda de valência (ou  $n \gg p$ ), e o primeiro termo do lado direito da Equação 19.13 domina o segundo termo; isto é,

$$s \text{ aproximadamente} = n | e | m \quad (19.16)$$

Diz-se que um material deste tipo é um semicondutor extrínseco tipo-*n*. Os elétrons são os principais *portadores de carga* . Para semicondutores do tipo-*n*, o nível de Fermi é deslocado para cima na lacuna (“gap”) de banda, para dentro da vizinhança do estado doador; sua posição exata é uma função tanto da temperatura quanto da concentração de doador.

### **Semicondução Extrínseca Tipo-*p***

Um efeito oposto é produzido pela adição de impurezas trivalentes tais como alumínio, boro e gálio do Grupo IIIA da tabela periódica ao silício ou germânio. Uma das ligações covalentes ao redor de cada um desses átomos é deficiente em um elétron; uma tal deficiência pode ser vista como um buraco que está fracamente ligado ao átomo impureza. Esse buraco pode ser liberado a partir do átomo impureza pela transferência de um elétron a partir de uma ligação adjacente como ilustrado na Figura 19.13. Em essência, o elétron e o buraco trocam posições. Um buraco em movimento pode ser considerado como estando num estado excitado e participando do processo de condução, numa maneira análoga ao do elétron doador excitado, como descrito acima.

Figura 19.13 – Modelo de semicondução extrínseca tipo-*p*. (a) Um átomo de impureza tal como



boro, tendo 3 elétrons de valência, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta numa deficiência de um elétron de valência, ou um buraco associado com o átomo de impureza. (b) O movimento desse buraco em resposta a um campo elétrico.

Excitações extrínsecas, nas quais buracos são gerados, podem também ser representadas usando o modelo de banda. Cada átomo de impureza introduz um nível de energia dentro da lacuna (“gap”) de banda, acima ainda muito perto do topo da banda de valência (Figura 19.14a). Imagina-se que um buraco é criado na banda de valência por excitação térmica de um elétron a partir da banda de valência para dentro do estado deste elétron impureza, como demonstrado na Figura 19.14b. Com uma tal transição, apenas um portador (“carrier”) 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 um *aceitador* (“acceptor”), porque que ela é capaz de aceitar um elétron a partir da banda de valência, deixando para trás um buraco. Segue-se que o nível de energia dentro da lacuna (“gap”) de banda introduzida por esse tipo de impureza é chamado um *estado aceitador*.

Figura 19.14 (a) Esquema de banda de energia para um nível de impureza aceitadora localizado dentro da lacuna (“gap”) de banda e justo acima do topo da banda de valência. (b) Excitação de um elétron no nível do aceitador, deixando para trás um buraco na banda de valência.

Para este tipo de condução extrínseca, buracos estão presentes numa concentração muito maior do que elétrons (isto é,  $p \gg n$ ), e sob essas circunstâncias um material é denominado do *tipo-p* porque partículas positivamente carregadas são principalmente responsáveis pela condução elétrica. Naturalmente, buracos são os portadores majoritários e elétrons estão presentes em concentrações minoritárias. Isso dá origem a uma predominância do segundo termo do lado direito da Equação 19.13, ou

$$s \approx p \quad (19.17)$$

Para semicondutores do tipo-p, o nível de Fermi está posicionado dentro da lacuna de banda e perto do nível do aceitador.

Semicondutores extrínsecos (tanto do tipo n quando do tipo p) são produzidos a partir de materiais que são inicialmente de extremamente alta pureza tendo teores totais de impureza da ordem de  $10^{-7}$  at%. Controladas concentrações de doadores específicos ou aceitadores específicos são então intencionalmente adicionados, usando várias técnicas. Um tal processo de formação de liga em materiais semicondutores é denominado **dopagem**.

Em semicondutores extrínsecos, grandes números de portadores de carga (tanto elétrons quando buracos, dependendo do tipo de impureza) são criados à temperatura ambiente, pela disponível energia térmica. Como uma consequência, condutibilidades elétricas relativamente altas à temperatura ambiente são obtidas em semicondutores extrínsecos. A maioria desses materiais são projetados para uso em dispositivos eletrônicos a serem operadores nas condições ambientes.

## PROBLEMA EXEMPLO 19.2

Fósforo é adicionado a silício de alta pureza para dar uma concentração de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  de

portadores de carga à temperatura ambiente.

- (a) Este material é do tipo-n ou do tipo-p?
- (b) Calcular a condutibilidade deste material à temperatura ambiente, supondo que as mobilidades do elétron e do buraco sejam iguais às do material intrínseco.

### SOLUÇÃO

- (a) Fósforo é um elemento do Grupo VA (Figura 2.6) e, portanto, agirá como um doador em silício. Assim  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  portadores de carga virtualmente serão todos elétrons. Essa concentração de elétron é maior do que aquela para o caso intrínseco ( $1,33 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , Problema Exemplo 19.1); portanto, este material é extrinsecamente do tipo—n.
- (b) Neste caso a condutibilidade pode ser determinada usando a Equação 19.16, como se segue

$$\sigma = n |e| \mu_e = (10^{23} \text{ m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,14 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 2240 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$$

## 19.12 – A VARIAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA E DA CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES COM A TEMPERATURA

A Figura 19.5 grafica o logaritmo da condutibilidade elétrica como uma função do logaritmo da temperatura absoluta para silício intrínseco e também para silício que foi dopado com 0,0013 e 0,0052 at% de boro; de novo, boro age como um aceitador no silício. Vale a pena notar nessa figura que a condutibilidade elétrica na amostra intrínseca cresce acentuadamente com a elevação da temperatura. Os números tanto de elétrons quanto de buracos cresce com a temperatura porque mais energia térmica é disponível para excitar elétrons a partir da banda de valência para a banda de condução. Assim ambos os valores de  $n$  e de  $p$  na expressão de condutibilidade intrínseca, Equação 19.15, são aumentados. As magnitudes das mobilidades de elétron e de buraco decrescem levemente com a elevação da temperatura como um resultado de mais eficientes espalhamentos de elétron e de buraco pelas vibrações térmicas. Entretanto, essas reduções em  $\mu_e$  e  $\mu_h$  de modo algum compensam o aumento em  $n$  e  $p$  e o efeito resultante de uma elevação de temperatura é produzir um aumento de condutibilidade.

Figura 19.15 – A dependência da condutibilidade elétrica em relação à temperatura (escalas log-log) para silício intrínseco e silício dopado com boro em dois níveis de dopagem. (Adaptada a partir de G.L. Pearson e J. Bardeen, Phys. Rev., 75, 865 (1949).

Matematicamente, a dependência da condutividade intrínseca  $S$  em relação à temperatura absoluta  $T$  é aproximadamente

$$\ln S \cong C - E_g / 2kT \quad (19.18)$$

onde  $C$  representa uma constante dependente da temperatura e  $E_g$  e  $k$  são lacuna (“gap”) de banda e constante de Boltzman, respectivamente. De vez que o aumento de  $n$  e  $p$  com a elevação

da temperatura é tão maior do que o decréscimo em  $n_i$  e  $p_i$ , a dependência da concentração de portador em relação à temperatura para comportamento intrínseco é virtualmente a mesma daquela da condutibilidade, ou

$$\ln n = \ln p \cong C' - E_g / 2kT \quad (19.19)$$

O parâmetro  $C'$  é uma constante que é independente da temperatura, sendo diferente de  $C$  na equação 19.18.

À luz da equação 19.19, um outro método de representar a dependência do comportamento elétrico de semicondutores em relação à temperatura é o logaritmo natural de concentrações de elétron e de buraco versus o recíproco da temperatura absoluta. A Figura 19.16 é um tal gráfico usando dados tomados da Figura 19.15; e, como pode ser notado (Figura 19.16), um segmento de linha reta resulta para o material intrínseco; um tal gráfico torna expedita a determinação da energia da lacuna (“gap”) de banda. De acordo com a Equação 19.19, a inclinação deste segmento de linha é igual a  $-E_g/2k$ , ou  $E_g$  pode ser determinado como se segue:

$$\begin{aligned} E_g &= -2k [\Delta \ln p / \Delta (1/T)] \\ &= -2k [\Delta \ln n / \Delta (1/T)] \end{aligned} \quad (19.20)$$

Isso está indicado no gráfico esquemático da Figura 19.17.

Figura 19.16 – O logaritmo da concentração de portador (elétron e buraco) como uma função do recíproco da temperatura absoluta para silício intrínseco e dois materiais de silício dopado com boro. [Adaptada a partir de G.L.Pearson e J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949)].

Figura 19.17 – Gráfico esquemático do logaritmo natural de concentração de buraco como uma função do recíproco da temperatura absoluta para um semiconductor tipo- $p$  que exhibe saturação extrínseca e comportamento intrínseco.

Uma outra importante característica do comportamento mostrado nas Figuras 19.15 e 19.16 é que em temperaturas abaixo de cerca de 800K (527°C), os materiais dopados com boro são extrínsecamente do tipo- $p$ ; isto é, virtualmente todos os buracos portadores resultam de excitações extrínsecas - transições de elétron a partir da banda valência para o nível do aceitador boro, que deixa para trás buracos na banda de valência (Figura 19.14). As energias térmicas disponíveis nas temperaturas são suficientes para promover significativos números dessas excitações, ainda insuficientes para estimular muitos elétrons a partir da banda de valência através da lacuna (“gap”) de banda. Assim condutibilidade extrínseca de longe excede aquela do material intrínseco. Por exemplo, a 400K (127°C) as condutividades para silício intrínseco e material extrínseco dopado com 0,0013at% de boro são aproximadamente  $10^{-2}$  e  $600\Omega m$ <sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 19.15). Esta comparação indica a sensibilidade da condutibilidade elétrica mesmo a extremamente baixas concentrações de alguns elementos impurezas.

Além disso, a condutividade extrínseca é também sensível à temperatura, como indicado na Figura 19.15, para ambos os materiais dopados com boro. Começando a cerca de 75K (-200°C), a condutividade primeiro cresce com a elevação da temperatura, atinge um máximo e a seguir

decrece levemente antes de se tornar intrínseca. Ou, em termos de concentração de portador (isto é, buraco), Figura 19.16,  $\ln p$  primeiro cresce linearmente com o decréscimo de  $1/T$  (ou elevação da temperatura). Grandes números de excitações extrínsecas são possíveis mesmo nessas temperaturas relativamente baixas enquanto o nível de aceitador se situa justo acima do topo da banda de valência. Com adicional elevação da temperatura ( $1/T$  decresce), a concentração de buraco eventualmente se torna independente da temperatura, Figura 19.16. Nesse ponto virtualmente todos os átomos do boro terão aceitado elétrons a partir da banda de valência, ou são ditos *saturados*; isso é apropriadamente denominada *região de saturação* (Figura 19.17). (Impurezas doadoras se tornam *exauridas* em vez de saturadas). O número de buracos nessa região é aproximadamente igual ao número de átomos de impureza dopante (isto é, boro).

O decréscimo da condutibilidade com a elevação da temperatura dentro da região de saturação para as duas curvas extrínsecas na Figura 19.15 pode ser explicado pela redução na mobilidade de buraco com a elevação da temperatura. A partir da expressão da condutibilidade extrínseca, Equação 19.17, tanto  $e$  quanto  $p$  são independentes da temperatura nessa região e a única dependência em relação à temperatura decorre da mobilidade.

Também vale a pena notar a partir das Figuras 19.15 e 19.16 que ao redor de 800K (527°C), as condutividades de ambos os dois materiais dopados com boro se tornam intrínsecas. No início do comportamento intrínseco, o número de transições da banda de valência intrínseca para banda de condução se tornam maiores do que o número de buracos que são gerados extrinsecamente.

Um par de comentários finais se relacionam à influência do conteúdo de aceitador de boro sobre o comportamento elétrico do silício. Primeiro, as condutibilidades extrínseca e de saturação e concentrações de buracos são maiores para o material com maior teor de boro (Figuras 19.15 e 19.16), um resultado não esperado, uma vez que estão presentes átomos B a partir dos quais buracos podem ser produzidos. Também, a temperatura de início intrínseco se torna elevada à medida que o teor de dopante cresce.

### PROBLEMA EXEMPLO 19.3

Sendo a condutibilidade elétrica à temperatura ambiente [25°C (298K)] do germânio intrínseco igual a  $2,2 (\Omega\text{m})^{-1}$ , estimar a sua condutibilidade a 150°C (423K).

### SOLUÇÃO

Este problema é resolvido pelo emprego da Equação 19.18. Primeiro, nós determinamos o valor da constante  $C$  usando dados de temperatura ambiente, após o que o valor de 150°C pode ser calculado. A partir da Tabela 19.2, o valor de  $E_g$  para o germânio é 0,67 eV, e, portanto,

$$\begin{aligned} C &= \ln s + E_g / 2kT \\ &= \ln (2,2) + 0,67 \text{ eV} / [(2)(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1})(298\text{K})] = 13,83 \end{aligned}$$

Agora, a 150°C (423K),

$$\ln s = C - E_g / 2kT$$

$$= 13,83 - 0,67 \text{ eV} / [(2) (8,62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1})(423\text{K})] = 4,64$$

ou

$$\sigma = 103,8 (\Omega\text{m})^{-1}$$

### 19.13 – DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

As propriedades elétricas únicas (singulares) de semicondutores permitem seu uso em dispositivos para realizar funções eletrônicas específicas. Diodos e transistores, que substituíram as válvulas eletrônicas dos tempos antigos, são dois exemplos familiares. Vantagens de dispositivos semicondutores (às vezes denominados dispositivos de estado sólido) incluem pequeno tamanho, baixo consumo de potência e nenhum tempo de aquecimento. Vastos números de circuitos extremamente pequenos, cada um consistindo de numerosos dispositivos eletrônicos, podem ser incorporados a um pequeno "chip" de silício. A invenção de dispositivos semicondutores, que deu origem à circuitos miniaturizados, é responsável pelo advento e extremamente rápido crescimento de uma família de novas indústrias nos poucos anos passados (referência a 1991).

#### A Junção Retificadora *p-n*

Um retificador é um dispositivo eletrônico que permite a corrente fluir num único sentido; por exemplo, um retificador transforma uma corrente alternada em corrente contínua. Antes do advento do retificador semicondutor de junção *p-n*, essa operação era realizada usando diodo de tubo de vácuo. A **junção retificadora *p-n*** é construída a partir de uma única peça de semicondutor que é dopada de maneira a ser do tipo-*n* num lado e do tipo-*p* do outro lado (Figura 19.18a). Se peças de materiais tipo-*n* e tipo-*p* forem juntadas entre si, resulta um retificador ordinário (pobre), de vez que a presença de uma superfície entre as duas seções torna o dispositivo muito ineficiente. Também, monocristais de materiais semicondutores devem ser usados em todos os dispositivos porque nos contornos de grão ocorrem fenômenos eletrônicos que são deletérios à operação.

Antes da aplicação de qualquer potencial através da amostra *p-n*, buracos serão os portadores dominantes no lado-*p* e elétrons serão os portadores predominantes na região-*n*, como ilustrado na Figura 19.18a. Um potencial elétrico externo pode ser estabelecido através de uma junção *p-n* com duas diferentes polaridades. Quando uma bateria é usada, o terminal positivo pode ser conectado ao lado-*p* e o terminal negativo ao lado-*n*; isso é referido como um **"bias"(viés) para a frente**. A polaridade oposta (menos para *p* e positivo para *n*) é denominada **"bias"(viés) reversa**.

Figura 19.18. Para uma junção retificadora *p-n*, representações de distribuições de elétron e de buraco para (a) nenhum potencial elétrico, (b) "bias" para a frente, e (c) "bias" reversa.

A resposta dos portadores de carga à aplicação de um potencial com “bias” para a frente é demonstrada na Figura 19.18b. Os buracos no lado-*p* e os elétrons no lado-*n* são atraídos para a junção. À medida que os elétrons e buracos se encontram mutuamente perto da junção, eles se combinam continuamente e se aniquilam mutuamente, de acordo com a equação



Assim para esse “bias”, grandes números de portadores de carga se escoam através do semicondutor, como evidenciado por uma apreciável corrente e uma baixa resistividade. As características corrente-voltagem para “bias” para a frente estão mostradas na metade do lado direito da Figura 19.19.

Figura 19.19 – As características corrente-voltagem de uma junção *p-n* tanto para “bias” para a frente quanto para “bias” reversa. O fenômeno de quebra é também mostrado.

Para “bias” reversa (Figura 19.18c), tanto buracos quanto elétrons, como portadores majoritários, são rapidamente removidos para longe da junção; essa separação de cargas positiva e negativa (ou polarização) deixa a região da junção relativamente livre de portadores de carga móveis. Recombinação não ocorrerá em nenhuma extensão apreciável, de maneira que a junção agora é altamente isoladora. A Figura 19.19 também ilustra o comportamento corrente-voltagem para “bias” reversa.

O processo de retificação em termos de voltagem de entrada e corrente de saída é demonstrado na Figura 19.20. Enquanto voltagem varia senoidalmente com o tempo (Figura 19.20a), fluxo de corrente máxima  $I_R$  para voltagem de “bias” reversa é extremamente pequena em comparação àquela para “bias” para a frente  $I_F$  (Figura 19.20b). Além disso, correspondência entre  $I_F$  e  $I_R$  e voltagem máxima imposta ( $\pm V_o$ ) é notada na Figura 19.19.

Figura 19.20. (a) Voltagem versus tempo para entrada a uma junção retificadora *p-n*. (b) Corrente versus tempo, mostrando retificação de voltagem em (a) por uma junção retificadora *p-n* tendo as características voltagem-corrente mostradas na Figura 19.19.

Em altas voltagens de “bias” reversa, às vezes da ordem de centenas de volts, grandes números de portadores de carga (elétrons e buracos) são gerados. Isto dá origem a um muito abrupto aumento na corrente, um fenômeno conhecido como *quebra* (“breakdown”), também mostrado na Figura 19.19, e discutido em mais detalhe na Seção 19.20.

## O Transistor

Transistores, que são extremamente importantes dispositivos semicondutores nos circuitos eletrônicos dos dias de hoje (referência a 1991), são capazes de dois tipos principais de funções. Primeiro, eles podem executar a mesma operação que aquela do seu precursor de tubo a vácuo, o triodo; isto é, eles podem amplificar um sinal elétrico. Em adição, eles servem como dispositivos de ligação (“switching”) em computadores para processamento e armazenamento de informações. Os dois principais tipos são o **transistor de junção** (ou bimodal) e o *transistor de efeito de campo de semicondutor de óxido metálico* (“metal-oxide-semiconductor field-effect transistor”,

abreviado como MOSFET).

### (a) Transistores de Junção

O transistor de junção é composto de duas junções  $p-n$  arranjadas traseira à traseira em configurações tanto  $n-p-n$  quanto  $p-n-p$ ; a última variedade é discutida aqui. A Figura 19.21 é uma representação esquemática de um transistor de junção  $p-n-p$  junto com o circuito a que ele atende. Uma região *base* do tipo- $n$  muito fina está sanduichada entre regiões de *emissor* tipo- $p$  e de *coletor*. O circuito que inclui a junção base do emissor (junção 1) está com “bias” para a frente, enquanto uma voltagem de “bias” reversa é aplicada através da junção base-coletor (junção 2).

Figura 19.21. Diagrama esquemático de um transistor de junção  $p-n-p$  e seu circuito associado, incluindo as características de voltagem de entrada e de saída-tempo mostrando ampliação de voltagem. (Adaptada a partir de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

A Figura 19.22 ilustra a mecânica de operação em termos do movimento de portadores de carga. Uma vez que o emissor é do tipo- $p$  e junção 1 é com “bias” para a frente, grandes números de buracos entram a região da base. Esses buracos injetados são portadores minoritários na base tipo- $n$ , e alguns combinarão com a maioria os elétrons majoritários. Entretanto, se a base for extremamente estreita e os materiais semicondutores tiverem sido apropriadamente preparados, a maioria desses buracos terão sido varridos através da base sem recombinação, e depois através da junção 2 para dentro do coletor do tipo- $p$ . Os buracos agora se tornam uma parte do circuito emissor-coletor. Um pequeno aumento em voltagem dentro do circuito emissor-base produz um grande aumento em corrente através da junção 2. Este grande aumento na corrente do coletor é também refletido por um grande aumento na voltagem através do resistor carga, que é também mostrado no circuito (Figura 19.21). Assim um sinal de voltagem que passa através de um transistor de junção experimenta amplificação; este efeito é também ilustrado na Figura 19.21 pelos dois gráficos de voltagem-tempo.

Figura 19.22. Para um transistor de junção (tipo  $p-n-p$ ), a distribuição e sentidos de movimento de elétron e buraco (a) quando nenhum potencial é aplicado e (b) com apropriada “bias” para amplificação de voltagem.

Raciocínio similar se aplica à operação de um transistor  $n-p-n$ , exceto que elétrons em lugar de buracos são injetados através da base e para dentro do coletor.

### (b) O MOSFET

Uma variedade de MOSFET consiste de duas pequenas ilhas de semicondutor do tipo- $p$  que são criados dentro de um substrato de silício do tipo- $n$ , como mostrado em seção reta na Figura 19.23; as ilhas são juntadas por um estreito canal tipo- $p$ . Apropriadas conexões metálicas

(fonte e drenagem) são feitas para essas duas ilhas; uma camada isoladora de dióxido de silício é formada pela oxidação superficial do silício. Um conector final (porta ou “gate”) é então amoldada sobre a superfície dessa camada isolante.

Figura 19. 23. Vista esquemática da seção-reta de um transistor MOSFET.

A operação de um MOSFET se difere daquela de um transistor de junção pelo fato de que um único tipo de portador de carga (elétron ou buraco) é ativo. A condutibilidade do canal é variada pela presença de um campo elétrico imposto sobre a porta (“gate”). Por exemplo, imposição de um campo positivo sobre a porta irá dirigir portadores de carga (neste caso buracos) para fora do canal, dessa maneira reduzindo a condutibilidade elétrica. Assim pequena alteração no campo na porta produzirá uma relativamente grande variação em corrente entre a fonte e o dreno. Num certo sentido, então, a operação de um MOSFET é muito similar àquela descrita para o transistor de junção. A diferença principal é que a corrente da porta é excessivamente pequena em comparação à corrente da base de um transistor de junção. Os MOSFET são, portanto, usados onde as fontes de sinal a serem amplificadas não podem suportar uma corrente apreciável.

### **(c) Semicondutores em Computadores**

Em adição à sua capacidade de ampliar um sinal elétrico imposto, transistores e diodos podem também agir como dispositivos de ligação (“switching”), uma característica utilizada para operações aritméticas e lógicas, e também para armazenamento de informação em computadores. Membros e funções de computador são expressos em termos de código binário (isto é, números escritos para a base 2). Dentro desta armação, números são representados por uma série de dois estados (algumas vezes designados 0 e 1). Agora, transistores e diodos dentro de um circuito digital opera como ligações (“switches”) que também têm dois estados – ligado e desligado, ou conduzindo e não-conduzindo; “desligado”( “off” ) corresponde a um estado de número binário, e “ligado”( “on” ) ao outro. Assim um número único pode ser representado por uma coleção de elementos de circuito contendo transistores que são apropriadamente ligados.

### **Circuito Microeletrônico**

Durante os poucos anos passados (referência a 1991), o advento do circuito microeletrônico, onde milhares de componentes eletrônicos e circuitos são incorporados num espaço muito pequeno, tem revolucionado o campo da eletrônica. Essa revolução foi precipitada, em parte, pela tecnologia aeroespacial, que necessitou computadores e dispositivos eletrônicos que fossem pequenos e requerissem baixa potência. Como um resultado de refinamento em processamento e técnicas de fabricação, tem havido uma assombrosa depreciação no custo de circuito integrado. Consequentemente, no tempo desta escrita (referência a 1991), computadores pessoais são disponíveis (acessíveis) para um grande segmento da população dos Estados Unidos da América. Também, o uso de circuitos integrados tem se infundido (tornado parte) de muitas outras facetas de nossas vidas – calculadoras, comunicações, relógios, produção e controle industriais e todas as fases da indústria eletrônica.

Circuitos microeletrônicos baratos são produzidos em massa usando algumas técnicas de



produção muito engenhosas. O processo começa com o crescimento de relativamente grandes monocristais cilíndricos de silício de alta pureza a partir da qual finos folhados (“wafers”) circulares são cortados. Muitos circuitos microeletrônicos ou integrados, às vezes chamados “chips”, são preparados sobre um único folhado (“wafer”). Um “chip” é retangular, tipicamente da ordem de 0,25 polegada (6 mm) num lado e contém milhares de elementos de circuito: diodos, transistores, resistores e capacitores. Um tal “chip” de microprocessador é mostrado em sua íntegra na Figura 19.24a; mais de 400 condutores elétricos são usados para conectar este “chip” a uma placa de circuito impresso. A Figura 19.24b, uma fotografia ampliada de uma porção de um outro “chip” de microprocessador, revela a intrincada constituição de um tal circuito integrado. Neste tempo (referência a 1991), “chips” de 2000000 de componentes estão sendo produzidos, e mesmo maiores capacidades de memória sem dúvida serão desenvolvidos no futuro.

Figura 19.24. (a) Fotografia de um “chip” de microprocessador que está montado sobre um portador de “chip”. Aproximadamente 3,5x. (b) Fotografia mostrando a seção de um outro “chip” de microprocessador de 32-bit. Regiões escuras e cinzas são silício dopado por camada de difusão. As regiões brancas pontilhadas são uma camada de cobertura alumínio metálico que serve como enrolamento para esses dispositivos. Aproximadamente 1250x. (Ambas as fotografias são cortesia da Hewlett-Packard).

Circuitos microeletrônicos consistem de muitas camadas que ficam dentro ou de um folhado de silício ou empilhado em cima do mesmo num modo precisamente detalhado. Usando técnicas de fotolitografia, para cada camada, elementos muito pequenos são mascarados (encobertos) de acordo com um modelo microscópico. Elementos de circuito são construídos pela introdução seletiva (por difusão ou implantação iônica) para dentro de regiões não mascaradas para criar áreas localizadas tipo-*n*, tipo-*p*, de alta resistividade, ou condutoras. Esse procedimento é repetido camada a camada até que o circuito integrado total tenha sido fabricado, como ilustrado no MOSFET esquemático (Figura 19.23). Vários elementos de um circuito integrado estão mostrados na micrografia eletrônica de varredura da página 606 (do Callister, edição de 1991).

## **CONDUÇÃO ELÉTRICA EM CERÂMICAS IÔNICAS E EM POLÍMEROS**

Muitos polímeros e cerâmicas iônicas são materiais isoladores à temperatura ambiente e, portanto, estruturas de banda de energia de elétrons similares às aquelas representadas na Figura 19.4c: uma banda de valência preenchida é separada de uma banda de condução vazia por uma relativamente grande lacuna (“gap”), usualmente maior do que 2 eV. Assim, em temperaturas normais, apenas uns poucos elétrons pode ser excitados através da lacuna (“gap”) de banda pela disponível energia térmica, que responde pelos muito pequenos valores de condutibilidade; Tabela 19.3 fornece a condutibilidade elétrica à temperatura ambiente de vários desses materiais. Naturalmente, muitos materiais são utilizados com base na sua capacidade de isolamento e assim uma alta resistividade elétrica é desejável. Com a elevação da temperatura os materiais isoladores experimentam um aumento em condutibilidade elétrica, que pode finalmente ser maior do que aquela de semicondutores.

Tabela 19.3 – Condutibilidades Elétricas Típicas à Temperatura Ambiente para 11 Materiais

Não-metálicos.

## 19.14 – CONDUÇÃO EM MATERIAIS IÔNICOS

Tantos cátions quanto ânions em materiais iônicos possuem uma carga elétrica  $e$ , como uma consequência, são capazes de migração ou difusão quando um campo elétrico estiver presente. Assim uma corrente elétrica resultará a partir do movimento líquido desses íons carregados, que estarão presentes em adição àquela devida ao movimento de qualquer elétron. Naturalmente, migrações de ânion e cátion serão em sentidos opostos. A condutividade total de um material iônico  $S_{total}$  é assim igual à soma das contribuições tanto eletrônica quanto iônica, como se segue:

$$S_{total} = S_{eletrônica} + S_{iônica} \quad (19.22)$$

Qualquer uma das duas contribuições podem predominar dependendo do material, da sua pureza e, naturalmente, da temperatura.

Uma mobilidade  $m$  pode ser associada a cada espécie iônica como se segue:

$$m = n_i e D_i / kT \quad (19.23)$$

onde  $n_i$  e  $D_i$  representam, respectivamente, a valência e o coeficiente de difusão de um particular íon;  $e$ ,  $k$  e  $T$  denotam os mesmos parâmetros como explicados anteriormente neste Capítulo. Assim a contribuição iônica à condutibilidade total cresce com a elevação da temperatura, tal como acontece com a componente eletrônica. Entretanto, a despeito das duas contribuições de condutibilidade, a maioria dos materiais iônicos permanecem isolantes mesmo em temperaturas elevadas.

## 19.15 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE POLÍMEROS

A maioria dos materiais poliméricos são maus condutores de eletricidade (Tabela 19.3) por causa da não disponibilidade de grandes números de elétrons livres para participar do processo de condução. O mecanismo de condução elétrica desses materiais não é bem entendido, mas tem-se sentido que a condução em polímeros de alta pureza é eletrônica.

### Condução em Polímeros

Dentro dos vários anos passados, tem sido sintetizados materiais poliméricos que possuem condutibilidades elétricas no mesmo nível que os condutores metálicos; eles são apropriadamente denominados *polímeros condutores*. Condutividades tão altas quanto  $1,5 \times 10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$  têm sido encontradas nesses materiais; numa base volumétrica, esse valor corresponde a um quarto da condutibilidade elétrica do cobre, ou duas vezes a sua condutibilidade elétrica na base em peso.

Esse fenômeno é observado numa dúzia de polímeros, incluindo poliacetileno,

poliparafenileno, “ polypyrrole” e polianilina que tenha sido dopada com apropriadas impurezas. Tal como é o caso com semicondutores, esses polímeros podem ser fabricados no tipo-*n* (isto é, elétron livre dominante) ou no tipo-*p* (isto é, buraco dominante), dependendo do dopante. Entretanto, ao contrário dos semicondutores, os átomos ou moléculas do dopante não substituem qualquer átomo do polímero.

Polímeros de alta pureza têm estruturas de banda de elétrons características de isoladores elétricos (Figura 19.4c). O mecanismo pelo qual grandes números de elétrons livres e buracos são gerados nesses polímeros condutores é complexo e não bem entendido. Em termos bem simples, parece que os átomos do dopante conduzem à formação de novas bandas de energia que se superpõem às bandas de valência e de condução do polímero intrínseco, dando origem a uma parcialmente preenchida banda de condução ou banda de valência, e a produção à temperatura ambiente de uma alta concentração de elétrons livres ou buracos. A orientação de cadeias de polímeros, quer mecânicamente (Seção 16.3) quer magneticamente, durante a síntese resulta num material altamente anisotrópico tendo uma condutibilidade máxima ao longo da direção de orientação.

Esses polímeros condutores têm o potencial para ser usado numa família de aplicações na medida que eles têm baixas densidades, são altamente flexíveis e são facilmente produzidas. Baterias recarregáveis estão sendo correntemente (referência a 1991) produzidas empregando eletrodos de polímero; em muitos aspectos essas são superiores às baterias feitas com suas contrapartes metálicas. Outras possíveis aplicações incluem enrolamento em componentes aeronavais e aeroespaciais, revestimentos “antistáticos” para tecidos, materiais para peneiramento eletromagnético e dispositivos eletrônicos (por exemplo, transistores e diodos).

## COMPORTAMENTO DIELÉTRICO

Um material **dielétrico** é um que é eletricamente isolante (não metálico) e exibe ou pode ser levado a exibir uma estrutura de dipolo elétrico; isto é, existe uma separação de entidades eletricamente carregadas positivas e negativas num nível molecular ou atômico. Esse conceito de um dipolo elétrico foi introduzido na Seção 2.7. Como um resultado de interações de dipolo com o campo elétrico, materiais dielétricos são utilizados em capacitores.

### 19.16 – CAPACITÂNCIA

Quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor, uma placa se torna positivamente carregada, a outra negativamente carregada, com o correspondente campo elétrico dirigido a partir da placa positiva para a placa negativa. A **capacitância**  $C$  está relacionada à quantidade de carga armazenada  $Q$  em ambos os lados da placa por

$$C = Q/V \quad (19.24)$$

Onde  $V$  é a voltagem aplicada através do capacitor. As unidades de capacitância são coulombs por volt, ou farads (F).

Agora, considere um capacitor de placa paralela com um vácuo na região entre as placas (Figura 19.25a). A capacitância pode ser calculada a partir da correlação

$$C = \epsilon_o (A / l) \quad (19.25)$$

onde  $A$  representa a área das placas e  $l$  é a distância entre elas. O parâmetro  $\epsilon_o$ , chamado permissividade de um vácuo, é uma constante universal tendo o valor de  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m.

Figura 19.25. Um capacitor de placa paralela (a) quando um vácuo está presente e (b) quando um material dielétrico está presente. (Fonte: K.M. Ralls, T.H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright (c) 1976 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Se um material dielétrico é inserido na região dentro das placas (Figura 19.25b), então

$$C = \epsilon (A / l) \quad (19.26)$$

Onde  $\epsilon$  é a permissividade deste meio dielétrico, que será maior em ordem de grandeza do que  $\epsilon_o$ . A permissividade relativa  $\epsilon_r$ , às vezes chamada **a constante dielétrica**, é igual à razão

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_o \quad (19.27)$$

que é maior do que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de carga por inserção do meio dielétrico entre as placas. A constante dielétrica é uma propriedade material que é da mais alta consideração para o projeto de capacitor. Os valores de  $\epsilon_r$  de um número de materiais dielétricos estão contidos na Tabela 19.4.

Tabela 19.4 Constantes Dielétricas e Resistências Dielétricas para Alguns Materiais Dielétricos.

## 19.17 – VETORES DE CAMPO E POLARIZAÇÃO

Talvez a melhor abordagem para uma explicação do fenômeno da capacitância é aquela com a ajuda de vetores campo. Para começar, para cada dipolo elétrico, existe uma separação entre uma carga positiva e uma carga negativa como demonstrado na Figura 19.26. Um momento de dipolo elétrico  $p$  está associado com cada dipolo da seguinte maneira:

$$p = q d \quad (19.28)$$

onde  $q$  é a magnitude de cada carga do dipolo e  $d$  é a distância de separação entre elas. Na realidade, um momento de dipolo é um vetor que está direcionado a partir da carga negativa para a carga positiva, como indicado na Figura 19.26. Na presença de um campo elétrico  $\mathbf{x}$ , que é também um quantidade vetorial, uma força (ou torque) desempenhará o papel orientar um dipolo elétrico na direção do campo aplicado; este fenômeno está ilustrado na Figura 19.27. O processo de alinhamento de dipolo é denominado **polarização**.

Figura 19.26. Representação esquemática de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas (de magnitude  $q$ ) separadas pela distância  $d$ ; o associado vetor polarização  $p$  é também mostrado.

Figura 19.27. (a) Forças (torque) impostas agindo sobre um dipolo por um campo elétrico. (b) Alinhamento final do dipolo com o campo.

De novo, retornando ao capacitor, a densidade de carga superficial  $D$ , ou quantidade de carga por unidade de área de placada capacitadora ( $C/m^2$ ), é proporcional ao campo elétrico. Quando um vácuo está presente, então

$$D_o = \epsilon_o \mathbf{x} \quad (19.29)$$

a constante de proporcionalidade sendo  $\epsilon_o$ . Além disso, existe uma expressão análoga para o caso dielétrico, isto é,

$$D = \epsilon \mathbf{x} \quad (19.30)$$

Às vezes,  $D$  é também denominado **o deslocamento dielétrico**.

O aumento da capacitância, ou constante dielétrica, pode ser explicado usando um modelo simplificado de polarização dentro de um material dielétrico. Considere-se o capacitor da Figura 19.28a, a situação em vácuo, onde uma carga de  $+Q_o$  é estocada na placa de cima e  $-Q_o$  é estocada na placa inferior. Quando um dielétrico é introduzido e um campo elétrico é aplicado, o sólido todo dentro das placas se torna polarizado (Figura 19.28c). Como um resultado dessa polarização, existe um resultante acúmulo de carga negativa de magnitude  $-Q'$  na superfície dielétrica perto da placa carregada positivamente e, numa maneira similar, um excesso de carga  $+Q'$  na superfície adjacente da placa negativa. Para a região de dielétrico afastada dessas superfícies, efeitos de polarização não são importantes. Assim se cada placa e sua adjacente superfície dielétrica forem consideradas como sendo uma única entidade, pode-se pensar que a carga induzida a partir do dielétrico ( $+Q'$  ou  $-Q'$ ) está anulando alguma carga que originalmente existia na placa em vácuo ( $-Q_o$  ou  $+Q_o$ ). A voltagem imposta através das placas é mantida no valor de vácuo pelo aumento da carga na placa negativa (inferior) numa quantidade  $-Q'$  e na placa superior de uma quantidade  $+Q'$ . Os elétrons são forçados a se escoarem a partir da placa positiva para a placa negativa pela fonte externa de voltagem de tal maneira que a apropriada voltagem é reestabelecida. E assim a carga em cada placa é agora  $Q_o + Q'$ , tendo sido aumentada de uma quantidade  $Q'$ .

Figura 19.28 – Representações esquemáticas (a) da carga estocada nas placas do capacitor para um vácuo, (b) do arranjo de dipolos num dielétrico não polarizado, e (c) a aumentada capacidade de estocagem de carga resultante da polarização de um material dielétrico. (Adaptada a partir de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

Na presença de um dielétrico, a densidade de carga superficial nas placas de um capacitor pode também ser representada por

$$D = \epsilon_o \mathbf{x} + P \quad (19.31)$$

onde  $P$  é a *polarização*, ou o aumento na densidade de carga acima daquela de um vácuo por causa da presença do dielétrico, ou a partir da Figura 19.28c,  $P = Q'/A$ , onde  $A$  é a área de cada

placa. As unidades de  $P$  são as mesmas de  $D$  (C/m<sup>2</sup>).

A polarização  $P$  pode ser pensada 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 dos muitos dipolos atômicos ou moleculares com o campo externamente aplicado  $\mathbf{x}$ . Para muitos materiais dielétricos,  $P$  é proporcional a  $\mathbf{x}$  através da correlação

$$P = \epsilon_o (\epsilon_r - 1)\mathbf{x} \quad (19.32)$$

caso em que  $\epsilon_r$  é independente da magnitude do campo elétrico.

A Tabela 19.5 lista os vários parâmetros dielétricos junto com suas unidades.

Tabela 19.5 – Unidades Principais e Derivadas para os Vários Parâmetros Elétricos e Vetores de Campo.

#### EXEMPLO 19.4

Considere um capacitor de placas paralelas tendo uma área de 1 in<sup>2</sup> (6,45 x 10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>) e uma separação entre placas de 0,08 in (2 x 10<sup>-3</sup>m) através do qual um potencial de 10V é aplicado. Se um material tendo uma constante dielétrica de 6,0 for posicionado dentro da região entre as placas, calcular

- (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 19.26; entretanto, a permissividade  $\epsilon$  do meio dielétrico deve ser primeiro determinada a partir da Equação 19.27 como se segue:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_o = (6,0)(8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}) = 5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m}$$

Assim a capacitância é

$$C = \epsilon (A/l) = (5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m}) (6,45 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / 2 \times 10^{-3} \text{ m}) = 1,71 \times 10^{-11} \text{ F}$$

(b) Uma vez que a capacitância foi determinada, a carga armazenada pode ser calculada usando a Equação 19.24, 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 19.30, que fornece

$$D = \epsilon \mathbf{x} = \epsilon (V/l) = (5,31 \times 10^{-11} \text{ F/m})(10 \text{ V}) / [2 \times 10^{-3} \text{ m}] = 2,66 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$$

(d) Usando a Equação 19.31, a polarização pode ser determinada como se segue:

$$P = D - \epsilon_0 \mathbf{E} = D - \epsilon_0 (V/l)$$

$$= 2,66 \times 10^{-7} \text{ C/m} - [(8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(10 \text{ V})] / (2 \times 10^{-3} \text{ m}) = 2,22 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$$

## 19.18 – TIPOS DE POLARIZAÇÃO

De novo, polarização é o alinhamento de momentos de dipolo atômico ou molecular permanentes ou induzidos com um campo elétrico externamente aplicado. Existem três tipos ou fontes de polarização: eletrônica, iônica e de orientação. Materiais dielétricos ordinariamente exibem pelo menos um desses tipos de polarização dependendo do material e também da maneira de aplicação do campo externo.

### (a) Polarização Eletrônica

A **polarização eletrônica** pode ser induzida num grau ou noutro em todos os átomos. Ela resulta de um deslocamento do centro da nuvem eletrônica negativamente carregada em relação ao núcleo da carga positiva de um átomo pelo campo elétrico (Figura 19.29a). Este tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos e, naturalmente, existem somente enquanto um campo elétrico estiver presente.

Figura 19.29. (a) Polarização eletrônica resulta da distorção da nuvem eletrônica do átomo pelo campo aplicado. (b) Polarização iônica que resulta do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (c) Resposta de dipolos elétricos permanentes (setas) a um campo elétrico aplicado, produzindo polarização de orientação. (Fonte: O.H. Wyatt e D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*. Cambridge University Press, 1974).

### (b) Polarização Iônica

A **polarização iônica** ocorre apenas em materiais que são iônicos. Um campo aplicado age para deslocar cátions num sentido e ânions noutro sentido, o que dá origem a um resultante momento de dipolo. Este fenômeno é ilustrado na Figura 19.29b. A magnitude do momento de dipolo para cada par iônico  $p_i$  é igual ao produto do deslocamento relativo  $d_i$  e a carga de cada íon, ou

$$p_i = q d_i \quad (19.33)$$

### (c) Polarização de Orientação

O terceiro tipo, a **polarização de orientação**, é encontrada apenas em substâncias que possuem momentos de dipolo permanentes. A polarização resulta da rotação dos momentos

permanentes para se posicionar na direção do campo aplicado, como representado na Figura 19.29c. Essa tendência ao alinhamento é contrabalançada pelas vibrações térmicas dos átomos, de maneira que a polarização decresce com o aumento da temperatura.

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

$$P = P_e + P_i + P_o \quad (19.34)$$

É possível que uma ou mais dessas contribuições à polarização total esteja(m) ausente(s) ou seja(m) desprezível(is) em magnitude relativa comparada às outras. Por exemplo, polarização iônica não existirá em materiais covalentemente ligados nos quais nenhum íon está presente.

### 19.19 – DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM RELAÇÃO À FREQUÊNCIA

Em muitas situações práticas a corrente é alternada (ca ou “ac”); isto é, uma voltagem ou campo elétrico aplicado muda de sentido com o tempo, como indicado na Figura 19.20a. Agora, consideremos um material dielétrico que está submetido à polarização por um campo elétrico “ac”. Com cada reversão de sentido, os dipolos tentam reorientar-se com o campo, como ilustrado na Figura 19.30, um processo que requer algum tempo finito. Para cada tipo de polarização, existe algum tempo mínimo de reorientação, que depende da facilidade com que os particulares dipolos são capazes de realinhamento. Uma **frequência de relaxação** é tomada como o recíproco desse tempo mínimo de reorientação.

Figura 19.30 – Orientações de dipolo para (a) uma polaridade de um campo elétrico alternado e (b) para a polaridade reversa do mesmo campo elétrico alternado. (Adaptada a partir de Richard A. Flinn, Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, Terceira Edição. Copyright (c) 1986 por Houghton Mifflin Company. Usada com permissão).

Um dipolo não consegue manter deslocamento do sentido de orientação quando a frequência do campo elétrico excede sua frequência de relaxação e, portanto, não fará contribuição à constante dielétrica. A dependência de  $\epsilon_r$  em relação à frequência do campo está representada esquematicamente na Figura 19.31 para um meio dielétrico que exhibe todos os três tipos de polarização; note-se que o eixo de frequência está em escala logarítmica. Como indicado na Figura 19.31, quando um mecanismo de polarização para de funcionar, existe uma abrupta queda na constante dielétrica; doutro modo,  $\epsilon_r$  é virtualmente independente da frequência. A Tabela 19.4 fornece valores da constante dielétrica em 60 Hz e em 1 MHz; esses fornecem uma indicação dessa dependência da constante dielétrica em relação à frequência na extremidade inferior do espectro de frequência.

Figura 19.31 – Variação da constante dielétrica com a frequência de um campo elétrico alternado. Contribuições das polarizações eletrônica, iônica e de orientação à constante dielétrica estão indicadas.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico que é submetido a um campo



elétrico alternado é denominada *perda dielétrica*. Essa perda pode ser importante em frequências de campo na vizinhança da frequência de relaxação para cada um dos tipos de dipolo operativo para um material específico. Uma baixa perda dielétrica é desejada na frequência de utilização.

## 19.20 – RESISTÊNCIA DIELÉTRICA

Quando campos elétricos muito altos são aplicados através de materiais dielétricos, elétrons em grandes números podem ser excitados até energias que caiam dentro da banda de condução. Como um resultado, a corrente através do dielétrico pelo movimento desses elétrons cresce acentuadamente; às vezes fusão localizada, queima localizada, ou vaporização localizada produzem degradação irreversível e talvez mesmo a falha do material. Esse fenômeno é conhecido como a quebra dielétrica. A **resistência dielétrica**, às vezes denominada resistência à quebra dielétrica, representa a magnitude de um campo elétrico necessário para produzir a quebra. A Tabela 19.4 apresentou resistências dielétricas para vários materiais.

## 19.21 – MATERIAIS DIELÉTRICOS

Um número de cerâmicas e polímeros são utilizados como isoladores e/ou capacitores. Muitas das cerâmicas, incluindo vidros, porcelana, esteatita e mica, têm constantes dielétricas dentro da faixa de 6 a 10 (Tabela 19.4). Esses materiais também exibem um alto grau de estabilidade dimensional e resistência mecânica. Aplicações típicas incluem linhas de potência elétrica (linhas de transmissão de energia elétrica) e isolamento elétrico, bases de conectores elétricos e receptáculos de lâmpadas. As cerâmicas de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e cerâmicas de titanato, tais como titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), podem ser produzidos tendo extremamente altas constantes dielétricas, que os tornam especialmente úteis para algumas aplicações de capacitores.

A magnitude da constante dielétrica para a maioria dos polímeros é menor do que para cerâmicas, de vez que esta última exibe maiores momentos de dipolo; valores de  $\epsilon_r$  para polímeros geralmente ficam entre 2 e 5. Esses materiais são comumente utilizados para isolamento de fios, cabos, motores, geradores, etc., e, em adição, para alguns capacitores.

## OUTRAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE MATERIAIS

Duas outras características elétricas relativamente importantes ou novas que são encontradas em alguns materiais merecem uma breve menção, quais sejam, ferroeletricidade e piezoeletricidade.

## 19.22 – FERROELETRICIDADE

O grupo de materiais dielétricos denominado **ferroelétricos** exibem polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico. Eles são análogos dielétricos dos materiais ferromagnéticos, que pode exibir comportamento magnético permanente. Devem existir

em materiais ferroelétricos dipolos elétricos permanentes, a origem dos quais é explicada para o titanato de bário, um dos ferroelétricos mais comuns. A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento de íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  dentro da célula unitária, como representado na Figura 19.32. Os íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos cantos (vértices) da célula unitária, que é de simetria tetragonal (um cubo que foi ligeiramente alongado numa direção). O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos de íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  a partir das suas posições simétricas como mostrado na vista lateral da célula unitária. Os íons  $\text{O}^{2-}$  estão localizados próximos dos centros (mas ligeiramente abaixo deles) de cada uma das 6 faces, enquanto que o íon  $\text{Ti}^{4+}$  está deslocado para cima a partir do centro da célula unitária. Assim, um momento de dipolo iônico permanente está associado com cada célula unitária. Entretanto, quando o titanato de bário é aquecido acima do sua *temperatura Curie ferroelétrica* [ $120^\circ\text{C}(250^\circ\text{F})$ ], a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições simétricas dentro da célula unitária cúbica; o material agora tem a estrutura cristalina da perovskita (Seção 13.2) e o comportamento ferroelétrico cessa.

Figura 19.32 – Uma célula unitária de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) (a) numa projeção isométrica, e (b) olhando numa face, que mostra os deslocamentos dos íons de  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  em relação ao centro da face.

Polarização espontânea desse grupo de materiais resulta como uma consequência das interações entre dipolos permanentes adjacentes pelo que eles se alinham mutuamente, todos num mesmo sentido. Por exemplo, com titanato de bário, os deslocamentos relativos de íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  estão no mesmo sentido para todas as células unitárias dentro de alguma região volumétrica da amostra. Outros materiais exibem ferroeletricidade; esses incluem sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), dihidrogeno fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), e o titanato-zirconato de chumbo ( $\text{Pb}[\text{ZrO}_3, \text{TiO}_3]$ ). Ferroelétricos têm extremamente altas constantes dielétricas em relativamente baixas frequências de campo aplicado; por exemplo, à temperatura ambiente,  $\epsilon_r$  para o titanato de bário pode ser tão alto quanto 5000. Consequentemente, capacitores feitos desses materiais pode ser significativamente menores do que capacitores feitos de outros materiais dielétricos.

### 19.23 – PIESOELETRICIDADE

Uma propriedade incomum exibida por uns poucos materiais cerâmicos é a piezoeletricidade, ou, literalmente, “eletricidade sob pressão”; polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de uma amostra pela aplicação de forças externas. Reversão do sinal de uma força externa (isto é, passando de tração para compressão) reverte o sentido do campo. O efeito piezoeletrico está demonstrado na Figura 19.33.

Figura 19.33 (a) Dipolos dentro de um material piezoeletrico. (b) Uma voltagem é gerada quando um material é submetido a uma tensão de compressão. (Adaptada a partir de L.H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 6a.Edição, Copyright (c) 1989 Addison-Wesley Publishing Co. Reimpressa por permissão de Addison-Wesley Publishing Co.,Inc., Reading,MA).

Materiais **piezoelétricos** são utilizados em transdutores, dispositivos que convertem energia elétrica em deformação mecânica, ou vice versa. Aplicações familiares que empregam piezoelétricos incluem tomadas fonográficas, microfones, geradores ultrassônicos, extensômetros (“strain gages”) e detetores de sonar. Num cartucho fonográfico, quando o estilete (“agulha”) percorre a trilha de um disco, uma variação da pressão é imposta num material piezoelétrico localizado no cartucho, que é então transformado num sinal elétrico e amplificado antes de ir para o falador (“speaker”).

Materiais piezoelétricos incluem titanato de bário e chumbo, zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ), dihidrogeno-fosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e quartzo. Essa propriedade é característica de materiais tendo estruturas cristalinas complexas com baixo grau de simetria. O comportamento piezoelétrico de uma amostra policristalina pode ser melhorado por aquecimento acima da sua temperatura Curie e a seguir resfriamento à temperatura ambiente num forte campo elétrico.

## SUMÁRIO

A facilidade com a qual um material é capaz de transmitir corrente elétrica é expressa em termos de condutibilidade elétrica ou a sua recíproca, resistividade. Com base na sua condutibilidade, um material sólido pode ser classificado como um metal, um semicondutor ou como um isolante.

Para muitos materiais, uma corrente elétrica resulta do movimento de elétrons livres, que são acelerados em resposta a um campo elétrico aplicado. O número desses elétrons livres depende da estrutura de banda de energia do material. Uma banda de elétron é justo uma série de estados eletrônicos que estão estreitamente espaçados em relação à energia e uma tal banda existe para cada subcamada eletrônica num átomo isolado. Por “estrutura de banda de energia de elétron” entende-se a maneira na qual as bandas mais externas são arranjadas entre si e a seguir preenchidas com elétrons. Um tipo distintivo de estrutura de banda existe para metais, para semicondutores e para isolantes. Um elétron se torna livre através da excitação a partir de um estado preenchido numa banda para um estado vazio disponível acima do nível de Fermi. Energias relativamente pequenas são requeridas para excitações de elétrons em metais, dando origem a um grande número de elétrons livres. Maiores energias são requeridas para excitações em semicondutores e isoladores, o que explica as suas menores concentrações de elétrons livres e menores valores de condutibilidade.

Elétrons livres sendo postos em ação por um campo elétrico são espalhados por imperfeições na rede cristalina. A magnitude da mobilidade eletrônica é indicativa da frequência desses eventos espalhadores. Em muitos materiais, a condutibilidade elétrica é proporcional ao produto da concentração eletrônica pela mobilidade eletrônica. J

Para materiais metálicos, resistividade elétrica cresce com o aumento da temperatura, do teor de impurezas e com a deformação plástica. A contribuição de cada componente para a resistividade total é aditiva.

Semicondutores podem ser tanto elementos (Si e Ge) quanto compostos covalentemente ligados. Com esses materiais, em adição a elétrons livres, buracos (elétrons ausentes na banda de valência) podem também participar no processo de condução. Com base no comportamento elétrico, semicondutores são classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Para comportamento intrínseco, as propriedades elétricas são inerentes ao material puro e concentrações de elétron e de

buraco são iguais; o comportamento elétrico é ditado por impurezas para semicondutores extrínsecos. Semicondutores extrínsecos pode ser tanto do tipo- $n$  quanto do tipo- $p$  dependendo dos portadores de carga predominantes serem elétrons ou buracos, respectivamente. Impurezas de doador introduzem excesso de elétrons; impurezas de aceitador, excesso de buracos.

A condutibilidade elétrica de materiais semicondutores é particularmente sensível ao tipo e teor de impureza, bem como à temperatura. A adição mesmo de diminutas concentrações de algumas impurezas acentua drasticamente a condutibilidade. Além disso, com a elevação da temperatura, a condutibilidade intrínseca experimenta um crescimento exponencial. Condutibilidade extrínseca pode também crescer com a elevação da temperatura.

Um grande número de dispositivos semicondutores empregam as características singulares desses materiais para executar (realizar) funções eletrônicas específicas. Incluídos estão a junção retificadora  $p-n$  e os transistores de junção e de MOSFET. Transistores são usados para amplificação de sinais elétricos, bem como para dispositivos de conexão (“switching”) em circuitos de computadores.

Materiais dielétricos são eletricamente isoladores, ainda susceptíveis à polarização na presença de um campo elétrico. Esse fenômeno de polarização responde pela capacidade dos dielétricos de aumentar a capacidade de carga armazenada de capacitores, a eficiência do qual é expressa em termos de uma constante dielétrica. A polarização resulta da indução pelo campo elétrico, ou da reorientação com o campo elétrico, de dipolos atômicos ou moleculares; diz-se que existe um dipolo quando existe uma separação espacial de entidades carregadas positivamente e negativamente. Possíveis tipos de polarização incluem polarizações eletrônica, iônica e de reorientação; nem todos os tipos precisam estar presentes num particular dielétrico. Para campos elétricos alternados, se um tipo específico de polarização contribui para a polarização total e para a constante dielétrica depende da frequência; cada mecanismo de polarização para funcionar quando a frequência do campo aplicado excede à sua frequência de relaxamento.

Este capítulo concluiu breves discussões de dois outros fenômenos elétricos. Materiais ferroelétricos são aqueles que podem exibir polarização espontânea, isto é, na ausência de um campo elétrico externo. Finalmente, piezoelectricidade é o fenômeno pelo qual a polarização é induzida num material por imposição de forças externas.

## 20. PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 20.1 – INTRODUÇÃO

Por “propriedade térmica” entende-se a resposta de um material à aplicação de calor. À medida que um sólido absorve energia na forma de calor, sua temperatura sobe e suas dimensões aumentam. A energia pode ser transportada para regiões mais frias da amostra se existirem gradientes de temperatura e, finalmente, a amostra pode se fundir. Capacidade calorífica, expansão térmica e condutibilidade térmica são propriedades que são às vezes críticas na utilização prática de sólidos.

### 20.2 – CAPACIDADE CALORÍFICA

Um material sólido, quando aquecido, experimenta um aumento de temperatura significando que alguma energia foi absorvida. **Capacidade calorífica** é uma propriedade que é indicativa da capacidade de um material para absorver calor a partir das circunvizinhanças externas; ela representa a quantidade de energia requerida para produzir uma elevação unitária de temperatura. Em termos matemáticos, a capacidade calorífica  $C$  é expressa como se segue:

$$C = dQ/dT \quad (20.1)$$

onde  $dQ$  é a energia requerida para produzir uma elevação de temperatura  $dT$ . Ordinariamente, capacidade calorífica é especificada por mol de material (por exemplo,  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ou  $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). **Calor específico** (às vezes denotado por uma letra minúscula  $c$ ) é às vezes usado; este representa a capacidade calorífica por unidade de massa e tem várias unidades ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\text{Btu. Lb}_m^{-1}.\text{°F}^{-1}$ ).

Existem realmente duas maneiras nas quais esta propriedade pode ser medida, de acordo com as condições ambientes que acompanham a transferência de calor. Uma é a capacidade calorífica enquanto se mantém constante o volume da amostra,  $C_v$ ; a outra é para pressão externa constante, que é denotada  $C_p$ . A magnitude de  $C_p$  é sempre maior do que  $C_v$ ; entretanto, essa diferença é muito pequena para a maioria dos materiais sólidos à temperatura ambiente ou em temperatura abaixo dela.

### Capacidade Calorífica Vibracional

Em muitos sólidos o modo principal de assimilação de energia térmica é pelo aumento na energia vibracional dos átomos. De novo, átomos em materiais sólidos estão constantemente vibrando em frequências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas. Em vez de serem independentes entre si, as vibrações dos átomos adjacentes estão acopladas em virtude da ligação atômica. Essas vibrações estão coordenadas de tal maneira que ondas reticulares propagantes são produzidas, um fenômeno representado na Figura 20.1. Pode-se pensar que as referidas ondas sejam ondas elásticas ou simplesmente ondas sonoras, tendo pequenos comprimentos de onda e muito altas frequências, que se propagam através do cristal na velocidade do som. A energia térmica vibracional para um material

consiste de uma série dessas ondas elásticas, que têm uma faixa de distribuições e frequências. Somente certos valores de energia são permitidos (diz-se que a energia é quantizada) e um único quantum de energia vibracional é chamado **fónon**. (Um fónon é análogo ao quantum de radiação eletromagnética, o **fóton**). Ocasionalmente, as próprias ondas vibracionais são chamadas fónons.

Figura 20.1 – Representação esquemática da geração de ondas reticulares num cristal por meio de vibrações atômicas. (Adaptada a partir de “The Thermal Properties of Materials” por J. Ziman, Copyright © 1967 por SCIENTIFIC AMERICAN, Inc. Todos os direitos reservados).

O espalhamento térmico de elétrons livres durante a condução eletrônica (Seção 19.7) é por essas ondas vibracionais e essas ondas elásticas também participam no transporte de energia durante a condução térmica (vide Seção 20.4).

### A Dependência da Capacidade Calorífica em Relação à Temperatura

A variação com a temperatura da contribuição vibracional à capacidade calorífica a volume constante para muitos sólidos cristalinos relativamente simples é mostrada na figura 20.2. A  $C_v$  é zero no 0 K (zero absoluto), mas sobe rapidamente com a elevação da temperatura; isso corresponde a uma aumentada capacidade das ondas da rede para aumentar sua energia média com a elevação da temperatura. Em temperaturas baixas a correlação entre  $C_v$  e a temperatura absoluta  $T$  é

$$C_v = AT^3 \quad (20.2)$$

onde  $A$  é uma constante independente da temperatura. Acima do que é conhecido como a *temperatura Debye*  $\theta_D$ ,  $C_v$  se estabiliza e se torna essencialmente independente da temperatura num valor de aproximadamente  $3R$ , onde  $R$  é a constante do gás. Assim, mesmo embora a energia total do material cresça com a elevação da temperatura, a quantidade de energia requerida para produzir um grau de variação na temperatura é constante. O valor de  $\theta_D$  é inferior à temperatura ambiente para muitos materiais sólidos e  $25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) é uma aproximação razoável para a  $C_v$  à temperatura ambiente. A Tabela 20.1 apresenta calores específicos experimentais para vários materiais.

Figura 20.2 – Dependência em relação à temperatura da capacidade calorífica a volume constante;  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

Tabela 20.1 – Tabulação das Propriedades Térmicas para uma Variedade de Materiais

### Outras Contribuições de Capacidades Caloríficas

Existem também outros mecanismos absorvedores de energia que podem aumentar a capacidade calorífica total de um sólido. Em muitas instâncias, entretanto, esses são menores em relação à magnitude da contribuição vibracional. Existe uma contribuição eletrônica no sentido do que elétrons absorvem energia pelo aumento da sua energia cinética. Entretanto, isso é possível apenas para elétrons livres – aqueles que foram excitados a partir dos estados preenchidos para estados vazios acima do nível de Fermi (Seção 19.6). Em metais, apenas

elétrons em estados próximos da energia de Fermi são capazes de tais transições e esses representam apenas uma fração muito pequena do número total. Uma proporção ainda menor de elétrons experimentam excitações em materiais isolantes e semicondutores. Portanto, essa contribuição eletrônica é ordinariamente insignificante, exceto em temperaturas próximas do 0 K.

Além disso, em alguns materiais ocorrem outros processos absorvedores de energia em temperaturas específicas, por exemplo, a randomização de spins de elétrons num material ferromagnético à medida que ele é aquecido através da sua temperatura Curie. Um grande “spike” (prego grande, cravo, grampo para trilhos) é produzido na curva de capacidade calorífica versus temperatura na temperatura dessa transformação.

### 20.3 – EXPANSÃO TÉRMICA

A maioria dos materiais sólidos se expandem no aquecimento e se contraem no resfriamento. A mudança no comprimento de um material sólido com a temperatura pode ser expressa da seguinte maneira:

$$(l_f - l_o)/l_o = \alpha_l (T_f - T_o) \quad (20.3a)$$

ou

$$Dl/l_o = \alpha_l DT \quad (20.3b)$$

onde  $l_o$  e  $l_f$  representam, respectivamente, comprimentos inicial e final com a mudança de temperatura a partir de  $T_o$  a  $T_f$ . O parâmetro  $\alpha_l$  é denominado **coeficiente linear de expansão térmica**; ele é uma propriedade de material que indica a extensão na qual um material se expande no aquecimento e tem unidades de recíproco da temperatura [ $(^{\circ}\text{C})^{-1}$  ou  $(^{\circ}\text{F})^{-1}$ ]. Naturalmente, aquecimento ou resfriamento afetam todas as dimensões de um corpo, com a resultante mudança no volume. Variações de volume com a temperatura podem ser calculadas a partir da relação

$$DV/V = \alpha_v DT \quad (20.4)$$

onde  $DV$  e  $V_o$  são a mudança de volume e o volume original, respectivamente, e  $\alpha_v$  simboliza o coeficiente volumétrico de expansão térmica. Em muitos materiais, o valor de  $\alpha_v$  é anisotrópico; isto é, ele depende da direção cristalográfica ao longo da qual ele é medido. Para materiais nos quais a expansão térmica é isotrópica,  $\alpha_v$  é aproximadamente  $3\alpha_l$ .

A partir de uma perspectiva atômica, expansão térmica é refletida por um aumento na distância média entre os átomos. Este fenômeno pode ser melhor entendido por consulta à curva de energia potencial versus espaçamento interatômico para um material sólido introduzida previamente (Figura 2.8b), e reproduzida na Figura 20.3a. A curva está na forma de uma calha (vala) energia potencial, e o espaçamento interatômico de equilíbrio a zero Kelvin,  $r_o$ , corresponde ao mínimo da calha. Aquecimento até sucessivamente maiores temperaturas ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , etc..) eleva a energia vibracional a partir de  $E_1$  para  $E_2$  para  $E_3$ , e assim por diante. A amplitude vibracional média de um átomo corresponde à largura da calha em cada temperatura e a distância interatômica média está representada pela posição média, que cresce com a temperatura a partir de  $r_o$  para  $r_1$  para  $r_2$ , e assim por diante.

Figura 20.3 (a) Gráfico de energia potencial versus distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica com o aumento da temperatura. Com aquecimento, a

separação interatômica cresce a partir de  $r_0$  para  $r_1$  para  $r_2$ , e assim por diante. (b) Para uma curva simétrica de energia potencial versus distância interatômica, não existe nenhum aumento na separação interatômica com a elevação da temperatura (isto é,  $r_1 = r_2 = r_3$ ). (Adaptada a partir de R.M. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, Copyright (c) 1966 por John Wiley & Sons, New York, Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A expansão térmica é realmente devida à curva assimétrica dessa calha de energia potencial em vez de aumentadas amplitudes de vibração atômica com a elevação da temperatura. Se a curva de energia potencial fosse simétrica (Figura 20.3b) não haveria nenhuma variação resultante em separação interatômica e, conseqüentemente, nenhuma expansão térmica.

Para cada classe de materiais (metais, cerâmicas e polímeros), quanto maior a energia de ligação atômica, tanto mais profunda e mais estreita essa calha de energia potencial. Como um resultado, o aumento em separação interatômica com uma dada elevação na temperatura será menor, fornecendo um menor valor de  $\alpha_l$ . A Tabela 20.1 lista os coeficientes lineares de expansão térmica para vários materiais. Com relação à dependência em relação à temperatura, a magnitude do coeficiente de expansão térmica cresce com a elevação da temperatura cujo aumento é especialmente rápido quando muito próximo do zero Kelvin. Os valores fornecidos na Tabela 20.1 são tomados à temperatura ambiente a menos que doutra forma indicada.

## Metais

Como notado na Tabela 20.1, coeficientes lineares de expansão térmica para alguns dos metais comuns variam na faixa de cerca de  $5 \times 10^{-6}$  e  $25 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ . Para algumas aplicações, um alto grau de estabilidade dimensional com flutuação da temperatura é essencial. Isso tem resultado no desenvolvimento de uma família de ligas ferro-níquel e ferro-cobalto que têm valores de  $\alpha_l$  da ordem de  $1 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ . Uma tal liga foi projetada para ter características de expansão iguais às daquelas do vidro Pyrex; quando juntada ao Pyrex e submetida a variações de temperatura, tensões térmicas e fratura possível na junção são evitadas.

## Cerâmicas

Forças de ligação interatômica relativamente fortes são encontradas em muitos materiais cerâmicos como refletidas nos comparativamente baixos coeficientes de expansão térmica; valores tipicamente variam entre cerca de  $0,5 \times 10^{-6}$  a  $15 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ . Para cerâmicas não cristalinas e também aquelas contendo estruturas cristalinas cúbicas,  $\alpha_l$  é isotrópico. Doutro modo, ele é anisotrópico e, de fato, alguns materiais cerâmicos, durante o aquecimento, contraem-se em algumas direções cristalográficas enquanto se expandem em outras. Para vidros inorgânicos, o coeficiente de expansão depende da composição. Sílica fundida (vidro de  $\text{SiO}_2$  de alta pureza) tem uma extremamente pequena expansão térmica,  $0,5 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ . Isso é explicado por uma baixa densidade de empacotamento atômico de maneira que expansão interatômica produz relativamente pequenas variações dimensionais macroscópicas. Adição de impurezas na sílica fundida aumenta o coeficiente de expansão térmica.



Materiais cerâmicos que são submetidos a variações de temperatura devem ter coeficientes de expansão térmica que são relativamente baixos e, em adição, isotrópicos. Doutro modo, esses materiais frágeis podem experimentar fratura como uma consequência de variações dimensionais não uniformes no que é denominado **choque térmico**, como discutido mais tarde neste capítulo.

## Polímeros

Alguns materiais poliméricos experimentam muito grandes expansões térmicas no aquecimento como indicado por coeficientes que variam desde aproximadamente  $50 \times 10^{-6}$  até  $300 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ . Os mais altos valores de  $\alpha_l$  são encontrados em polímeros lineares e ramificados porque as ligações intermoleculares secundárias são fracas e existe uma mínima ligação cruzada. Com aumentada ligação cruzada, a magnitude do coeficiente de expansão térmica decresce, os mais baixos coeficientes são encontrados em polímeros reticulares termofixos tais como Baquelita, nos quais a ligação é quase que inteiramente covalente.

## 20.4 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Condução térmica é o fenômeno pelo qual calor é transportado a partir de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura de uma substância. A propriedade que caracteriza a capacidade de um material para transferir (transmitir) é a **condutibilidade térmica**. Ela é melhor definida em termos da expressão

$$q = -k (dT/dx) \quad (20.5)$$

onde  $q$  denota o *fluxo de calor*, ou escoamento de calor, por unidade de tempo por unidade de área (área sendo tomada como aquela perpendicular à direção do escoamento),  $k$  é a condutibilidade térmica e  $dT/dx$  é o *gradiente de temperatura* através do meio condutor.

As unidades de  $q$  e  $k$  são  $\text{W/m}^2$  ( $\text{Btu/ft}^2\text{-h}$ ) e  $\text{W/m-K}$  ( $\text{Btu/ft-h-}^{\circ}\text{F}$ ), respectivamente. A equação 20.5 é válida somente para escoamento de calor em regime permanente, isto é, para situações nas quais o fluxo de calor não varia com o tempo. Também, o sinal negativo na expressão indica que o sentido de escoamento de calor é a partir da parte quente para a parte fria, ou descendo o gradiente de temperatura.

A Equação 20.5 é similar em forma à primeira lei de Fick (Equação 5.3) para difusão atômica. Para essas expressões,  $k$  é análoga ao coeficiente de difusão  $D$ , e o gradiente de temperatura é análogo ao gradiente de concentração,  $dC/dx$ .

## Mecanismo de Condução de Calor

Calor é transportado em materiais sólidos tanto por ondas de vibração da rede (fonons) quanto por elétrons livres. Uma condutibilidade térmica está associada com cada um desses mecanismos e a condutibilidade total é a soma das duas contribuições, ou

$$K = k_l + k_e \quad (20.6)$$

onde  $k_l$  e  $k_e$  representam condutibilidades térmicas da vibração da rede e do elétron, respectivamente; usualmente uma ou outra predomina. A energia térmica associada com fonons ou ondas da rede é transportada na direção de seu movimento. A contribuição  $k_l$

resulta do movimento líquido (resultante) de fonons a partir de regiões quente par regiões frias de um corpo através do qual existe um gradiente de temperatura.

Elétrons livres ou condutores participam na condução térmica eletrônica. Aos elétrons livres numa região quente da amostra é imposto um ganho em energia cinética. Então eles se migram para áreas mais frias, onde uma parte dessa energia cinética é transferida aos próprios átomos (como energia vibracional) como uma consequência de vibrações com fonons ou outras imperfeições no cristal. A contribuição relativa de  $k_e$  à condutibilidade térmica total cresce com o aumento das concentrações de elétrons livres, de vez que mais elétrons são disponíveis para participar nesse processo de transferência de calor.

## Metais

Em metais de alta pureza, o mecanismo eletrônico de transporte de calor é muito mais eficiente do que a constribuição de fonon porque os elétrons não são tão facilmente espalhados como os fonons e têm velocidades maiores. Além disso, metais são extremamente bons condutores de calor porque existe um número relativamente grandes de elétrons livres que participam na condução térmica. As condutibilidades térmicas de vários metais comuns são fornecidas na Tabela 20.1; valores geralmente variam na faixa entre aproximadamente 20 e 400 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

De vez que elétrons livres são responsáveis por conduções tanto elétrica quanto térmica em metais puros, tratamentos teóricos sugerem que as duas condutibilidades deveriam estar relacionadas de acordo com a *lei de Wiedemann-Franz*:

$$L = k/sT \quad (20.7)$$

onde  $s$  é a condutibilidade elétrica,  $T$  é a temperatura absoluta e  $L$  é uma constante. O valor teórico de  $L$ ,  $2,44 \times 10^{-8} \text{ WW. K}^{-2}$ , deveria ser independente da temperatura e o mesmo para todos os metais se a energia calorífica fosse transportada integralmente por elétrons livres. Incluídos na Tabela 20.1 se encontram os valores de  $L$  experimentais para esses vários metais; nota-se que a concordância entre esses e o valor teórico é bastante razoável (bem dentro de um fator de 2).

Metais de liga com impurezas resultam numa redução na condutibilidade térmica, pela mesma razão que a condutibilidade elétrica é diminuída (Seção 19.8); isto é, os átomos impurezas, especialmente quando em solução sólida, agem como centros de espalhamento, abaixando a eficiência do movimento de elétron. Um gráfico de condutibilidade térmica versus composição para ligas cobre-zinco (Figura 20.4) exhibe este efeito. Também, aços inoxidáveis, que são altamente ligados, se tornam relativamente resistentes ao transporte de calor.

Figura 20.4 – Condutibilidade térmica versus composição para ligas cobre-zinco. (Adaptada a partir de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9<sup>th</sup> edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p.315).

## Cerâmicas

Materiais não metálicos são isoladores térmicos na medida que eles têm falta de grande número de elétrons livres. Assim os fonons são os principais responsáveis pela

condução térmica:  $k_e$  é muito menor do que  $k_l$ . De novo, os fonons não são tão eficientes quanto os elétrons livres no transporte de energia térmica como um resultado do muito eficiente espalhamento de fonon pelas imperfeições da rede.

Valores de condutibilidade térmica para um número de materiais cerâmicos estão contidos na Tabela 20.1; condutibilidades térmicas à temperatura ambiente variam na faixa entre aproximadamente 2 e 50  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Vidro e outras cerâmicas amorfas têm menores condutibilidades térmicas do que cerâmicas cristalinas, de vez que o espalhamento de fonon é muito mais eficiente quando a estrutura atômica é altamente distorcida e irregular.

O espalhamento de vibrações de rede se torna mais pronunciado com a elevação da temperatura; portanto, a condutibilidade térmica de muitos materiais cerâmicos normalmente decresce com o aumento da temperatura, pelo menos em temperaturas relativamente baixas (Figura 20.5). Como a Figura 20.5 indica, a condutibilidade começa a aumentar em temperaturas maiores, que é devido à transferência de calor radiante: quantidades significativas de calor radiante infravermelho pode ser transportado através de um material cerâmico transparente. A eficiência deste processo cresce com a temperatura.

Figura 20.5 – Dependência da condutibilidade térmica em relação à temperatura para vários materiais cerâmicos. (Adaptado a partir de W.D. Kingery, H. K. Bowen e D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Porosidade em materiais cerâmicos pode ter uma profunda influência sobre a condutibilidade térmica; o aumento do volume de poros irá, na maioria das circunstâncias, resultar numa redução da condutibilidade térmica. De fato, muitas cerâmicas que são usadas para isolamento são porosas. Transferência de calor através de poros é ordinariamente lenta e ineficiente. Poros internos normalmente contém ainda ar, que tem uma extremamente baixa condutibilidade térmica – aproximadamente  $0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Além disso, convecção gasosa dentro dos poros é também comparativamente ineficiente.

## Polímeros

Como notado na Tabela 20.1, condutibilidades térmicas para a maioria dos polímeros estão na ordem de  $0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Para esses materiais, transferência de energia é realizada pela vibração, translação e rotação das moléculas da cadeia. A magnitude da condutibilidade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada terá uma maior condutibilidade térmica do que material amorfo equivalente. Isso é devido à vibração mais eficientemente coordenada das cadeias moleculares para o estado cristalino.

Polímeros são às vezes utilizados como isoladores térmicos por causa de suas baixas condutibilidades térmicas. Tal como acontece com as cerâmicas, suas propriedades isoladoras podem ser mais ainda melhoradas pela introdução de pequenos poros, que são ordinariamente introduzidos pela formação de espuma durante a polimerização (Seção 16.16). Poliestireno espumado (“Styrofoam”) é comumente usado para taças de beber e caixas isolantes (caixas de “isopor”).

## 20.5 – TENSÕES TÉRMICAS

**Tensões térmicas** são tensões induzidas num corpo como um resultado de mudanças na temperatura. Um entendimento das origens e natureza de tensões térmicas é importante porque essas tensões térmicas conduzem à falha ou indesejável deformação plástica.

### Tensões Resultantes da Constrangida Expansão ou Contração Térmica

Vamos primeiro considerar uma haste sólida homogênea e isotrópica que é aquecida ou resfriada uniformemente; isto é, nenhum gradiente de temperatura é imposto. Para expansão ou contração livre, a haste estará livre de tensão. Se, entretanto, o movimento axial da haste estiver restringido por rígidos suportes terminais (nas pontas), tensões térmicas serão introduzidas. A magnitude da tensão  $s$  resultante de uma mudança de temperatura a partir de  $T_o$  para  $T_f$  é

$$s = E a_l (T_o - T_f) = E a_l \Delta T \quad (20.8)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade e  $a_l$  é o coeficiente linear de expansão térmica. Sob aquecimento ( $T_f > T_o$ ), a tensão é compressiva ( $s < 0$ ), de vez que expansão da haste foi restringida. Naturalmente, se a amostra da haste for resfriada ( $T_f < T_o$ ), uma tensão compressiva será imposta ( $s > 0$ ). Também, a tensão na Equação 20.8 é a mesma que aquela que seria requerida para comprimir (ou alongar) elasticamente a amostra de haste de volta ao seu comprimento original após ela ter sido deixada se expandir (ou contrair) livremente com a mudança de temperatura  $T_o - T_f$ .

#### PROBLEMA EXEMPLO 20.1

Um haste de latão deve ser usada numa aplicação que requer que suas extremidades sejam mantidas rígidas. Se a haste estiver livre de tensão à temperatura ambiente (20°C, 68°F), qual é a temperatura máxima até a qual a haste pode ser aquecida sem exceder uma tensão compressiva de 25000 psi (172 MPa)? Suponha um módulo de elasticidade de 14,6 x 10<sup>6</sup> psi (10<sup>5</sup> MPa) para latão.

#### SOLUÇÃO

Usar Equação 20.8 para resolver este problema, onde a tensão de 25000 psi é tomada como sendo negativa. Também, a temperatura inicial  $T_o$  é 20°C e a magnitude do coeficiente linear de expansão térmica a partir da Tabela 20.1 é 20 x 10<sup>-6</sup> (°C)<sup>-1</sup>. Assim, resolvendo para a temperatura final  $T_f$  tem-se:

$$\begin{aligned} T_f &= T_o - s/Ea_l \\ &= 20^\circ\text{C} - [-25000 \text{ psi}]/[(14,6 \times 10^6 \text{ psi})(20 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1})] \\ &= 20^\circ\text{C} + 86^\circ\text{C} = 106^\circ\text{C} = (223^\circ\text{F}) \end{aligned}$$

### Tensões Resultantes de Gradientes de Temperatura

Quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição de temperatura interna dependerá do seu tamanho e da sua forma, da condutibilidade térmica do material e da

taxa de mudança de temperatura. Tensões térmicas podem ser estabelecidas como um resultado de gradientes de temperatura através de um corpo, que são frequentemente causadas por rápido aquecimento ou resfriamento, em que o lado de fora muda-se mais rapidamente do que a parte interna; variações dimensionais diferenciais servem para restringir a expansão (ou contração) livre de elementos de volume adjacentes dentro da peça. Por exemplo, no aquecimento, o exterior de uma amostra é mais quente e, portanto, terá se expandido mais do que as regiões internas. Portanto, tensões superficiais, sendo compressivas, são induzidas e são balanceadas por tensões trativas internas. As condições de tensão interior-exterior são revertidas para resfriamento rápido de tal maneira que a superfície é colocada num estado de tração.

### Choque Térmico de Materiais Frágeis

Para metais e polímeros dúteis, o descarregamento de tensões termicamente induzidas pode ser realizada por deformação plástica. Entretanto, a não ductilidade de muitas cerâmicas acentua a possibilidade de fratura frágil a partir dessas tensões. Resfriamento rápido de um corpo frágil mais provavelmente acarretará tal choque térmico do que o aquecimento rápido, uma vez que as tensões superficiais induzidas são de tração. Formação de trinca e sua propagação a partir de defeitos superficiais são mais prováveis de ocorrer quando uma tensão imposta for de tração (Seção 13.6).

A capacidade de um material suportar este tipo de falha é denominada *resistência ao choque térmico*. Para um corpo cerâmico que é rapidamente resfriado, a resistência ao choque térmico depende não apenas da magnitude da mudança de temperatura, mas também das propriedades mecânicas e térmicas do material. A resistência ao choque térmico é melhor para cerâmicas que têm altas resistências à tração  $s_f$  e altas condutibilidades térmicas, bem como um baixo módulo de elasticidade e baixos coeficientes de expansão térmica. A resistência de muitos materiais a este tipo de falha pode ser aproximada pelo parâmetro de resistência ao choque térmico  $TSR$ :

$$TSR \cong s_f k / E \alpha_l \quad (20.9)$$

Choque térmico pode ser prevenido pela alteração das condições externas até o grau em que taxas de resfriamento ou aquecimento são reduzidas e gradientes de temperatura através do corpo são minimizados. Modificação das características térmicas ou mecânicas na Equação 20.9 pode também acentuar a resistência ao choque térmico de um material. Desses parâmetros, o coeficiente de expansão térmica é provavelmente mais facilmente variado e controlado. Por exemplo, vidros comuns de soda-cal, que tem um  $\alpha_l$  de aproximadamente  $9 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ , são particularmente susceptíveis a choque térmico, conforme alguém que assou em forno pode provavelmente atestar. Reduzindo os teores de  $\text{CaO}$  e de  $\text{Na}_2\text{O}$  enquanto que ao mesmo tempo adiciona  $\text{B}_2\text{O}_3$  em suficiente quantidade para formar vidro de borossilicato (ou Pyrex) reduzirá o coeficiente de expansão até cerca de  $3 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ ; este material é inteiramente adequado para o forno de cozinha e seus ciclos de resfriamento. A introdução de alguns poros relativamente grandes ou segunda fase dútil pode também melhorar as características de choque térmico de um material; ambas serve para impedir a propagação de trincas induzidas termicamente.

É às vezes necessário remover tensões térmicas em materiais cerâmicos como um meio de melhorar suas resistências mecânicas e características óticas. Isso pode ser realizado por um tratamento térmico de recozimento, como discutido para vidros na Seção 14.4.

## SUMÁRIO

Este capítulo discutiu absorção de calor, expansão térmica e condução térmica – três importantes fenômenos térmicos. Capacidade calorífica representa a quantidade de calorrequerida para produzir uma elevação unitária da temperatura por cada mol de uma substância; numa base por unidade de massa, ela é denominada calor específico. A maioria da energia assimilada por muitos materiais sólidos está associada com aumento da energia vibracional dos átomos; contribuições à capacidade calorífica total por outros mecanismos absorvedores de energia (isto é, aumentadas energias cinéticas de elétrons livres) são normalmente insignificantes.

Para muitos sólidos cristalinos e em temperatura dentro da vizinhança de 0 K (zero absoluto), a capacidade calorífica medida a volume constante varia como o cubo da temperatura absoluta; acima da temperatura de Debye,  $C_v$  se torna independente da temperatura, assumindo um valor de aproximadamente  $3R$ .

Materiais sólidos se expandem quando aquecidas e se contraem quando resfriadas. A variação fracional em comprimento é proporcional à mudança de temperatura, a constante de proporcionalidade sendo o coeficiente de expansão térmica. Expansão térmica é refletida por um aumento na separação interatômica média, que é uma consequência da natureza assimétrica da calha da curva de energia potencial versus espaçamento interatômico. Quando maior a energia de ligação interatômica, tanto menor o coeficiente de expansão térmica.

O transporte de energia térmica a partir de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura de um material é denominado condução térmica. Para um transporte em regime permanente, o fluxo é proporcional ao gradiente de temperatura ao longo da direção do fluxo; a constante de proporcionalidade é a condutibilidade térmica.

Para materiais sólidos, calor é transportado por elétrons livres e por ondas de vibração da rede ou fonons. As altas condutibilidades térmicas para metais relativamente puros são devidas a grandes números de elétrons livres e também à eficiência com a qual esses elétrons transportam energia térmica. Por via de contraste, cerâmicas e polímeros são maus condutores de calor porque concentrações de elétrons livres são baixas e condução por fonon predomina.

Tensões térmicas, que são introduzidas num corpo como uma consequência de mudanças de temperatura, pode conduzir à fratura ou deformação plástica indesejável. As duas fontes principais de tensões térmicas são restringida expansão (ou contração) térmica e gradientes de temperatura estabelecidos durante aquecimento e resfriamento.

Choque térmico é a fratura de um corpo resultante de tensões térmicas induzidas por mudanças bruscas de temperatura. Uma vez que os materiais cerâmicos são frágeis, eles são especialmente susceptíveis a este tipo de fratura. A resistência ao choque térmico de muitos materiais é proporcional à resistência à fratura e à condutibilidade térmica e inversamente proporcional tanto ao módulo de elasticidade quanto ao coeficiente de expansão térmica.

## 21. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Magnetismo, o fenômeno pelo qual materiais mantêm uma influência ou força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais, tornou-se conhecido há milhares de anos. Entretanto, os princípios e mecanismos básicos que explicam o fenômeno magnético são complexos e sutis e seu entendimento tem escapado dos cientistas até tempos relativamente recentes. Muitos dos nossos dispositivos tecnológicos modernos se baseiam no magnetismo e em materiais magnéticos; estes incluem gerador de potência elétrica e transformadores, motores elétricos, rádio, televisão, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e de vídeo.

Ferro, alguns aços e magnetitas minerais naturalmente ocorrentes são bem conhecidos exemplos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Não tão familiares, entretanto, é o fato de que todas as substâncias são influenciadas num grau ou noutro pela presença de um campo magnético. Este capítulo fornece uma breve descrição da origem de campos magnéticos e discute os vários vetores de campo magnético e parâmetros magnéticos; os fenômenos de diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo; alguns dos diferentes materiais magnéticos; e o fenômeno de supercondutividade.

### 21.2 - CONCEITOS BÁSICOS

#### Dipolos Magnéticos

Forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas eletricamente carregadas; elas encontram-se em adição a quaisquer forças eletrostáticas que podem prevalecer. Muitas vezes é conveniente pensar de forças magnéticas em termos de campos. Linhas imaginárias de força podem ser traçadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. As distribuições de campo magnético como indicadas por linhas de força são conhecidas para uma anel de corrente e também numa barra magnética na Figura 21.1.

Figura 21.1 - Linhas de força de campo magnético ao redor de um anel de corrente e de uma barra magnética.

Verifica-se que dipolos magnéticos existem em materiais magnéticos que, num certo sentido, são análogos aos dipolos elétricos (Seção 19.17). Pode-se pensar que dipolos magnéticos são pequenas barras magnéticas compostas de polos norte e sul em vez das cargas elétricas positiva e negativa. Na presente discussão, momentos de dipolo magnéticos são representados por setas, como mostrado na Figura 21.2. Dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos numa maneira similar ao modo no qual dipolos elétricos são afetados por campos elétricos (Figura 19.27). Dentro de um campo magnético, a força do campo em si exerce um torque que tende a orientar os

dipolos com o campo. Um exemplo familiar é o modo no qual a agulha de uma bússola alinha-se para cima como o campo magnético da terra.

Figura 21.2 - O momento magnético como designado por uma seta.

## Vetores de Campo Magnético

Antes de discutir a origem dos momentos magnéticos em materiais sólidos, nós descrevemos o comportamento magnético em termos de vários vetores de campo. Campo magnético externamente aplicado, às vezes chamado **força de campo magnético**, é designado por  $H$ . Se o campo magnético for gerado por meio de uma bobina cilíndrica (ou solenóide) consistindo de  $N$  voltas estreitamente espaçadas, tendo um comprimento  $l$  e conduzindo uma corrente  $I$ , então

$$H = NI / l \quad (21.1)$$

Um diagrama esquemático de um tal arranjo é mostrado na Figura 21.3. O campo magnético que é gerado pelo anel de corrente e pela barra magnética na Figura 21.1 é um campo  $H$ . As unidades são ampere-volta por metro, ou justo amperes por metro.

Figura 21.3 (a) O campo magnético  $H$  como gerado por uma bobina cilíndrica depende da corrente  $I$ , do número de volta  $N$  e do comprimento  $l$ , de acordo com a Equação 21.1. A densidade de fluxo magnético  $B_0$  na presença de um vácuo é igual a  $\mu_0 H$ , onde  $\mu_0$  é a permeabilidade de um vácuo,  $4\pi \times 10^{-7}$  H/m. (b) A densidade de fluxo magnético  $B$  dentro de um material sólido é igual a  $\mu H$ , onde  $\mu$  é a permeabilidade do material sólido. (Adaptado a partir de A.G.Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

A **indução magnética**, ou **densidade de fluxo magnético**, denotado por  $B$ , representa a magnitude da força de campo interno dentro de uma substância que é submetida a um campo  $H$ . As unidades para  $B$  são teslas [ou webers por metro quadrado (Wb/m<sup>2</sup>)]. Tanto  $B$  quanto  $H$  são vetores de campo, sendo caracterizados não somente pela magnitude, mas também pela direção no espaço.

A força do campo magnético e a densidade de fluxo magnético estão relacionadas de acordo com a equação

$$B = \mu H \quad (21.2)$$

O parâmetro  $\mu$  é chamado **permeabilidade**, que é uma propriedade do específico meio através do qual o campo  $H$  passa e no qual  $B$  é medido, como ilustrado na Figura 21.3b. A permeabilidade tem dimensões de webers por ampere-metro (Wb/A-m) ou henries por metro (H/m).

Num vácuo,

$$B_0 = \mu_0 H \quad (21.3)$$



onde  $\mu_0$  é a permeabilidade de um vácuo, uma constante universal, que tem um valor de  $4\pi \times 10^{-7}$  ( $1,257 \times 10^{-6}$ ) H/m. O parâmetro  $B_0$  representa a densidade de fluxo dentro de um vácuo como demonstrado na Figura a21.3a.

Vários parâmetros podem ser usados para descrever as propriedades magnéticas de sólidos. Uma destas é a razão da permeabilidade num material para a permeabilidade num vácuo, ou

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (21.4)$$

onde  $\mu_r$  é chamada a *permeabilidade relativa*, que é adimensional. A permeabilidade ou permeabilidade relativa de um material é uma medida do grau até onde o material pode ser magnetizado, ou a facilidade com a qual um campo  $B$  pode ser induzido na presença de um campo externo  $H$ .

Uma outra quantidade de campo,  $M$ , denominada **magnetização** do sólido, é definida pela expressão

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (21.5)$$

Na presença de um campo  $H$ , os momentos magnéticos dentro de um material tende a se tornar alinhado com o campo e a reforçá-lo em virtude dos seus campos magnéticos; o termo  $\mu_0 M$  na Equação 21.5 é uma medida desta contribuição.

A magnitude de  $M$  é proporcional ao campo aplicado como segue:

$$M = c_m H \quad (21.6)$$

e  $c_m$  é chamada a **suscetibilidade magnética**, que é adimensional.<sup>1</sup> A suscetibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas como se segue:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (21.7)$$

---

<sup>1</sup> Esta  $c_m$  é tomada como a suscetibilidade volumétrica em unidades do SI, que, quando multiplicada por  $H$ , fornece a magnetização por unidade de volume (metro cúbico) de material. Outras suscetibilidades são também possíveis; ver Problema 21.4.

---

Existe um análogo dielétrico para cada um destes parâmetros de campo magnético vistos acima. Os campos  $B$  e  $H$  são, respectivamente, análogos ao deslocamento dielétrico  $D$  e o campo elétrico  $\mathcal{E}$ , enquanto que a permeabilidade  $\mu$  tem como paralela a a permissividade  $\epsilon$  (conforme Equações 21.2 e 19.30). Além disso, a magnetização  $M$  e a polarização  $P$  se correlacionam (Equações 21.5 e 19.31).

As unidades magnéticas pode ser uma fonte de confusão porque realmente existem 2 sistemas em uso comum. Um usado até aqui é o SI [*MKS* racionalizado (metro-quilograma-segundo)]; o outro vem do sistema *cgs-uem* (centímetro-grama-segundo-unidade eletromagnética). As unidades para ambos os sistemas bem como os apropriados fatores de conversão estão contidos na Tabela 21.1.

Tabela 21.1 - Unidades Magnéticas e Fatores de Conversão para os Sistemas SI e cgs-uem.

## Origens dos Momentos Magnéticos

As propriedades magnéticas macroscópicas de materiais são uma consequência de *momentos magnéticos* associados com os elétrons individuais. Alguns destes conceitos são relativamente complexos e envolvem alguns princípios de mecânica quântica além do escopo desta discussão; consequentemente, simplificações foram feitas e alguns detalhes omitidos. Cada elétron num átomo tem momentos magnéticos que se originam de 2 fontes. Uma está relacionada a seu movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado como um pequeno anel de corrente, gerando um muito pequeno campo magnético e tendo um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação (de revolução), como esquematicamente ilustrado na Figura 21.4a.

Figura 21.4. Demonstração do momento magnético associado com (a) um elétron em órbita e (b) um elétron em auto-rotação ("spinning electron").

Pode-se também pensar que cada elétron está girando em do seu próprio eixo ("spinning"); o outro momento magnético se origina a partir deste giro do elétron em torno de si mesmo, que está direcionado ao longo do eixo de auto-rotação na Figura 21.4b. Os momentos magnéticos de auto-rotação (ou de "spin") só pode ser apenas numa direção "para cima" ou numa direção antiparalela "para baixo". Assim, pode-se pensar que cada elétron num átomo é um pequeno ímã tendo momentos magnéticos de orbital e de auto-rotação ("spin") permanentes.

O momento magnético mais fundamental é o **magneton de Bohr**  $\mu_B$ , que é de magnitude igual a  $9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ . Para cada elétron num átomo o momento de "spin" magnético é  $\pm \mu_B$  (positivo para o "spin" para cima, negativo para o "spin" para baixo). Além disso, a contribuição do momento magnético orbital é igual a  $m_l \mu_B$ ,  $m_l$  sendo número quântico magnético do elétron, conforme mencionado na Seção 2.3.

Em cada átomo individual, momentos orbitais de alguns pares de elétrons se cancelam entre si; isto também acontece para os momentos de "spin". Por exemplo, o momento de "spin" de um elétron com "spin" para cima cancelará aquele de um elétron com o "spin" para baixo. O momento magnético, então, para um átomo é justo a soma dos momentos magnéticos de cada um dos elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto de orbital quanto de "spin" e levando em conta o cancelamento de momento. Para um átomo tendo camadas ou subcamadas eletrônicas completamente preenchidas, quando todos os elétrons são considerados, há um cancelamento completo de momentos tanto de orbital quanto de "spin". Assim, materiais compostos de átomos tendo camadas eletrônicas completamente preenchidas não são capazes de se tornarem permanentemente magnetizados. Esta categoria inclui os gases inertes (He, Ne, Ar, etc.) bem como alguns materiais iônicos. Os tipos de magnetismo incluem diamagnetismo, paramagnetismo e

ferromagnetismo; em adição, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo são considerados como sendo subclasses do ferromagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um destes tipos e o comportamento depende da resposta dos dipolos magnéticos do elétron e atômico à aplicação de um externamente aplicado campo magnético.

### 21.3 - DIAMAGNETISMO E PARAMAGNETISMO

**Diamagnetismo** é uma forma muito fraca de magnetismo que é não-permanente e persiste apenas enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido por uma mudança no movimento orbital de elétrons devido a um campo magnético aplicado. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequeno e num sentido oposto àquele do campo aplicado. Assim a permeabilidade relativa  $\mu_r$ , é menor do que a unidade (entretanto, apenas muito levemente) e a suscetibilidade magnética é negativa; isto é, a magnitude do campo  $B$  dentro de um sólido diamagnético é menor do que aquele num vácuo. A suscetibilidade volumétrica  $\chi_m$  para material sólido diamagnético é da ordem de  $-10^{-5}$ . Quando colocado entre os polos de um eletroímã forte, materiais diamagnéticos são atraídos em direção às regiões onde o campo é fraco.

A Figura 21.5a ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético com e sem um campo externo; aqui, as setas representam momento de dipolo atômico, enquanto que para a discussão precedente as setas denotaram apenas momentos de elétrons. A dependência de  $B$  em relação ao campo externo  $H$  para um material que exibe comportamento diamagnético é apresentado na Figura 21.6. A Tabela 21.2 fornece as suscetibilidades de vários materiais diamagnéticos. Diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; mas porque ele é tão fraco, ele só pode ser observado quando outros tipos de magnetismo estiverem totalmente ausentes. Esta forma de magnetismo não tem nenhuma importância prática.

Figura 21.5 (a) Configuração de dipolo atômico para um material diamagnético com e sem um campo magnético. Na ausência de um campo externo, não existe nenhum dipolo; na presença de um campo, são induzidos dipolos que se alinham em sentido oposto ao sentido do campo. (b) Configuração de dipolo atômico com e sem campo magnético externo para um material paramagnético.

Figura 21.6 Representação esquemática da densidade de fluxo  $B$  versus força do campo magnético  $H$  para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. (Adaptado a partir de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

Tabela 21.2 Suscetibilidades Magnéticas à Temperatura Ambiente para Materiais Diamagnéticos e Paramagnéticos.

Para alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento de dipolo permanente em

virtude do completo cancelamento dos momentos magnéticos do "spin" e/ou orbital do elétron. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações destes momentos magnéticos atômicos são aleatórias, de maneira que uma peça de material possui nenhuma magnetização macroscópica líquida (resultante). Estes dipolos atômicos são livres para experimentarem rotação e **paramagnetismo** resulta quando eles se alinham preferencialmente, por rotação, com um campo externo como mostrado na Figura 21.5b. Estes dipolos magnéticos são acionados individualmente sem nenhuma interação mútua entre dipolos adjacentes. Porquanto os dipolos se alinham com o campo externo, eles o ampliam, dando origem a uma relativamente alta permeabilidade  $\mu_r$  que é maior do que a unidade e a uma relativamente pequena mas positiva suscetibilidade magnética. Suscetibilidades para materiais paramagnéticos variam desde  $10^{-5}$  até  $10^{-2}$  (Tabela 21.2). Uma curva esquemática  $B$  versus  $H$  para um material paramagnético é também mostrada na Figura 21.6.

Tanto materiais diamagnéticos quanto materiais paramagnéticos são considerados como sendo não-magnéticos porque eles exibem magnetização apenas quando na presença de um campo externo. Também, para ambos, a densidade de fluxo  $B$  dentro deles é quase a mesma que existiria se eles estivessem num vácuo.

## 21.4 - FERROMAGNETISMO

Certos materiais metálicos possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes. Estas são as características de **ferromagnetismo** e elas são exibidas pelos metais de transição ferro (como ferrita- $\alpha$  CCC), cobalto, níquel e alguns dos metais de terras raras tais como gadolínio (Gd). Suscetibilidades magnéticas tão altas quanto  $10^6$  são possíveis para materiais ferromagnéticos. Consequentemente,  $H \ll M$  e a partir da Equação 21.5 nós escrevemos

$$B \cong \mu_0 M \quad (21.8)$$

Momentos magnéticos permanentes em materiais ferromagnéticos resultam a partir de momentos magnéticos atômicos devidos ao "spin" do elétron - "spins" de elétrons não cancelados como uma consequência da estrutura eletrônica. Existe também uma contribuição de momento magnético orbital que é pequena em comparação àquela do momento do "spin". Além disso, num material ferromagnético, interações de emparelhamento ("coupling") fazem com que os momentos magnéticos de "spin" de átomos adjacentes se alinhem entre si, mesmo na ausência de um campo externo. Isto é esquematicamente ilustrado na Figura 21.7. A origem destas forças de emparelhamento não está completamente entendida, mas pensa-se que ela surge a partir da estrutura eletrônica do metal. Este mútuo alinhamento de "spins" existe ao longo de relativamente grandes volumes dos cristais denominados **domínios** ("domains") [vide Seção 21.7].

Figura 21.7 - Ilustração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, que existe mesmo na ausência de um campo magnético externo.

A magnetização máxima possível, ou **magnetização de saturação**  $M_s$  de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos numa

peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo; existe também uma correspondente densidade de fluxo de saturação  $B_s$ . A magnetização de saturação é igual ao produto do momento magnético líquido (ou resultante) para cada átomo e o número de átomos presentes. Os momentos magnéticos líquidos por átomo para ferro, cobalto e níquel são, respectivamente, 2,22 , 1,72 e 0,60 magnetons de Bohr.

#### PROBLEMA EXEMPLO 21.1.

### 21.5 - ANTIFERROMAGNETISMO E FERRIMAGNETISMO

#### Antiferromagnetismo

Este fenômeno de empareamento de momento magnético entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais outros além daqueles que são ferromagnéticos. Num tal grupo este empareamento resulta num alinhamento antiparalelo; o alinhamento dos momentos de spin dos átomos ou íons vizinhos em sentidos exatamente opostos é denominado **antiferromagnetismo**. Óxido de manganês (MnO) é um material que exhibe este comportamento. Óxido de manganês é um material cerâmico que é iônico em caráter, tendo íons tanto de  $Mn^{2+}$  quanto de  $O^{2-}$ . Nenhum momento magnético líquido está associado com íons  $O^{2-}$ , de vez que existe um cancelamento total dos momentos tanto de "spin" quanto de orbital. Entretanto, íons de  $Mn^{2+}$  estão arrançados na estrutura cristalina de tal maneira que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos. Este arranjo está representado esquematicamente na Figura 21.8. Obviamente, os momentos magnéticos opostos entre si cancelam-se mutuamente e, como uma consequência, o sólido como um todo não possui nenhum momento magnético.

#### Ferrimagnetismo

Algumas cerâmicas exibem também uma magnetização permanente, denominada **ferrimagnetismo**. As características magnéticas microscópicas de ferromagnetos e ferrimagnetos são similares; a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Os princípios do ferrimagnetismo estão ilustrado com as ferritas cúbicas.<sup>2</sup> Estes materiais iônicos podem ser representados pela fórmula química  $MFe_2O_4$  na qual M representa qualquer um de vários elementos metálicos. A ferrita protótipo é  $Fe_3O_4$ , a magnetita mineral, às vezes chamada pedra-ímã ("lodestone").

---

<sup>2</sup> Ferrita no sentido magnético não deveria ser confundida com a ferrita de ferro- $\alpha$  discutida na Seção 9.13; no restante deste capítulo, o termo **ferrita** implica a cerâmica magnética.

---

A fórmula para  $Fe_3O_4$  pode ser escrita como  $Fe^{2+}O^{2-}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$  onde os íons do Fe

existem nos estados de valência tanto de +2 quanto de +3 na razão de 1:2. Existe um momento magnético de "spin" líquido para cada um dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que corresponde a 4 e 5 magnetons de Bohr, respectivamente, para os 2 tipos de íons. Além disso, os íons  $\text{O}^{2-}$  são magneticamente neutros. Existem interações antiparalelas de empareamento de "spin" entre os íons do Fe, similares em caráter àsquelas do antiferromagnetismo. Entretanto, o momento ferrimagnético líquido surge do cancelamento incompleto de momentos de "spin".

Ferritas cúbicas têm a estrutura cristalina de espinélio inverso, que é cúbica em simetria e similar à estrutura do espinélio (Seção 13.2). Pode-se pensar que esta estrutura é gerada pelo empilhamento de planos de  $\text{O}^{2-}$  estreitamente empacotados. De novo, existem 2 tipos de posições que podem ser ocupadas pelos cátions de ferro, como ilustrado na Figura 13.9. Para um tipo de posição, o número de coordenação é 4 (coordenação tetraédrica); isto é, cada íon de Fe é circundado por 4 íons de oxigênio vizinhos mais próximos. Para o outro, o número de coordenação é 6 (coordenação octaédrica). Com esta estrutura de espinélio inverso, metade dos íons trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ) estão situados em posições octaédricas, a outra metade, em posições tetraédricas. Os íons divalentes  $\text{Fe}^{2+}$  estão todos eles localizados em posições octaédricas.

O fator crítico é o arranjo dos momentos de "spin" dos íons de Fe, como representado na Figura 21.9 e na Tabela 21.3. Os momentos de "spin" de todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente entre si; entretanto, eles estão direcionados no sentido oposto ao daquele dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  situados nas posições tetraédricas, que também estão alinhados. Isto resulta do emparelhamento antiparalelo de íons de ferro adjacentes. Assim momentos de "spin" de todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  se cancelam entre si e não fazem nenhuma contribuição à magnetização do sólido. Todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  têm seus momentos alinhados na mesma direção e mesmo sentido e seu momento total é responsável para a magnetização líquida (vide Tabela 21.3). Assim, a magnetização de saturação de um sólido ferrimagnético pode ser calculada a partir do produto do momento magnético de "spin" líquido (resultante) para cada íon  $\text{Fe}^{2+}$  e o número de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ; isto corresponderia ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos do íon  $\text{Fe}^{2+}$  na amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Figura 21.9 - Diagramas esquemáticos mostrando a configuração de momento magnético de "spin" para íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Adaptado a partir de Richard A. Flinn e Paul K. Trojan. *Engineering Materials and Their Applications*, 3a. Edição, Copyright 1986 por Houghton Mifflin Company. Usado com permissão).

Tabela 21.3 - A Distribuição de Momentos Magnéticos de "Spin" para Íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  numa célula unitária de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions).

Ferritas cúbicas tendo outras composições podem ser produzidas pela adição de íons metálicos que substituem parte dos íons do ferro na estrutura cristalina. De novo, a partir da fórmula química da ferrita,  $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ , em adição a  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{M}^{2+}$  pode representar íons divalentes tais como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , cada um dos quais possuindo um momento magnético de "spin" diferente de 4; vários estão listados na Tabela 21.4. Assim, pelo ajuste de composição, compostos de ferrita tendo uma faixa de propriedades magnéticas pode ser produzido. Por exemplo, ferrita de níquel tem a fórmula  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Podem ser também produzidas outras composições contendo

misturas de íons de 2 metais divalentes tais como  $(\text{Mn,Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , onde a razão  $\text{Mn}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  pode ser variada; estas são chamadas ferritas mistas.

Tabela 21.4 - Momentos Magnéticos Líquidos para Seis Cátions

Materiais cerâmicos outros que não ferritas cúbicas são também ferrimagnéticos; estes incluem as ferritas hexagonais e garnets. Ferritas hexagonais têm uma estrutura cristalina similar àquela do espinélio inverso, com simetria hexagonal em vez de simetria cúbica. A fórmula química para estes materiais pode ser representada por  $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ , onde A é um metal divalente tal como bário, chumbo ou estrôncio, e B é um metal trivalente tal como alumínio, gálio, cromo ou ferro. Os 2 exemplos mais comuns de ferritas hexagonais são  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Os garnets têm uma estrutura cristalina muito complicada, que pode ser representada pela fórmula geométrica  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ; aqui, M representa um íon de metal de terras raras tais como samário, európio, gadolínio ou ítrio. O garnet de ferro e ítrio ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), às vezes denominado YIG, é o material mais comum deste tipo.

As magnetizações de saturação para materiais ferrimagnéticos não são tão altas quanto para os ferromagnetos. Por outro lado, ferritas, sendo materiais cerâmicos, são bons isoladores eletrônicos. Para algumas aplicações magnéticas, tais como transformadores de alta-frequência, uma baixa condutividade é a mais desejável.

## PROBLEMA EXEMPLO 21.2

### 21.6 - A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

A temperatura pode também influenciar as características magnéticas dos materiais. Pode-se relembrado que a elevação a temperaturade um sólido resulta num aumento da magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos dos átomos são livre para rodar; portanto, com a elevação da temperatura, o movimento térmico aumentado dos átomos tende a randomizar as direções de quaisquer momentos que podem estar alinhados.

Para materiais ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnéticos, os movimentos térmicos atômicos contrabalançam as forças de emparelhamento entre os momentos de dipolo atômico adjacentes, causando algum desalinhamento de dipolo, independentemente da presença de um campo externo. Isto resulta num decréscimo na magnetização de saturação tanto para ferromagnetos quanto para ferrimagnetos. Esta magnetização de saturação está num máximo a 0 K, onde as vibrações térmicas se encontram num mínimo. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação decresce gradualmente e a seguir cai abruptamente a zero no que é chamada a **temperatura Curie**,  $T_c$ . O comportamento Magnetização-temperatura para ferro e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está representado na Figura 21.10. Em  $T_c$  as forças mútuas de emparelhamento de "spin" são completamente destruídas, de tal modo que para temperaturas superiores a  $T_c$  tanto os materiais ferromagnéticos quanto os materiais ferrimagnéticos se tornam paramagnéticos. A magnitude da temperatura Curie varia de material a material; por exemplo, para ferro, cobalto, níquel e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , os respectivos valores são 768, 1120, 335 e 585°C.

Figura 21.10 - Gráfico de magnetização de saturação como uma função de temperatura para ferro e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [Adaptado a partir de J.Smit e H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Copyright 1959 por N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland), Reimpresso por permissão]

Antiferromagnetismo é também afetado pela temperatura; este comportamento desaparece naquilo que é chamado *temperatura Néel*. Em temperaturas superiores a este ponto, materiais antiferromagnéticos são também paramagnéticos.

## 21.7 - DOMÍNIOS E HYSTERESE

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontra numa temperatura abaixo da  $T_c$  é composto de regiões de pequenos volumes onde existe um alinhamento mútuo no mesmo sentido de todos os momentos de dipolo magnético, como ilustrado na Figura 21.11. Uma tal região é denominada um domínio e cada um deles é magnetizado até a magnetização de saturação. Domínios adjacentes são separados por limites (contornos ou paredes) de domínio, através dos quais o sentido de magnetização varia gradualmente (Figura 21.12). Normalmente, os domínios são microscópicos em tamanho e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir de mais de um único domínio. Assim, numa peça macroscópica de material, existirá um grande número de domínios e todos eles podem ter diferentes orientações de magnetização. A magnitude do campo  $M$  para o sólido todo é o vetor soma das magnetizações de todos os domínios, a contribuição de cada domínio sendo pesado por sua fração de volume (contribuição ponderada volumétrica). Para uma amostra não magnetizada, o apropriado vetor soma ponderado das magnetizações de todos os domínios é zero.

Figura 21.11 - Desenho esquemático de domínios num material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam dipolos magnéticos atômicos. Dentro de cada domínio, todos os dipolos estão alinhados, enquanto que o sentido de alinhamento varia de um domínio para um outro.

Figura 21.12 - A mudança gradual na orientação de dipolo magnético através de uma parede de domínio. (A partir de W.D. Kingery, H.K. Bowen e D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2a. Edição, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A densidade de fluxo  $B$  e a intensidade de campo  $H$  não são proporcionais para ferromagnetos e ferrimagnetos. Se o material estiver inicialmente desmagnetizado, então  $B$  varia como uma função de  $H$  como mostrado na Figura 21.13. A curva começa na origem e à medida em que  $H$  é aumentado, o campo  $B$  começa a crescer lentamente e depois mais rapidamente, finalmente se estabilizando e se tornando independente de  $H$ . Este valor máximo de  $B$  é a densidade de fluxo de saturação  $B_s$  e a correspondente magnetização é a magnetização de saturação  $M_s$ , mencionada anteriormente. Uma vez que a permeabilidade  $\mu$  na equação 21.2 é a inclinação da curva  $B$  versus



$H$ , pode-se notar a partir da Figura 21.13 que a permeabilidade varia como dependente de  $H$ . Ocasionalmente, a inclinação da curva  $B$  versus  $H$  em  $H = 0$  é especificada como uma propriedade de material que é denominada *permeabilidade inicial*  $\mu_i$ , como indicada na Figura 21.13.

Figura 21.13 - O comportamento  $B$  versus  $H$  para um material ferromagnético ou ferrimagnético que era inicialmente desmagnetizado. Configurações de domínio durante vários estágios de magnetização estão representadas. Densidade de fluxo de saturação  $B_s$ , magnetização  $M_s$  e permeabilidade inicial  $\mu_i$  estão também indicadas. (Adaptada a partir de O.H. Wyatt e D.Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974).

À medida em que um campo  $H$  é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho pelo movimento dos limites de domínio. Estruturas esquemáticas de domínio estão representadas em vários pontos ao longo da curva  $B$  versus  $H$  na Figura 21.13. Inicialmente, os momentos dos domínios constituintes estão randomicamente orientados de maneira que não existe nenhum campo líquido (resultante)  $B$  (ou  $M$ ). À medida em que campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em sentido favoráveis ao campo aplicado (ou quase alinhados com o mesmo campo) crescem às expensas daqueles que estão desfavoravelmente orientados. Este processo continua com o crescimento da força de campo até que a amostra macroscópica se torne um único domínio, que é aproximadamente alinhado com o campo. A saturação é encontrada quando este domínio, por meio de rotação, se torna orientado com o campo  $H$ . Alteração da estrutura de domínio com o campo magnético para um monocristal de ferro é mostrado na página 676.

A partir da saturação, ponto  $S$  na Figura 21.14, à medida em que o campo  $H$  é reduzido por reversão do sentido do campo, a curva não retrança seu passo original. É produzido um efeito de **histerese** em que o campo  $B$  se atrasa em relação ao campo  $H$ , ou decresce numa taxa menor. Em campo  $H$  igual a zero (ponto  $R$  na curva), existe um campo  $B$  residual que é chamado a **remanescência** ("remanence"), ou densidade de fluxo remanescente,  $B_r$ ; o material remanesce magnetizado na ausência de um campo  $H$  externo.

Figura 21.14 - Densidade de fluxo magnético versus força do campo magnético para um material ferromagnético para saturação direta e reversa (pontos  $S$  e  $S'$ ). O ciclo de histerese está representado pela curva cheia; a linha tracejada indica a magnetização inicial. A remanescência  $B_r$  e a força coersiva  $H_c$  são também mostradas.

O comportamento de histerese e a magnetização permanente pode ser explicados pelo movimento das paredes de domínio. Ao se reverter o sentido do campo a partir do ponto de saturação (ponto  $S$  na Figura 21.14), o processo pelo qual a estrutura de domínio varia é revertido. Primeiro existe uma rotação do domínio individual com o campo revertido. A seguir, domínios tendo momentos magnéticos alinhados com o novo campo se formam e crescem às expensas dos domínios anteriores. Crítica à esta explicação é a resistência ao movimento de paredes de domínio que ocorre em resposta ao aumento do campo magnético no sentido oposto; isto explica o atraso do campo  $B$  em relação ao campo  $H$ , ou histerese. Quando o campo aplicado atinge zero, existe ainda alguma fração de volume de domínios orientados no sentido anterior, o que explica a existência da remanescência  $B_r$ .

Para reduzir o campo  $B$  dentro da amostra até o zero (ponto  $C$  na Figura 21.14), um campo  $H$  de magnitude  $-H_c$  deve ser aplicado num sentido oposto àquele do campo original;  $H_c$  é chamado **coercividade**, ou às vezes a força coerciva. Ao se continuar com o campo aplicado neste sentido inverso, como indicado na figura, saturação é finalmente alcançada no sentido oposto, correspondendo ao ponto  $S'$ . Uma segunda reversão do campo até o ponto da saturação inicial (ponto  $S$ ) completa o ciclo simétrico de histerese e também fornece tanto a remanescência negativa ( $-B_r$ ) quanto a coercividade positiva ( $+H_c$ ).

A curva  $B$  versus  $H$  na Figura 21.14 representa um ciclo de histerese tomado até a saturação. Naturalmente, não é necessário aumentar o campo  $H$  até à saturação antes de reverter o sentido do campo; na Figura 21.15, o ciclo  $NP$  é uma curva de histerese correspondente a menos do que a saturação. Além disso, é possível reverter o sentido do campo em qualquer ponto da curva e gerar outros ciclos de histerese. Um tal ciclo é indicado na curva de saturação da Figura 21.15: para o ciclo  $LM$ , o campo  $H$  é revertido a zero. Um método de desmagnetização de um ferromagneto ou ferrimagneto é ciclá-lo repetidamente num campo  $H$  que alterne o sentido e decresça em magnitude.

Figura 21.15 - Uma curva de histerese com menos do que a saturação (curva  $NP$ ) dentro do ciclo de saturação para um material ferromagnético. O comportamento  $B$ - $H$  para reversão de campo em condições outras que não as de saturação está indicado pela curva  $LM$ .

## 21.8 - MATERIAIS MAGNÉTICOS MACIOS

O tamanho e a forma da curva de histerese para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são de considerável importância prática. A área dentro de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume de um material por ciclo de magnetização-desmagnetização; esta perda de energia é manifestada como calor que é gerado dentro de uma amostra magnética e capaz de elevar a sua temperatura.

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são classificados como *macios* ou *duros* com base em suas características de histerese. Materiais magnéticos macios são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternantes e nos quais as perdas de energia devem ser baixas; um exemplo familiar consiste de núcleos de transformador. Por esta razão, a área relativa dentro do ciclo de histerese deve ser pequena; ela é caracteristicamente fina e estreita, como representada na Figura 21.16. Consequentemente, um material magnético macio deve ter uma alta permeabilidade inicial e uma baixa coercividade. Um material possuindo estas propriedades deve atingir sua magnetização de saturação com um relativamente baixo campo aplicado (isto é, é facilmente magnetizado e desmagnetizado) e ainda tem baixas perdas de energia por histerese.

Figura 21.16 - Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos macios e duros. (A partir de K.M. Ralls, T.H. Courtney e J.Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

O campo de saturação ou magnetização de saturação é determinado somente pela composição do material. Por exemplo, em ferritas cúbicas, substituição de um íon de metal divalente tal como  $\text{Ni}^{2+}$  em  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  mudará a magnetização de saturação. Entretanto, suscetibilidade e coercividade ( $H_c$ ) que também influencia a forma da curva de histerese, são sensíveis às variáveis estruturais outras que não a composição. Por exemplo, um baixo valor de coercividade corresponde ao fácil movimento de paredes de domínio à medida em que o campo magnético varia em magnitude e/ou sentido. Defeitos estruturais tais como partículas de uma fase não-magnética ou vazios no material magnético tendem a restringir o movimento de paredes e domínio e assim aumentam a coercividade. Consequentemente, um material magnético macio deve ser livre de tais defeitos estruturais.

Uma outra consideração de propriedade para materiais magnéticos macios é a resistividade elétrica. Em adição às perdas de energia por histerese acima descritas, perdas de energia podem resultar a partir de correntes elétricas que são induzidas num material magnético por um campo magnético que varia em magnitude e sentido com o tempo; estas são chamadas *correntes parasitas* ("eddy currents" ou de Foucault). É o mais desejável minimizar estas perdas de energia em materiais magnéticos macios pelo aumento da resistividade elétrica. Isto é realizado em materiais ferromagnéticos pela formação de ligas de solução sólida; ligas ferro-silício e ferro-níquel são exemplos. As ferritas cerâmicas são comumente usadas para aplicações que requerem materiais magnéticos macios porque eles são intrinsecamente isolantes elétricos. Sua aplicabilidade é algo limitada, entretanto, porquanto elas tenham relativamente baixas suscetibilidades magnéticas. As propriedades de uma meia dúzia de materiais magnéticos macios estão mostradas na Tabela 21.5.

Tabela 21.5 - Propriedades Típicas para Vários Materiais Magnéticos Macios.

As características de histerese de materiais magnéticos macios podem ser melhoradas para algumas aplicações por um apropriado tratamento térmico na presença de um campo magnético. Usando uma tal técnica, pode ser produzido um ciclo quadrado de histerese, que é desejável em algumas aplicações de amplificadores magnéticos e transformadores de pulso. Em adição, materiais magnéticos macios são usados em geradores, motores, dínamos e circuitos de ligação.

## 21.9 - MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS

Materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, que devem ter uma alta resistência à magnetização. Em termos de comportamento de histerese, um material magnético duro tem uma alta remanescência, coercividade e densidade de fluxo de saturação, bem como baixa permeabilidade magnética inicial e altas perdas de energia por histerese. As características de histerese para materiais magnéticos duros e macios são comparados na Figura 21.16. Às vezes é conveniente relacionar a dureza relativa de um material magnético ao produto de  $B_r$  e  $H_c$ , que é grosseiramente o dobro da energia requerida para desmagnetizar uma unidade de volume de material. Assim, quanto maior o produto  $B_r \times H_c$ , tanto mais duro é o material em termos de suas características magnéticas.

De novo, o comportamento de histerese está relacionado à facilidade com que os contornos de domínio magnético se movem; impedindo-se o movimento da parede de domínio, a coercividade e a suscetibilidade são melhoradas, de maneira que um grande campo externo é requerido para desmagnetização. Além disso, estas características estão interrelacionadas à microestrutura do material. O movimento da parede de domínio é efetivamente impedido quando se provoca a formação de pequenas partículas de precipitado. A maioria dos ímãs permanentes são ferromagnéticos; aços ligados com tungstênio e cromo têm sido usados extensivamente no passado. Estes 2 elementos, sob apropriadas condições de tratamentos térmicos, prontamente combinam-se com o carbono no aço para formar partículas de precipitados de carbeto de tungstênio e cromo, que são especialmente efetivos na obstrução do movimento da parede de domínio. Algumas das ligas magnéticas duras que têm sido desenvolvidas mais recentemente contém um número de elementos de liga, incluindo ferro, cobalto, níquel, alumínio e cobre. Um apropriado tratamento térmico forma extremamente pequenas partículas de mono-domínio e fortemente magnéticas de ferro-cobalto dentro de uma fase não-magnética.

Dos ferrimagnéticos, aqueles mais frequentemente usados como ímãs duros estão as ferritas hexagonais. Tabela 21.16 apresenta algumas das propriedades críticas de vários materiais magnéticos duros.

Tabela 21.6 - Propriedades Típicas de Vários Materiais Magnéticos Duros.

## 21.10 - ESTOCAGEM MAGNÉTICA

Dentro dos poucos anos passados materiais magnéticos têm se tornado crescentemente importantes na área de armazenamento de informação. Isto é especialmente verdade para computadores; enquanto que elementos semicondutores servem como memória primária, discos magnéticos e fitas capazes de estocar maiores quantidades de informação a um custo menor. Em adição, as indústrias de gravadores e de televisão se apoiam pesadamente em fitas magnéticas para armazenamento e reprodução de sequências de áudio e vídeo.

Na essência, "bytes" de computador, som e imagens visuais em forma de sinais elétricos são transferidos a muito pequenos segmentos do meio de armazenamento magnético e aí retidos. Esta transferência para uma fita ou disco e posterior recuperação a partir dos mesmos é feita por meio de uma cabeça, que consiste basicamente de uma bobina de fio ao redor de um núcleo de material magnético no qual é cortada uma brecha. Dados são introduzidos (ou "escritos") pelo sinal elétrico dentro da bobina, que gera um campo magnético através da brecha. Este campo por sua vez magnetiza uma muito pequena área do disco ou fita dentro da proximidade da cabeça. Ao se remover o campo, a magnetização remanesce; isto é, o sinal foi armazenado.

Além disso, a mesma cabeça pode ser utilizada para recuperar (ou "ler") a informação armazenada. Uma voltagem é induzida quando existe uma variação no campo magnético quando a fita ou disco passa pela brecha da bobina da cabeça; isto pode ser amplificado e a seguir convertido de volta para a sua forma ou caráter original.

A maioria dos meios magnéticos consiste de muito pequenas partículas tipo agulha ou aciculares de ferrita de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  ou ligas dopadas deste material; estes são aplicados e ligados a um filme polimérico (para fitas magnéticas) ou a um disco de metal ou de polímero. Durante a sua

manufatura, estas partículas são alinhadas com o seu eixo maior num sentido que fique paralelo à direção do movimento passando pela cabeça (vide Figura 21.17). Cada partícula é um monodomínio que deve ser magnetizado somente com o seu momento magnético se situando ao longo deste eixo. Dois estados magnéticos são possíveis, correspondendo à magnetização de saturação num sentido axial e no seu oposto. Estes 2 estados tornam possível o armazenamento por uma reversão no sentido do campo magnético a partir de uma pequena área de meio de estocagem para uma outra uma vez que numerosas partículas aciculares de tal região passam pela cabeça. Uma falha de reversão entre regiões adjacentes está indicada por um 0.

Figura 21.17 - Uma micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura de um disco de armazenamento magnético. Partículas  $\text{Fe}_1\text{O}_3\text{-}\gamma$  em forma de agulha estão orientadas e embutidas dentro de umaregina epoxy fenólica. 800x. (Fotografia cortesia de P. Rayner e N.L. Head, IBM Corporation).

O ciclo de histerese para o meio de armazenamento magnético deveria ser relativamente grande e quadrado. Estas características asseguram que a estocagem será permanente e, em adição, a reversão da magnetização resultará sobre uma estreita faixa das forças de campo aplicado. A densidade de fluxo de saturação normalmente varia entre 0,4 e 0,6 tesla para estes materiais.

## 21.11 - SUPERCONDUTIVIDADE

Supercondutividade é basicamente um fenômeno elétrico; entretanto, sua discussão foi deferida até este ponto porque existem implicações magnéticas relativas ao estado supercondutor e, em adição, materiais supercondutores são usados principalmente em ímãs capazes de gerar altos campos.

Quando os metais mais puros são resfriados até temperaturas próximas de 0 K, a resistividade elétrica decresce gradualmente, aproximando-se a um valor pequeno ainda finito que é característico do particular metal. Entretanto, existem uns poucos materiais para os quais a resistividade, numa temperatura muito baixa, abruptamente a partir de um valor finito até um valor que é virtualmente zero e remanesce aí durante o subsequente resfriamento. Materiais que exibem este comportamento são chamados *supercondutores* e a temperatura na qual eles atingem a **supercondutividade** é chamada a temperatura crítica  $T_C$ .<sup>3</sup> Os comportamentos resistividade-temperatura para materiais supercondutivos e não-supercondutivos são contrastados na Figura 21.18. A temperatura crítica varia de supercondutor para supercondutor mas se situam entre menos de 1 K e aproximadamente 20 K para metais e ligas metálicas. Recentemente, demonstrou-se quealguns óxidos cerâmicos complexos têm temperaturas críticas que se aproximam de 100K.

---

<sup>3</sup> O símbolo  $T_C$  é usado na literatura científica para representar tanto a temperatura Curie (Seção 21.6) quanto a temperatura crítica. Elas são entidades totalmente diferentes e não deveriam ser confundidas. Nesta discussão elas são denotadas, respectivamente.

---

Figura 21.18 - A dependência da resistividade elétrica em relação à temperatura para materiais condutores normais e supercondutores na vizinhança de 0 K.

Em temperaturas inferiores à  $T_C$ , o estado supercondutor cessará ao se aplicar um suficientemente grande campo magnético, denominado campo crítico  $H_C$ , que depende da temperatura e decresce com o aumento da temperatura. O mesmo pode ser dito para a densidade de corrente; isto é, existe uma densidade de corrente aplicada crítica  $J_C$  abaixo da qual um material é supercondutivo. A Figura 21.19 mostra esquematicamente o limite no espaço temperatura-campo magnético-densidade de corrente separando os estados normal e supercondutor. A posição deste limite dependerá, naturalmente, do material. Para valores de temperatura, campo magnético e densidade de corrente situados entre a origem e este limite, o material será supercondutor; fora deste contorno, a condução é normal.

21.19 - O contorno (limite) de temperatura crítica, densidade de corrente crítica e campo magnético crítico separando estados supercondutor e condutor normal (esquemático).

O fenômeno da supercondutividade tem sido satisfatoriamente explicado por meio de uma teoria bastante complicada. Em essência, o estado supercondutivo resulta de interações atrativas entre pares de elétrons condutores; os movimentos destes elétrons emparelhados se tornam coordenados de maneira que espalhamento por vibrações térmicas e átomos de impureza é altamente ineficiente. Assim, a resistividade, sendo ela proporcional à incidência de espalhamento de elétrons, é zero.

Com base na resposta magnética, materiais supercondutores podem ser divididos em 2 classificações designadas como tipo I e tipo II. Materiais do tipo I, enquanto estiverem no estado supercondutor, são completamente diamagnéticos; isto é, todo o campo magnético aplicado será excluído do corpo do material, um fenômeno conhecido como o *efeito Meissner*, que é ilustrado na Figura 21.20. À medida em que  $H$  é aumentado, o material remanesce diamagnético até que o campo magnético crítico  $H_C$  seja atingido. Neste ponto, a condução se torna normal e ocorre a completa penetração do fluxo magnético. Vários elementos metálicos incluindo alumínio, chumbo e mercúrio pertencem a grupo do tipo I.

Figura 21.20 - Representação do efeito Meissner. (a) Enquanto estiver no estado supercondutor, um corpo de material (círculo) exclui um campo magnético (setas) a partir do interior. (b) O campo magnético penetra o mesmo corpo de material uma vez ele se torne normalmente condutor.

Supercondutores do tipo II são completamente diamagnéticos a baixos campos aplicados e exclusão de campo é total. Entretanto, a transição a partir do estado supercondutor para o estado normal é gradual e ocorre entre os campos crítico inferior e crítico superior, designados  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , respectivamente. As linhas de fluxo magnético começam a penetrar no corpo do material em  $H_{C1}$  e com o aumento do campo magnético, esta penetração continua; em  $H_{C2}$  a penetração de campo é

completa. Para campos entre  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , o material existe naquilo que é denominado um estado misto - estão presentes tanto o estado normal quanto o estado supercondutor.

Supercondutores do tipo II são preferidos em relação ao tipo I para a maioria das aplicações práticas em virtude de suas maiores temperaturas críticas e maiores campos magnéticos críticos. No presente, os 3 mais comumente utilizados supercondutores são as ligas nióbio-zircônio (Nb-Zr) e nióbio-titânio (Nb-Ti) e o composto intermetálico nióbio-estanho  $Nb_3Sn$ . A Tabela 21.7 lista vários tipos de supercondutores dos tipos I e II, suas temperaturas críticas e suas densidades críticas de fluxo magnético.

Tabela 21.7 - Temperaturas Críticas e Fluxos Magnéticos Críticos para Seleccionados Materiais Supercondutores.

Muito recentemente, verificou-se que uma família de materiais cerâmicos que normalmente são eletricamente isolantes são supercondutores com inordinariamente altas temperaturas críticas. Pesquisa inicial foi centrada no óxido de ítrio-bário-ferro,  $YBa_2Cu_3O_7$ , que tem uma complexa estrutura cristalina do tipo perovskita (Seção 13.2) e uma temperatura crítica ao redor de 95 K. Novos materiais cerâmicos supercondutores reportados como tendo ainda mais altas temperaturas críticas continuam sendo correntemente desenvolvidos. O potencial tecnológico destes materiais é extremamente promissor porquanto suas temperaturas críticas estão acima de 77K, o que permite o uso do nitrogênio líquido, um refrigerante muito barato em comparação com o hidrogênio líquido e o hélio líquido. Estes novos supercondutores cerâmicos não são isentos de desvantagens, a principal delas sendo a sua natureza frágil. Esta característica limita a capacidade destes materiais de serem fabricados em formas úteis tais como fios.

O fenômeno da supercondutividade tem muitas implicações práticas importantes. Ímãs supercondutores capazes de gerar altos campos com baixo consumo de potência estão sendo correntemente empregados em teste científico e em equipamento de pesquisa. Em adição, eles são usados para a obtenção de imagens de ressonância magnética (MRI) no campo médico como uma ferramenta de diagnose. Anormalidades nos tecidos do corpo humano e nos órgãos podem ser detetadas com base na produção de imagens de seção reta. Análise química dos tecidos do corpo humano é também possível usando espectroscopia de ressonância magnética (MRS). Existem também numerosas outras aplicações potenciais. Algumas das áreas que se encontram em exploração incluem (1) transmissão de potência elétrica através de materiais supercondutores - perdas de potência seriam extremamente baixas e o equipamento poderia operar a baixos níveis de voltagem; (2) ímãs para aceleradores de partículas de alta energia; (3) ligação de maior velocidade e transmissão de sinal em maior velocidade nos computadores; e (4) trens magneticamente levitados de alta velocidade, onde a levitação resulta da repulsão do campo magnético. O impeditivo principal para a larga aplicação destes materiais supercondutores é, naturalmente, dificuldade de atingir e manter temperaturas extremamente baixas. Esperançosamente este problema será superado com o desenvolvimento de nova geração de supercondutores com razoavelmente altas temperaturas críticas.

## SUMÁRIO

As propriedades magnéticas macroscópicas de um material são uma consequência de interações entre um campo magnético externo e os momentos de dipolo magnéticos dos átomos constituintes. Associados a cada um dos elétrons individuais estão os momentos magnéticos tanto de orbital quanto de "spin". O momento magnético resultante (líquido) para um átomo é justo a soma das contribuições de seus elétrons, onde haverá cancelamento de momento de "spin" e de orbital para pares de elétrons.

Diamagnetismo resulta de mudanças no movimento orbital do elétron que é induzida por um campo externo. O efeito é extremamente pequeno e com sentido oposto ao do campo aplicado. Todos os materiais são diamagnéticos. Materiais paramagnéticos são aqueles tendo dipolos atômicos permanentes, que são acionados individualmente e são alinhados no sentido de um campo externo. De vez que as magnetizações são relativamente pequenas e persistem apenas quando houver a presença de um campo aplicado, materiais diamagnéticos e paramagnéticos são considerados como sendo não-magnéticos.

Magnetizações grandes e permanentes podem ser estabelecidas dentro dos metais ferromagnéticos (Fe, Co, Ni). Momentos de dipolo magnético atômico têm origem no "spin", que são emparelhados e mutuamente alinhados com momentos de átomos adjacentes.

Emparelhamento antiparalelo de momento de "spin" de cátions adjacentes é encontrado em materiais iônicos. Aqueles nos quais existe cancelamento total de momentos de "spin" são denominados antiferromagnéticos. Com ferrimagnetismo, magnetização permanente é possível porque o cancelamento de momento de "spin" é incompleto. Para ferritas cúbicas, a magnetização líquida resulta a partir de íons divalentes (por exemplo,  $\text{Fe}^{2+}$ ) que residem nos sítios octaédricos da rede, os momentos de "spin" deles sendo mutuamente alinhados.

Com a elevação da temperatura, vibrações térmicas aumentadas tendem a contrabalançar as forças de emparelhamento de dipolo em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Consequentemente, a magnetização de saturação gradualmente decresce com a elevação da temperatura, até à temperatura Curie, ponto em que ela cai até praticamente zero; acima da  $T_c$  estes materiais são paramagnéticos.

Abaixo da sua temperatura Curie, um material ferromagnético ou ferrimagnético é composto de domínios - regiões de pequeno volume dentro das quais todos os momentos de dipolo estão mutuamente alinhados e a magnetização se encontra saturada. A magnetização total do sólido é justo o apropriadamente ponderado vetor soma das magnetizações de todos estes domínios. À medida em que um campo magnético externo é aplicado, domínios tendo vetores de magnetização orientados no sentido do campo crescem às expensas dos domínios que orientações de magnetização desfavoráveis. Numa saturação total, o sólido todo se encontra como um mono-domínio e a magnetização é alinhada com o sentido do campo. A variação na estrutura do domínio com o aumento ou reversão do campo magnético é realizada pelo movimento das paredes de domínio. Ambas as histereses (o retardamento do campo  $B$  atrás do campo aplicado  $H$ ) bem como a magnetização permanente (ou remanescente) resulta a partir da resistência ao movimento destas paredes de domínio.

Para materiais magnéticos macios, domínios de paredes de domínio é fácil durante a magnetização e desmagnetização. Consequentemente, eles têm pequenos ciclos de histerese e baixas perdas de energia. O movimento da parede de domínio é mais difícil para materiais magnéticos duros, que resultam em ciclos de histerese maiores; uma vez que maiores campos são requeridos para desmagnetizar estes materiais, a magnetização é mais permanente.

Supercondutividade têm sido observada num número de materiais, nos quais, ao serem resfriados e na vizinhança da temperatura de zero absoluto, a resistividade elétrica desaparece. O



estado supercondutor cessa de existir se a temperatura, campo magnético ou densidade de corrente excederem o valor crítico. Para supercondutores do tipo I, a exclusão de campo magnético é completa abaixo do campo crítico e a penetração de campo é completa uma vez  $H_C$  seja excedido. Esta penetração é gradual com o aumento do campo magnético para os materiais do tipo II. Novas cerâmicas de óxidos complexos estão sendo desenvolvidas com relativamente altas temperaturas críticas, que permitem o uso do barato nitrogênio líquido como um refrigerante.

## TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Antiferromagnetismo	Ferrita (cerâmica)	Magnetização
Magneton de Bohr	Ferromagnetismo	Paramagnetismo
Coercividade	Material magnético duro	Permeabilidade
Temperatura Curie	Histerese	Remanescência
Diamagnetismo	Densidade de fluxo magnético	Magnetização de saturação
Domínio	Força de campo magnético	Material magnético macio
Ferrimagnetismo	Suscetibilidade magnética	Supercondutividade

## 22. PROPRIEDADES ÓTICAS

### 22.1 – INTRODUÇÃO

Por “propriedade ótica” entende-se uma resposta de um material quando exposto à radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível. Este capítulo primeiro discute alguns dos princípios e conceitos básicos relacionados à natureza da radiação eletromagnética e suas possíveis interações com materiais sólidos. Os assuntos a seguir explorados são os comportamentos óticos de materiais metálicos e não metálicos em termos de suas características de absorção, reflexão e transmissão. As seções finais dão uma abordagem geral sobre luminescência, fotocondutividade e ampliação de luz por emissão estimulada de radiação (laser) e a utilização prática desses fenômenos.

## CONCEITOS BÁSICOS

### 22.2 – RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

No sentido clássico, radiação eletromagnética é considerada como sendo do tipo ondulatório, consistindo de componentes de campos elétrico e magnético que são perpendiculares entre si e também em relação à direção de propagação (Figura 22.1). Luz, calor (ou energia radiante), radar, ondas de rádio e raios-X são todas formas de radiação eletromagnética. Cada uma 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* de radiação estende-se a grande faixa que vai dos raios- $\gamma$  (emitidos por materiais radiativos) e tendo comprimentos de onda da ordem de  $10^{-12}\text{m}$  ( $10^{-3}\text{nm}$ ), através dos raios-X, ultravioleta, visível, infravermelho e, finalmente, ondas de rádio com comprimentos de onda tão grandes quanto  $10^5\text{m}$ . Este espectro, numa escala logarítmica está mostrado na Figura 22.2.

Figura 22.1 – Uma onda eletromagnética mostrando campo elétrico  $E$  e componentes do campo magnético  $H$  e comprimento de onda  $\lambda$ .

Figura 22.2 – O espectro de radiação eletromagnética, incluindo faixas de comprimento de onda para várias cores no espectro visível.

A luz visível fica dentro de uma região estreita no espectro, com comprimentos de onda variando entre cerca de  $0,4\ \mu\text{m}$  ( $4 \times 10^{-7}\text{m}$ ) e  $0,7\ \mu\text{m}$ . A cor percebida é determinada pelo comprimento de onda; por exemplo, radiação tendo um comprimento de onda de aproximadamente  $0,4\ \mu\text{m}$  aparece como violeta, enquanto que verde e vermelho ocorrem ao redor de  $0,5$  e  $0,65\ \mu\text{m}$ , respectivamente. As faixas espectrais para as várias cores estão incluídas na Figura 22.2. A luz branca é simplesmente uma mistura de cores. A discussão que se segue concerne principalmente com esta radiação visível, por definição a única radiação à qual o olho é sensível.

Toda a radiação eletromagnética atravessa um vácuo na mesma velocidade, aquela da luz, isto é,  $3 \times 10^8\ \text{m/s}$  ( $186000\ \text{milhas/s}$ ). Esta velocidade,  $c$ , está relacionada à

permissividade elétrica de um vácuo  $\epsilon_0$  e a permeabilidade magnética de um vácuo  $\mu_0$  através

$$c = 1/(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2} \quad (22.1)$$

Assim existe uma associação entre a constante eletromagnética  $c$  e essas constantes elétrica e magnética.

Além disso, a frequência  $\nu$  e o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação eletromagnética são uma função da velocidade de acordo com

$$c = \lambda \nu \quad (22.2)$$

Frequência é expressa em termos de hertz (Hz) e  $1 \text{ Hz} = 1$  ciclo por segundo. Faixas de frequência para as várias formas de radiação eletromagnética estão também incluídas no espectro (Figura 22.2).

Às vezes é mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética do ponto de vista da mecânica quântica, no sentido de que a radiação, em vez de consistir de ondas, é composta de grupos ou pacotes de energia, que são chamados **fótons**. Diz-se que a energia  $E$  de um fóton é quantizada, ou pode ter apenas valores específicos, definidos pela correlação

$$E = h \nu = hc/\lambda \quad (22.3)$$

onde  $h$  é uma constante universal denominada **constante de Planck**, que tem um valor de  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ . Assim a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação, ou inversamente proporcional ao comprimento de onda. Energias de fóton são também incluídas no espectro eletromagnético (Figura 22.2).

Quando se estiver descrevendo fenômenos óticos envolvendo as interações entre radiação e matéria, uma explicação é às vezes facilitada quando a luz é tratada em termos de fótons. Em outras ocasiões, um tratamento ondulatório é mais apropriado; num tempo ou noutro, ambas abordagens são usadas na presente discussão.

## 22.3 – INTERAÇÕES DA LUZ COM SÓLIDOS

Quando a luz se procede de um ambiente para um outro (por exemplo, do ar para dentro de uma substância sólida), várias coisas acontecem. Uma outra da radiação da luz pode ser transmitida através do meio, uma segunda parte será absorvida e uma terceira parte será refletida na interface entre os dois meios. A intensidade  $I_o$  do feixe incidente à superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletidos, denotadas como  $I_T$ ,  $I_A$  e  $I_R$ , respectivamente, ou

$$I_o = I_T + I_A + I_R \quad (22.4)$$

A intensidade de radiação, expressa em watts por metro quadrado, corresponde à energia que está sendo transmitida por unidade de tempo através de uma unidade de área que é perpendicular à direção de propagação.

Uma forma alternada da Equação 22.4 é

$$T + A + R = 1 \quad (22.5)$$

onde  $T$ ,  $A$  e  $R$  representam, respectivamente, a transmissividade ( $I_T/I_o$ ), absorvidade ( $I_A/I_o$ ) e a refletividade ( $I_R/I_o$ ), ou as frações da luz incidente que são transmitidas, absorvidas e refletidas por um material; sua soma deve ser igual à unidade, de vez que toda a luz incidente é transmitida, absorvida ou refletida.

Materiais que são capazes de transmitir luz com relativamente poucas absorção e reflexão são **transparentes** – pode-se ver através deles. Materiais **translúcidos (ou translúcidos)** são aqueles através dos quais luz é transmitida de modo difuso; isto é, a luz é espalhada dentro do interior, em graus que objetos não são claramente distinguíveis quando vistos através de uma amostra do material. Aqueles materiais que são impermeáveis à transmissão da luz visível são denominados **opacos**.

Metais brutos são opacos através de todo o espectro visível; isto é, todas as radiações da luz são absorvidas ou refletidas. Por outro lado, materiais eletricamente isoladores podem ser tornados transparentes. Além disso, alguns materiais semicondutores são transparentes enquanto que outros são opacos.

## 22.4 – INTERAÇÕES ATÔMICAS E ELETRÔNICAS

Os fenômenos óticos que ocorrem dentro de materiais sólidos envolvem interações entre a radiação eletromagnética e átomos, íons e/ou elétrons. Duas das mais dessas interações são polarização eletrônica e transições de energia eletrônica.

### (a) Polarização Eletrônica

Um componente de uma onda eletromagnética é simplesmente um campo elétrico flutuante (Figura 22.1). Para a faixa visível de frequências, esse campo elétrico interage com a nuvem eletrônica que circunda cada átomo dentro do seu passo de tal maneira a induzir polarização eletrônica, ou para deslocar a nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo com cada mudança em direção (sentido) do componente de campo elétrico, como demonstrado na Figura 19.29a. Duas consequências dessa polarização são: (1) alguma parte da energia radiante pode ser absorvida e (2) ondas de luz são retardadas em velocidade quando elas passam através do meio. A segunda consequência é manifestada como refração, um fenômeno a ser discutido na Seção 22.5.

Figura 19.29. (a) Polarização eletrônica que resulta da distorção de uma nuvem eletrônica atômica por um campo elétrico. (b) Polarização iônica que resulta do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (c) Resposta de dipolos elétricos permanentes (setas) a um campo elétrico aplicado, produzindo polarização de orientação. (Fonte: O.H. Wyatt e D.Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.)

### (b) Transições Eletrônicas

A absorção e emissão de radiação eletromagnética pode envolver transições eletrônicas a partir de um estado de energia para o outro. Para o propósito desta discussão, consideremos um átomo isolado, o diagrama da energia do elétron para o qual se encontra representado na Figura 22.3. Um elétron pode ser excitado a partir de um estado ocupado de

energia  $E_2$  para um estado vazio de energia superior, denotado  $E_4$ , pela absorção de um fóton de energia. A mudança em energia experimentada pelo elétron,  $DE$ , depende da frequência de radiação como se segue:

$$DE = h\nu \quad (22.6)$$

onde, de novo,  $h$  é a constante de Planck. Neste ponto é importante que vários conceitos sejam entendidos. Primeiro, uma vez que os estados de energia para o átomo são discretos, existem apenas valores específicos de  $DE$  entre os níveis de energia; assim, apenas os fótons de frequências correspondendo a  $DE$  possíveis para o átomo podem ser absorvidos por transições eletrônicas. Além disso, toda a energia de um fóton é absorvida em cada evento de excitação.

Figura 22.3 – Para um átomo isolado, uma ilustração esquemática de uma absorção de fóton pela excitação de um elétron a partir de um estado de energia para outro. A energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser exatamente igual à diferença em energia entre os dois estados ( $E_4 - E_2$ ).

Um segundo importante conceito é que um elétron estimulado não pode remanescer num **estado excitado** indefinidamente; após um pequeno tempo, ele cai ou retorna de volta para o seu **estado terreno** (estado do chão, “ground state”) ou nível não excitado com uma reemissão de radiação eletromagnética. Vários passos de decaimento são possíveis e esses são discutidos mais tarde. Em qualquer caso, deve existir uma conservação de energia para transições eletrônicas de absorção e emissão.

Como mostram as discussões que se seguem, as características óticas de materiais sólidos que relacionam à absorção e emissão de radiação eletromagnética são explicadas em termos da estrutura de banda eletrônica do material (estruturas de banda possíveis foram discutidas na Seção 19.5) e os princípios relacionados às transições eletrônicas, como delineados nos dois parágrafos precedentes.

## PROPRIEDADES ÓTICAS DE METAIS

Considere-se os esquemas de banda de energia eletrônica para metais como ilustrados na Figura 19.4a e 19.4b; em ambos os casos uma banda de alta energia está apenas parcialmente preenchida com elétrons. Metais são opacos porque a radiação incidente tendo frequências dentro da faixa visível excita elétrons para dentro dos estados de energia desocupados acima da energia de Fermi, como demonstrado na Figura 22.4a; como uma consequência, a radiação incidente é absorvida de acordo com a Equação 22.6. Absorção total está dentro de uma muito fina camada externa usualmente menor do que  $0,1\mu\text{m}$ ; assim, apenas filmes metálicos mais finos do que  $0,1\mu\text{m}$  são capazes de transmitir a luz visível.

Figura 19.4. As várias possíveis estruturas de banda eletrônica em sólidos a 0 K. (a) A estrutura de banda eletrônica encontrada em metais tais como cobre, na qual existem disponíveis estados eletrônicos acima e adjacente a estados preenchidos, na mesma banda. (b) A estrutura de banda eletrônica de metais tais como magnésio, onde existe uma superposição da banda de valência preenchida com uma banda de condução vazia. (c) A estrutura de banda eletrônica característica de isoladores; a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por uma relativamente grande lacuna (“gap”,  $> 2\text{eV}$ ). A estrutura de banda eletrônica encontrada nos semicondutores, que é a mesma daquela para isoladores exceto que a lacuna (“gap”) da banda é relativamente estreita ( $< 2\text{eV}$ ).

Figura 22.4 (a) Representação esquemática do mecanismo de absorção fotônica por materiais metálicos na qual um elétron é excitado até um estado desocupado de maior energia. A mudança na energia do elétron  $DE$  é igual à energia do fóton. (b) Reemissão de um fóton de luz pela transição direta de um elétron a partir de um estado de energia alta para um estado de energia baixa.

Todas as frequências da luz visível são absorvidas por metais por causa dos continuamente disponíveis estados eletrônicos vazios, que permitem transições eletrônicas como na Figura 22.4a. De fato, metais são opacos a toda a radiação eletromagnética na extremidade inferior do espectro de frequência, desde ondas de rádio, passando pelo infravermelho, o visível e indo até cerca da metade da radiação ultravioleta. Metais são transparentes à radiação de alta frequência (raios-X e raios- $\gamma$ ).

A maioria da radiação absorvida é retransmitida a partir da superfície em forma de luz visível do mesmo comprimento de onda, que aparece como luz refletida; uma transição eletrônica acompanhando reradiação é mostrada na Figura 22.4b. A refletividade para a maioria dos metais está entre 0,90 e 0,95; alguma fração pequena da energia dos processos de decaimento eletrônico é dissipada como calor.

Uma vez que metais são opacos e altamente refletivos, a cor percebida é determinada pela distribuição de comprimento de onda da radiação que é refletida e não absorvida. Uma aparência prateada brilhante quando exposta à 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 número, é aproximadamente a mesma daquela do feixe incidente. Alumínio e prata são dois metais que exibem esse comportamento refletivo. Cobre e ouro aparecem como vermelho-laranja e amarelo, respectivamente, porque uma parte da energia associada com os fótons de luz tendo pequenos comprimentos de onda não é reemitido como luz visível.

## PROPRIEDADES ÓTICAS DE NÃO-METAIS

Em virtude de suas estruturas de banda de energia de elétron, materiais não metálicos podem ser transparentes à luz visível. Portanto, em adição à reflexão e absorção, fenômenos de refração e transmissão também necessitam ser considerados.

### 22.5 – REFRAÇÃO

Luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes experimenta um decréscimo em velocidade e, como um resultado, é dobrada na interface; esse fenômeno é denominado **refração**. O **índice de refração**  $n$  de um material é definido como a razão da sua velocidade num vácuo  $c$  para a velocidade  $v$  num meio, ou

$$n = c/v \quad (22.7)$$

A magnitude de  $n$  (ou o grau de dobramento) dependerá do comprimento de onda da luz. Esse efeito é graficamente demonstrado pela familiar dispersão ou separação de um feixe de luz branca em suas cores componentes por um prisma de vidro. Cada cor é defletida por uma diferente quantidade quando ela atravessa através e sai do vidro, o que resulta na

separação das cores. Não apenas o índice de refração afeta o passo ótico da luz, mas também, conforme explicado abaixo, ele influencia a fração de luz incidente que é refletida na superfície.

Justo como a Equação 22.1 define a magnitude de  $c$ , uma expressão equivalente fornece a velocidade da luz  $v$  num meio como

$$v = 1 / (\epsilon\mu)^{1/2} \quad (22.8)$$

Onde  $\epsilon$  e  $\mu$  são, respectivamente, a permissividade e permeabilidade da particular substância. A partir da Equação 22.7, nós temos

$$n = c/v = (\epsilon\mu)^{1/2} / (\epsilon_0\mu_0)^{1/2} = (\epsilon_r\mu_r)^{1/2} \quad (22.9)$$

onde  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$  são a constante dielétrica e a permeabilidade magnética relativa, respectivamente. Uma vez que a maioria das substâncias são apenas levemente magnéticas,  $\mu_r \cong 1$ , e

$$n \cong (\epsilon_r)^{1/2} \quad (22.10)$$

Assim, para materiais transparentes, existe uma relação entre o índice de refração e a constante dielétrica. Conforme anteriormente mencionado, o fenômeno da refração está relacionado à polarização eletrônica (Seção 22.4) nas relativamente altas frequências para luz visível; assim, a componente eletrônica da constante dielétrica pode ser determinada a partir de medidas de índice de refração usando a Equação 22.10.

Uma vez que o retardamento da radiação eletromagnética num meio resulta a partir de polarização eletrônica, o tamanho dos átomos ou íons constituintes tem uma considerável influência sobre a magnitude deste efeito – geralmente, quanto maior um átomo ou íon, tanto maior será a polarização eletrônica, tanto mais lenta a velocidade e tanto maior o índice de refração. O índice de refração de um vidro soda-cal típico é aproximadamente 1,5. Adições de íons maiores de bário e chumbo (como BaO e PbO) a um vidro aumentará  $n$  significativamente. Por exemplo, vidros altamente chumbados contendo 90% em peso de PbO têm um índice de refração de aproximadamente 2,1.

Para cerâmicas cristalinas que têm estruturas cristalinas cúbicas, e para vidros, o índice de refração é independente da direção cristalográfica (isto é, ele é isotrópico). Cristais não cúbicos, por outro lado, têm um  $n$  anisotrópico; isto é, o índice é o máximo ao longo de direções que têm a máxima densidade iônica. A Tabela 22.1 fornece índices de refração para vários vidros, cerâmicas transparentes, e polímeros. Valores médios são fornecidos para cerâmicas cristalinas nas quais  $n$  é anisotrópico.

Tabela 22.1 – Índices de refração para Alguns Materiais Transparentes

## 22.6 – REFLEXÃO

Quando radiação luminosa passa de um meio para um outro tendo um diferente índice de refração, uma parte da luz é espalhada na interface entre os dois meios mesmo se ambos forem transparentes. A refletividade  $R$  representa a fração da luz incidente que é refletida na interface, ou

$$R = I_R / I_o \quad (22.11)$$

Onde  $I_o$  e  $I_R$  são as intensidades dos feixes incidente e refletido, respectivamente. Se a luz é normal (ou perpendicular) à interface, então

$$R = ([n_2 - n_1]/[n_2 + n_1])^2 \quad (22.12)$$

onde  $n_1$  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 a partir de um vácuo ou ar para dentro de um sólido  $s$ , então

$$R = ([n_s - 1]/[n_s + 1])^2 \quad (22.13)$$

uma vez o índice de refração do ar é muito próximo da unidade. Assim, quanto maior o índice de refração do sólido, tanto maior é a refletividade. Para vidros de silicato típicos, a refletividade é aproximadamente 0,05. Justo como o índice de refração de um depende do comprimento de onda da luz incidente, o mesmo acontece com a variação da refletividade com o comprimento de onda. Perdas por reflexão de lentes e outros instrumentos óticos são minimizados significativamente pelo revestimento da superfície refletora com muito finas camadas de materiais dielétricos tais como fluoreto de mgnésio ( $MgF_2$ ).

## 22.7 – ABSORÇÃO

Materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível; e, se transparente, eles às vezes aparecem coloridos. Em princípio, radiação luminosa é absorvida nesse grupo de materiais por três mecanismos básicos, que também influenciam as características de transmissão desses não-metais. Um desses é a polarização eletrônica (Seção 22.4). Absorção por polarização eletrônica é importante somente em altas frequências na vizinhança da frequência de relaxação dos átomos consituíntes. Os outros dois mecanismos envolvem transições eletrônicas, que dependem da estrutura de banda de energia eletrônica do material; estruturas de banda para semicondutores e isoladores foram discutidos na Seção 19.5. Um desses mecanismos de absorção envolve a absorção como uma consequência de excitações eletrônicas através da lacuna de banda; o outro está relacionado a transições eletrônicas para níveis de impureza ou de defeitos que se situam dentro da lacuna (“gap”).

Absorção de um fóton de luz pode ocorrer pela promoção ou excitação de um elétron a partir de banda de valência quase toda preenchida, através da lacuna de banda, e para dentro de um estado vazio dentro da banda de condução, como demonstrado na Figura 22.5a; um elétron livre na banda de condução e um buraco na banda de valência são criados. De novo, a energia de excitação  $DE$  está relacionada à frequência do fóton absorvido através da Equação 22.6. Essas excitações com a acompanhante absorção podem ocorrer somente se a energia do fóton for maior do que a lacuna de banda  $E_g$ , isto é, se

$$h\nu > E_g \quad (22.14)$$

ou, em termos de comprimento de onda,

$$hc/\lambda > E_g \quad (22.15)$$

Figura 22.5. (a) Mecanismo de absorção de fóton para materiais não metálicos nos quais um elétron é excitado através da lacuna da banda, deixando para trás um buraco na banda de



valência. A energia do fóton absorvido é  $DE$ , que é necessariamente maior do que a energia da lacuna da banda  $E_g$ . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição direta de elétron através da lacuna da banda.

O comprimento de onda mínimo para a luz visível  $\lambda(\min)$  é de cerca de  $0,4\mu\text{m}$  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 máxima energia de lacuna de banda  $E_g(\max)$  para a qual absorção de luz visível é possível é justo

$$\begin{aligned} E_g(\max) &= hc/\lambda(\min) \\ &= [(4,13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})]/(4 \times 10^{-7} \text{ m}) \\ &= 3,1 \text{ eV} \end{aligned} \quad (21.16a)$$

Ou, nenhuma luz visível é absorvida por materiais não metálicos tendo energias de lacuna de energia maiores do que cerca de 3,1 eV; esses materiais, se de alta pureza, aparecerão transparentes e incolores.

Por outro lado, o comprimento de onda máximo para luz visível  $\lambda(\max)$  é cerca de  $0,7 \mu\text{m}$ ; cálculo da energia de lacuna de banda mínima  $E_g(\min)$  para a qual existe absorção de luz visível é de acordo com

$$\begin{aligned} E_g(\min) &= hc/\lambda(\max) \\ &= (4,13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})/(7 \times 10^{-7} \text{ m}) \end{aligned} \quad (22.16b)$$

Este resultado significa que toda luz visível é absorvida pelas transições da banda de valência para a banda de condução para aqueles materiais semicondutores que têm energias de lacuna de banda menores do que cerca de 1,8 eV; assim esses materiais são opacos. Apenas uma porção do espectro visível é absorvido por materiais tendo energias de lacuna de banda entre 1,8 e 3,1 eV; consequentemente, esses materiais aparecem coloridos.

Cada material não metálico se torna opaco em algum comprimento de onda, que depende da magnitude da sua  $E_g$ . Por exemplo, diamante, tendo uma lacuna de banda de 5,6 eV, é opaco à radiação tendo comprimentos de onda menores do que cerca de  $0,22 \mu\text{m}$ .

Absorção de radiação de luz pode também ocorrer em sólidos dielétricos tendo lacunas de banda largas, por transições eletrônicas outras que não a da banda de valência para a banda de condução. Se impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos estiverem presentes, níveis de elétrons dentro da lacuna de banda podem ser introduzidos, tais como os níveis doador e aceitador (Seção 19.11), exceto que eles se situam mais próximos do centro da lacuna de banda. Radiação luminosa de comprimentos de onda específicos pode ser absorvidos como um resultado de transições eletrônicas a partir desses níveis ou para esses níveis, dentro da lacuna de banda, como ilustrado na Figura 22.6a.

Figura 22.6. (a) Os mecanismos de excitação eletrônica, a partir de um nível de impureza que se situa dentro da lacuna de banda, por absorção de um fóton de luz. (b) Emissão de dois fótons envolvendo decaimento eletrônico primeiro para dentro de um estado impureza, e finalmente para dentro do estado terreno (“ground state”). (c) Geração tanto de um fonon quanto de um fóton quando um elétron excitado cai primeiro dentro de um nível impureza e finalmente de volta para o seu estado terreno.

De novo, energia eletromagnética que é absorvida por excitações eletrônicas deve ser dissipada de alguma maneira; vários mecanismos são possíveis. Por excitações a partir da banda de valência para dentro da banda de condução, essa dissipação pode ocorrer via recombinação direta de elétron e buraco de acordo com a reação



que é representada esquematicamente na Figura 22.5b. Em adição, transições eletrônicas em multi-estágio podem ocorrer, as quais envolvem níveis de impurezas situando-se na lacuna da banda. Uma possibilidade, como indicado na Figura 22.6b, é a emissão de dois fótons; um é emitido quando o elétron cai a partir de um estado na banda de condução para o nível impureza, o outro é emitido quando ele se decai de volta para dentro da banda de valência. Ou, alternativamente, uma das transições pode envolver a geração de um fóton (Figura 22.6c), onde a energia associada é dissipada na forma de calor.

A intensidade da radiação absorvida resultante depende do caráter do meio bem como comprimento do passo dentro do mesmo. A intensidade de radiação transmitida ou não absorvida  $I_r$  decresce continuamente com a distância  $x$  que a luz atravessa:

$$I_r = I_o e^{-bx} \quad (22.18)$$

Onde  $I_o$  é a intensidade da radiação incidente não refletida e  $b$ , o *coeficiente de absorção* (em  $\text{mm}^{-1}$ ), é característico do particular material; além disso,  $b$  varia com o comprimento de onda da radiação incidente. O parâmetro distância  $x$  é medido a partir da superfície incidente para dentro do material. Materiais que têm grandes valores de  $b$  são considerados como sendo altamente absorvedores.

## 22.8 – TRANSMISSÃO

Os fenômenos de absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados a uma passagem de luz através de um sólido transparente, como mostrado na Figura 22.7. Para um feixe incidente  $I_o$  que impinge sobre a superfície frontal de uma amostra de espessura  $l$  e coeficiente de absorção  $b$ , a intensidade transmitida na face posterior  $I_T$  é

$$I_T = I_o (1 - R)^2 e^{-bl} \quad (22.19)$$

onde  $R$  é a reflectância; para esta expressão, é suposto que o mesmo meio existe do lado de fora tanto da face frontal quanto da face posterior. A dedução da Equação 22.19 é deixada como um dever de casa.

Figura 22.7. Transmissão de luz através de um meio transparente para o qual existe uma reflexão nas faces tanto frontal quanto traseira, bem como absorção dentro do meio. (Adaptada a partir 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, New York, reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Assim a fração da luz incidente que é transmitida através de um material transparente depende das perdas que incorreram por absorção e reflexão. De novo, a soma da refletividade  $R$ , absorvidade  $A$  e transmissividade  $T$  é unitária de acordo com a Equação 22.5. Também, cada uma das variáveis  $R$ ,  $A$  e  $T$  depende do comprimento de onda da luz. Isso é demonstrado

dentro da região visível do espectro para um vidro verde na Figura 22.8. Por exemplo, para luz tendo um comprimento de onda de  $0,4\ \mu\text{m}$ , as frações transmitida, absorvida e refletida são aproximadamente 0,90, 0,05 e 0,05, respectivamente. Entretanto, em  $0,55\ \mu\text{m}$ , as respectivas frações se deslocaram para cerca de 0,50, 0,48 e 0,02.

Figura 22.8 A variação com o comprimento de onda das frações da luz incidente transmitida, absorvida e refletida através de um vidro verde. (Fonte W.D. Kingery, H. K. Bowen e D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2a. edição. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

## 22.9 – COR

Materiais transparentes aparecem coloridos como uma consequência de faixas de comprimentos de onda específicos de luz que são seletivamente absorvidos; a cor discernida é um resultado da combinação de comprimentos de onda que são transmitidos. Se a absorção for uniforme para todos os comprimentos de onda visíveis, o material aparecerá incolor; exemplos incluem vidros inorgânicos de alta pureza e monocristais de alta pureza de diamantes e safira.

Usualmente, qualquer absorção seletiva é por excitação eletrônica. Uma tal situação envolve materiais semicondutores que têm lacunas de banda dentro da faixa de energias de fóton para luz visível (1,8 a 3,1 eV). Assim a fração da luz visível tendo energias maiores do que  $E_g$  é seletivamente absorvida por transições eletrônicas banda de valência-banda de condução. Naturalmente, uma parte dessa radiação absorvida é reemitida quando os elétrons excitados retornam aos seus estados de energia mais baixos originais. Não é necessário que essa reemissão ocorra na mesma frequência que aquela da absorção; a frequência e a associada energia podem ser menores em casos de transições eletrônicas multirradiativas (Figura 22.6b) ou não-radiativas (Figura 22.6c). Como um resultado, a cor depende da distribuição de frequência dos feixes de luz tanto transmitidos quanto reemitidos.

Por exemplo, sulfeto de cádmio (CdS) tem uma lacuna de banda de cerca de 2,4 eV; portanto, ele absorve fótons tendo energias maiores do que cerca de 2,4 eV, que corresponde a porções azul e violeta do espectro visível; uma parte dessa energia é reradiada como luz tendo outros comprimentos de onda. Luz visível não-absorvida consiste de fótons tendo energias entre cerca de 1,8 e 2,4 eV. Sulfeto de cádmio assume uma cor amarelo-laranja por causa da composição do feixe transmitido.

Com cerâmicas isoladoras, impurezas específicas também introduzem níveis eletrônicos dentro da lacuna de banda proibida, como discutido acima. Fótons tendo energias menores do que aquela da lacuna da banda podem ser absorvidos como uma consequência de excitações eletrônicas envolvendo átomos ou íons impurezas como demonstrado na Figura 22.6a; naturalmente, alguma reemissão provavelmente ocorrerá. De novo, a cor do material é uma função da distribuição de comprimentos de onda que são encontrados no feixe transmitido.

Por exemplo, monocristal de alta pureza de óxido de alumínio ou safira é incolor. Ruby, que tem uma cor vermelha brilhante, é simplesmente safira à qual se adicionou 0,5 a 2% de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). O íon  $\text{Cr}^{3+}$  substitui o íon  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, além disso, introduz níveis de impureza dentro da larga lacuna de banda de energia da safira. Comprimentos de onda específicos são absorvidos preferencialmente como uma consequência de transições eletrônicas para esses níveis de impurezas ou a partir deles. A transmitância como uma função de comprimento de onda para safira e rubi é mostrada na Figura 22.9. Para a safira, transmitância é relativamente constante com comprimento de onda

ao longo do espectro visível, que explica a natureza incolor deste material. Entretanto, fortes picos de absorção (ou mínimos) ocorrem para o rubi, uma na região azul-violeta (ao redor de  $0,4\ \mu\text{m}$ ) e a outra para a luz amarelo-verde (ao redor de  $0,6\ \mu\text{m}$ ). Aquela luz não absorvida ou transmitida misturada com a luz reemitida impõe ao rubi sua cor mais profunda.

Figura 22.9 Transmissão de radiação luminosa como uma função do comprimento de onda para safira (óxido de alumínio monocristalino) e rubi (óxido de alumínio contendo algum óxido de cromo). A safira aparece incolor, enquanto que o rubi tem uma cor vermelha devido à absorção seletiva ao longo de faixas de comprimentos de onda específicos. (Adaptado a partir de “The Optical Properties of Materials” por A. Javan. Copyright © por SCIENTIFIC AMERICAN, Inc.. Todos os direitos reservados.)

Vidros inorgânicos são coloridos por incorporação de íons de metais de transição ou de terras raras enquanto que o vidro ainda se encontra no estado fundido. Representativos pares cor-íon incluem  $\text{Cu}^{2+}$ , azul-verde;  $\text{Co}^{2+}$ , azul-violeta;  $\text{Cr}^{3+}$ , verde;  $\text{Mn}^{+}$ , amarelo; e  $\text{Mn}^{3+}$ , púrpura.

## 22.10 – OPACIDADE E TRANSLUCÊNCIA EM ISOLADORES

A extensão de translucência e opacidade para materiais dielétricos inerentemente transparentes depende num grande grau das suas características internas de reflectância e transmitância. Muitos materiais dielétricos que são intrinsecamente transparentes podem ser tornados translúcidos ou mesmo opacos por causa das suas reflexão e refração interiores. Um feixe de luz transmitido é defletido em direção e aparece difuso como um resultado de múltiplos eventos de espalhamento. Opacidade resulta quando o espalhamento é tão extenso que virtualmente nenhum feixe incidente é transmitido, não defletido, de volta à superfície.

Esse espalhamento interno pode resultar de várias diferentes fontes. Amostras policristalinas nas quais o índice de refração é anisotrópico normalmente aparece translúcido. Tanto a reflexão quanto a refração ocorrem nos contornos de grão, que causam uma divergência no feixe incidente. Isso resulta de uma ligeira diferença em índice de refração  $n$  entre grãos adjacentes que não têm a mesma orientação cristalográfica.

Espalhamento de luz pode também ocorrer em materiais bifásicos nos quais uma fase está finamente dentro da outra. De novo, a divergência de feixe ocorre através dos contornos de fase quando existe uma diferença no índice de refração para as duas fases; quanto maior essa diferença, tanto mais eficiente é o espalhamento.

Como uma consequência de fabricação ou processamento, muitas peças cerâmicas contém alguma porosidade residual na forma de poros finamente dispersos. Esses poros também efetivamente espalham a radiação luminosa.

A Figura 22.10 demonstra a diferença em características de transmissão ótica de amostras de óxido de alumínio monocristalina, policristalina completamente densa e porosa (aproximadamente 5% de porosidade). Enquanto que o monocristal é totalmente transparente, os materiais policristalino e poroso são, respectivamente, translúcido e opaco.

Figura 22.10 Fotografia mostrando a transmitância de luz de três amostras de óxido de alumínio. Da esquerda para a direita: material monocristalino (safira), que é transparente; um material policristalino e completamente denso (não poroso), que é translúcido; e um material policristalino que contém aproximadamente 5% de porosidade, que é opaco. (Preparação de amostra, P.A. Lessing; fotografia de J.Telford).

Para polímeros intrínsecos (sem aditivos e impurezas), o grau de translucência é influenciado principalmente pela extensão da cristalinidade. Algum espalhamento de luz visível ocorre nos contornos entre as regiões cristalina e amorfa, de novo, como um resultado de diferentes índices de refração. Para amostras altamente cristalinas, esse grau de espalhamento é extensivo, o que conduz à translucência, e, em alguns casos, até mesmo à opacidade. Polímeros altamente amorfos são completamente transparentes.

## APLICAÇÕES DE FENÔMENOS ÓTICOS

### 22.11 – LUMINESCÊNCIA

Alguns materiais são capazes de absorver energia e a seguir reemitir luz visível num fenômeno chamado **luminescência**. Fótons de luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido. Energia é absorvida quando um elétron é promovido a um estado de energia excitado; luz visível é emitida quando ele retorna ao estado de energia mais baixo se  $1,8 \text{ eV} < h\nu < 3,1 \text{ eV}$ . A energia absorvida pode ser suprida como uma radiação eletromagnética de maior energia (causando transições banda de valência-banda de condução) tal como luz ultravioleta, ou outras fontes tais como elétrons de alta energia, ou por energias calorífica, mecânica ou química. Além disso, luminescência é classificada de acordo com a magnitude do atraso de tempo entre os eventos de absorção e reemissão. Se a reemissão ocorrer para tempos muito menores do que um segundo, o fenômeno é denominado **fluorescência**; para tempos maiores, é chamado **fosforescência**. Um número de materiais podem ser tornados fluorescentes ou fosforescentes; esses incluem alguns sulfetos, óxidos, tungstatos e uns poucos materiais orgânicos. Ordinariamente, materiais puros não exibem esses fenômenos e, para induzi-los, impurezas em controladas concentrações devem ser adicionadas.

Luminescência tem um número de aplicações comerciais. Lâmpadas fluorescentes consistem de uma cápsula de vidro, revestida internamente com tungstatos ou silicatos especialmente preparados. Luz ultravioleta é gerada dentro do tubo a partir de uma descarga de mercúrio, que causa a fluorescência do revestimento e emitir luz branca. O quadro visto numa tela de televisão é o produto de luminescência. O lado interno da tela é revestido com um material que fluoresce quando um feixe de elétron dentro do tubo de imagem muito rapidamente atravessa a tela. Detecção de raios-X e raios- $\gamma$  é também possível; certos fósforos emitem luz visível ou brilham quando introduzidos num feixe da radiação que é de outro modo invisível.

Algumas junções retificadoras *p-n* como descritas na Seção 19.13, podem também ser usadas para gerar luz visível num processo denominado **eletroluminescência**. Quando um potencial desviado para a frente é aplicado através do dispositivo, elétrons e buracos se aniquilam mutuamente dentro da região de recombinação de acordo com a Equação 22.17. Sob algumas circunstâncias a energia produzida aparecerá como a luz visível. Tais diodos que luminescem luz visível são os familiares *diodos emissores de luz* (“light-emitting diodes”, LEDs), que são usados em monitores digitais. A cor característica de um LED depende do particular material semicondutor usado.

### 22.12 – FOTOCONDUTIVIDADE

A condutibilidade de 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 19.13. Energia térmica associada com vibrações da rede podem promover excitações eletrônicas nas quais elétrons livres e/ou buracos são criados, como descrito na Seção 19.6. Adicionais portadores de carga podem ser gerados como uma consequência de transições eletrônicas induzidas por fóton nas quais luz é absorvida; o acompanhante aumento em condutividade é denominado **fotocondutividade**. Assim, quando uma amostra de um material fotocondutivo é iluminado, a condutividade cresce.

Esse fenômeno é utilizado em medidores de luz fotográficos. Uma corrente fotoconduzida é medida e sua magnitude é uma função direta da intensidade da radiação luminosa incidente, ou da taxa na qual os fótons de luz batem no material fotocondutivo. Naturalmente, radiação luminosa visível deve induzir transições eletrônicas no material fotocondutivo; sulfeto de cádmio é comumente utilizado em medidores de luz.

A luz solar pode ser diretamente convertida em energia elétrica em células solares, que também empregam semicondutores. A operação desses dispositivos é, num sentido, o reversa daquela de diodo emissor de luz. Uma junção *p-n* é usada na qual fotoexcitados elétrons e buracos são removidos para longe da junção, em sentidos opostos, e se tornam parte de uma corrente externa.

## 22.13 – LASERS

Todas as transições eletrônicas radiativas até aqui discutidas são espontâneas; isto é, um elétron cai a partir de um estado de energia alta para um estado de menor energia sem nenhuma provocação externa. Esses eventos de transição ocorrem independentemente entre si e em tempos aleatórios, produzindo radiação que é incoerente; isto é, as ondas luminosas estão defasadas entre si. Com lasers, entretanto, luz coerente é gerada por transições eletrônicas iniciadas por estímulos externos; de fato, **“laser”** é justo o “acronym” para amplificação de luz por estimulada emissão de radiação.

Embora existam várias diferentes variedades de laser, os princípios de operação são explicados usando o laser de rubi de estado sólido. Rubi é simplesmente um monocristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safira) ao qual foram adicionados cerca de 0,05% de íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Como previamente explicado (Seção 22.9), esses íons conferem ao rubi sua característica cor vermelha; mais importante, eles provêem estados eletrônicos que são essenciais para que o laser funcione. O laser de rubi encontra-se na forma de uma haste, as extremidades da qual são planas, paralelas, e altamente polidas. Ambas as extremidades são prateadas de tal maneira que uma é completamente refletora e a outra é parcialmente transmissora.

O rubi é iluminado com luz a partir de uma lâmpada de “flash” de xenon (Figura 22.11). Antes dessa exposição, virtualmente todos os íons  $\text{Cr}^{3+}$  se encontra no seu estado terreno; isto é, elétrons preenchem os mais baixos níveis energéticos, como representado esquematicamente na Figura 22.12. Entretanto, fótons de comprimento de onda de  $0,56\ \mu\text{m}$  provenientes da lâmpada de xenon excitam elétrons dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  para dentro dos estados de energias maiores. Esses elétrons podem decair de volta ao seu estado terreno por dois diferentes caminhos. Uma parte retorna diretamente; associadas emissões de fótons não são parte do feixe de laser. Outros elétrons decaem a um estado metaestável intermediário (passo *EM*, Figura 22.12), onde eles podem ficar durante cerca de até 3 ms antes da emissão espontânea (passo *MG*). Em termos de processos eletrônicos, 3 ms é um tempo relativamente longo, que significa que um grande número desses estados metaestáveis podem tornar-se ocupados. Essa situação está indicada na Figura 22.13b.

Figura 22.11 Diagrama esquemático do laser de rubi e lâmpada “flash” de xenon. (Fonte: 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, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Figura 22.12 Diagrama energético esquemático para o laser de rubi, mostrando excitação eletrônica e passos de decaimento.

Figura 22.13 Representações esquemáticas da emissão estimulada e amplificação de luz para um laser de rubi. (a) Os íons de cromo antes da excitação. (b) Elétrons em alguns átomos de cromo são excitados para dentro de estados de energias maiores pelo “flash” de luz xenon. (c) Emissão a partir de estados eletrônicos metaestáveis é iniciada ou estimulada por fótons que são espontaneamente emitidos. (d) Ao serem refletidos a partir das extremidades prateadas os fótons continuam a estimular emissões enquanto eles atravessam o comprimento da haste. (e) O feixe intenso e coerente é finalmente emitido através da extremidade parcialmente prateada. (Fonte: R.M. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.4, *Electronic Properties*. Copyright (c) 1966 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

A emissão fotônica espontânea inicial por uns poucos desses elétrons é o estímulo que engatilha uma avalanche de emissões a partir dos elétrons remanescentes no estado metaestável (Figura 22.13c). Dos elétrons direcionados paralelamente ao comprimento do eixo da haste de rubi, alguns são transmitidos através da extremidade parcialmente prateada; outros, incidentes sobre extremidade totalmente prateada, são refletidos. Fótons que não são emitidos nessa direção axial são perdidos. O feixe de luz repetidamente atravessa para trás e para a frente ao longo do comprimento da haste, e sua intensidade cresce na medida que mais emissões são estimuladas. Por fim, um feixe de luz laser de alta intensidade, coerente e altamente colimado, de curta duração, é transmitido através da extremidade parcialmente prateada (Figura 22.13e). Esse feixe vermelho monocromático tem um comprimento de onda de  $0,6943\ \mu\text{m}$ .

Uma variedade de substâncias podem ser usadas para lasers, incluindo alguns gases e vidros, bem como diodos de junção semicondutora. Aplicações de laser são diversas. Uma vez que feixes de laser podem ser focalizados para produzir aquecimento localizado, eles são usados em alguns procedimentos de cirurgia e para corte e usinagem de metais. Lasers são também usados como fontes luminosas para sistemas de comunicação ótica. Além disso, porque os feixes são altamente coerentes, eles podem ser utilizados para medições muito precisas de distâncias.

## SUMÁRIO

O comportamento ótico de um material sólido é uma função de suas interações com radiação eletromagnética tendo comprimentos de onda dentro da região visível do espectro. Possíveis fenômenos interativos incluem refração, reflexão, absorção e transmissão de luz incidente.

Metais aparecem como opacos como um resultado da absorção e subsequente reemissão de radiação luminosa dentro de uma fina camada externa. Absorção ocorre via excitação de elétrons a partir de estados de energia ocupados para outros não ocupados situados acima do nível de energia de Fermi. Reemissão ocorre por transições eletrônicas de

decaimento no sentido inverso. A cor percebida de um metal é determinada pela composição espectral da luz refletida.

Materiais não metálicos são intrinsecamente transparentes ou opacos. Opacidade resulta em materiais de relativamente estreita lacuna de banda como um resultado de absorção pela qual a energia de um fóton é suficiente para promover transições eletrônicas banda de valência-banda de condução. Não-metais transparentes têm lacunas de banda maiores do que cerca de 3 eV.

Radiação de luz experimenta refração em materiais transparentes; isto é, sua velocidade é retardada e o feixe de luz é dobrado na interface. Índice de refração é a razão da velocidade da luz num vácuo para aquela num meio particular. O fenômeno de refração é uma consequência da polarização eletrônica. O fenômeno de refração é uma consequência de polarização eletrônica dos átomos ou íons, que é induzida pela componente campo elétrico da onda luminosa.

Quando luz passa de um meio transparente para um outro tendo um diferente índice de refração, uma parte dela é refletida na interface. O grau de reflectância depende dos índices de refração de ambos os meios, bem como do ângulo de incidência.

Alguma absorção de luz ocorre até mesmo em materiais transparentes como uma consequência da polarização eletrônica e transições eletrônicas para estados eletrônicos de impurezas que se situam dentro da lacuna de banda. Esses materiais aparecem coloridos por causa da absorção seletiva de faixas de comprimentos de onda da luz.

Materiais normalmente transparentes podem ser tornados translúcidos ou mesmo opacos se o feixe de luz incidente experimentar reflexão e/ou refração no interior do mesmo. Translucência e opacidade como um resultado de espalhamento interno podem ocorrer (1) em materiais policristalinos que têm um índice de refração anisotrópico, (2) em materiais bifásicos, (3) em materiais contendo pequenos poros, e (4) em polímeros altamente cristalinos.

Este capítulo concluiu-se com uma discussão dos três importantes fenômenos óticos; luminescência, fotocondutividade e amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (lasers). Com luminescência, energia é absorvida como uma consequência de excitações eletrônicas e subsequente reemissão como luz visível. A condutibilidade elétrica de alguns materiais semicondutores pode ser melhorada por transições eletrônicas fotoinduzidas, através da qual elétrons livres e buracos adicionais são gerados. Feixes de luz coerentes e de alta intensidade são produzidos em lasers por transições eletrônicas estimuladas.