

ANGELO FERNANDO PADILHA

# MATERIAIS

DE ENGENHARIA

MICROESTRUTURA



PROPRIEDADES

# **MATERIAIS DE ENGENHARIA**

## **Microestrutura e Propriedades**

Angelo Fernando Padilha

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

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

materiais com suas propriedades e usos.

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

Todos os capítulos apresentam lista de exercícios propostos e bibliografia.

# **MATERIAIS DE ENGENHARIA**

**MICROESTRUTURA e PROPRIEDADES**

ANGELO FERNANDO PADILHA

# MATERIAIS DE ENGENHARIA

MICROESTRUTURA e PROPRIEDADES



*Editoração Eletrônica:*  
MCT Produções Gráficas

*Capa:*  
Sérgio Ng

*Supervisão:*  
Maxim Behar

© Copyright by Angelo Fernando Padilha  
© Copyright 2000 by Hemus SA  
Mediante contrato firmado com o Autor

Todos os direitos adquiridos  
e reservada a propriedade literária desta publicação pela



**HEMUS LIVRARIA, DISTRIBUIDORA E EDITORA S.A.**

**Visite nosso site: [www.hemus.com.br](http://www.hemus.com.br)**

*Pedidos e Correspondência:*  
Caixa Postal 073 - CEP 80011-970 - Curitiba - PR

Impresso no Brasil / *Printed in Brazil*

# Sumário

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

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

## Agradecimentos

A preparação deste texto só foi possível graças à cooperação de várias pessoas e instituições.

Os alunos das disciplinas de graduação *Ciência dos Materiais I e II* contribuíram com numerosas correções e valiosas críticas e sugestões. Infelizmente, não anotei o nome de todos aqueles que colaboraram. Entretanto, dois alunos não podem ser esquecidos: Ricardo Santana Maltez e Rosely Ernesto.

Os alunos das disciplinas de pós-graduação *Microestrutura e Análise Microestrutural e Introdução à Ciência e à Engenharia de Materiais* contribuíram com seus criticismo e interesse.

Meus orientados de Doutorado, Mestrado e Iniciação Científica, Izabel Fernanda Machado, Fulvio Siciliano Jr., Julio Cesar Dutra, Hugo Ricardo Zschommler Sandim, Rejane Aparecida Nogueira, Ricardo do Carmo Fernandes e Maria Luciana Facci Urban, estiveram sempre dispostos para ajudar.

Os colegas de Departamento, Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, Prof. Dr. Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva, Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi, Prof. Dr. Douglas Gouvêa e o Prof. Eng. Marcelo Martorano, me ajudaram a entender um pouco melhor a Ciência dos Materiais.

Agradeço também aos colegas do IPEN-CNEN/SP, aos quais sempre pude recorrer nos momentos de dúvida, particularmente ao Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima.

O texto foi cuidadosamente digitado e organizado por Maria Lucia Bastos Padilha. Os amigos Dr. Jesualdo Rossi, Dr. Wolfgang Reick e M. Eng. Júlio César Dutra nos ajudaram muitas vezes a entender e dominar o nosso temperamental computador.

As Bibliotecárias Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian e Cláudia Fernanda de Lima facilitaram eficientemente a obtenção de informações bibliográficas.

O amigo Enrique José Galé Pola me incentivou continuamente.

Agradeço também a Universidade de São Paulo, a Escola Politécnica e o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela oportunidade de trabalho e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa concedida.



## O Autor

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

# Apresentação

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

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

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

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

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

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

O Autor  
São Paulo, janeiro de 1997

# Os Materiais de Engenharia

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

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

## Materiais metálicos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

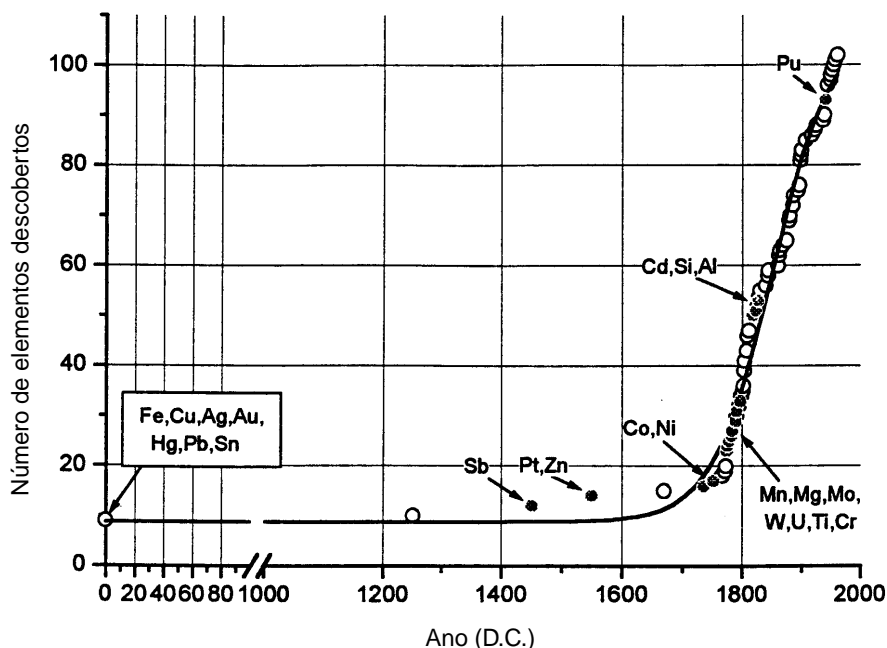
Até o século XIX praticamente nenhum uso dos materiais havia explorado algo além de suas qualidades mecânicas e ópticas ou sua resistência à corrosão. As únicas propriedades físicas amplamente medidas e relatadas quantitativamente na literatura científica eram ponto de fusão, densidade, dilatação térmica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

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

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

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

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



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

## Materiais cerâmicos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

A grande maioria (99%) da produção atual, em peso, de vidros pertence aos três tipos:  $\text{SiO}_2$ (sílica) -  $\text{Na}_2\text{O}$ (soda) -  $\text{CaO}$ (cal);  $\text{PbO}$  -  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaO}$ .

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

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

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

## **Materiais poliméricos**

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

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

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

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

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

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

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

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

Existem vários tipos de macromoléculas:

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

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

Os polímeros podem ser classificados em três grupos principais:

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

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

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

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

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

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

## Materiais compósitos

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

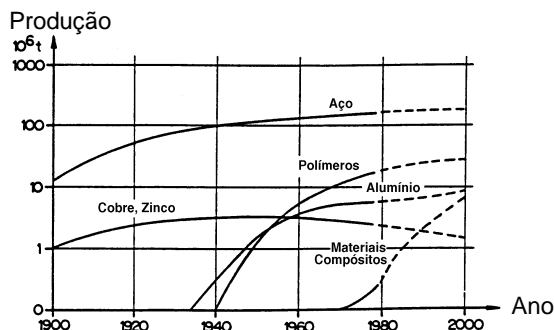
Um exemplo típico é o compósito de fibra de vidro em matriz polimérica. A fibra de vidro confere resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica, na maioria dos casos constituída de resina epoxídica, é responsável pela flexibilidade do compósito.

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

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

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

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



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

## Outros grupos ou tipos de materiais

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

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

Os *materiais supercondutores* apresentam resistência elétrica desprezível abaixo de uma certa temperatura, denominada temperatura crítica. Eles podem ser tanto materiais metálicos como materiais cerâmicos. Os melhores supercondutores metálicos são geralmente compostos intermetálicos, tais como  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  e  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ou soluções sólidas tais como Nb-Ti e Nb-Zr. Mesmo os melhores supercondutores metálicos têm temperatura crítica muito baixa, menor que 23 K. Os condutores cerâmicos, descobertos recentemente, são óxidos mistos e apresentam temperatura crítica por volta de 100 K, mas a quantidade de corrente conduzida (corrente crítica) é muito baixa.

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

## Materiais tradicionais e materiais avançados

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

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

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

Esta classificação é apresentada abaixo:

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

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

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

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

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

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

## O preço dos materiais e dos produtos acabados

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

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

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

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

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

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

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

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

**Tabela 1.3** — Preço de alguns materiais de engenharia.

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

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



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

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

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

\* Resistência à compressão

## Energia e materiais

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

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

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

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

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

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

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

## Conceituação de ciência e engenharia de materiais

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

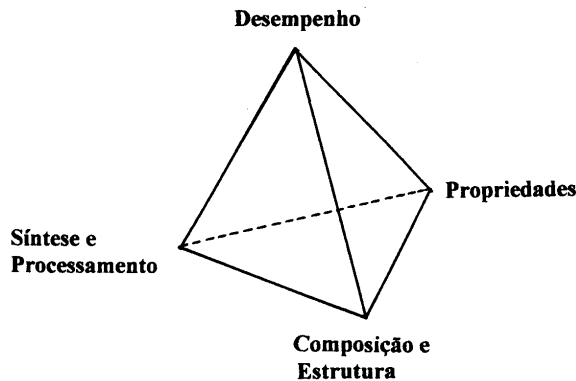
A ciência dos materiais é o elo de ligação entre as ciências básicas e a engenharia de materiais. A transformação dos conhecimentos fundamentais da ciência dos materiais em tecnologia leva então à engenharia dos materiais, que trata do levantamento das propriedades macroscópicas e das aplicações

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

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

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

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



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

## Exercícios

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

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

## Bibliografia consultada

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

## Introdução histórica

A constituição da matéria desperta a curiosidade do homem há milhares de anos. As primeiras reflexões sistemáticas que se tem notícia sobre esse tema remontam à época dos antigos filósofos gregos.

Alguns destes filósofos defendiam a idéia de que a matéria não é contínua, isto é, ela é constituída de pequenas partes denominadas *átomos*.

O primeiro defensor da teoria atômica foi o filósofo grego Demócrito (520-440 a.C.), natural de Abdera, na Trácia e discípulo de Leucipo. Segundo ele, as grandes massas são compostas de corpúsculos indivisíveis, ingênitos e eternos. Demócrito também aparece na história do pensamento como o primeiro representante formal do materialismo e do ateísmo.

Na verdade, o nome átomo foi introduzido por Epicuro (341-270 a.C.), natural de Samos, que adotou o materialismo atomista da escola de Abdera, ligeiramente modificado em um ponto. Os átomos, cujo movimento era, segundo Demócrito, fatal e necessário, têm, segundo Epicuro, a faculdade de se desviarem espontaneamente da linha reta.

Os filósofos romanos não acrescentaram nada de novo às idéias de Demócrito, embora Tito Lucrécio Caro, por volta de 80 a.C., tenha dado no seu poema *De rerum natura*, forma rítmica às doutrinas de Epicuro. Lucrécio Caro era no entanto muito melhor poeta do que filósofo.

Por incrível que possa parecer, nos 17 séculos subsequentes, à exceção de uma ou outra citação isolada, nenhuma contribuição significativa à teoria atomística da matéria foi feita.

Por volta de 1805, o cientista inglês John Dalton (1766-1844) formulou as leis das proporções definidas e das proporções múltiplas. A lei das proporções constantes é também conhecida como *Lei de Proust* em homenagem ao



francês Louis Joseph Proust (1754-1826), que a enunciou pela primeira vez em 1801.

Com base nas leis ponderais, Dalton elaborou a seguinte teoria atômica:

- i) a matéria é constituída de pequenas partículas chamadas *átomos*;
- ii) o átomo é indivisível e sua massa e seu tamanho são característicos para cada elemento químico;
- iii) os compostos são formados de átomos de diferentes elementos químicos.

Para Dalton, o átomo era esférico, maciço, indivisível, homogêneo e sua massa e seu volume variavam de um elemento químico para outro.

Em 1811, o italiano Amedeo Avogadro (1776-1856) complementou a teoria atômica de Dalton introduzindo o conceito de *molécula*. Mais tarde, em 1883, Sir William Thomson (1824-1907), Lord Kelvin, fez a primeira estimativa do tamanho do átomos e moléculas (cerca de  $10^{-8}$  cm).

Em 1897, Sir J.J. Thomson (1856-1940) ao estudar os raios catódicos conseguiu desviá-los com um campo eletrostático, e determinou a relação da carga com a massa,  $e/m$ , para as partículas que os constituíam. A partir da comparação do valor obtido para os raios catódicos com resultados de experiências similares realizadas com íons de hidrogênio pode-se concluir que os raios catódicos são constituídos de *elétrons*.

## O modelo de átomo de J.J. Thomson

J.J. Thomson havia descoberto experimentalmente que o átomo era constituído de partículas com carga elétrica positiva, denominadas mais tarde de *prótons*, e de partículas carregadas negativamente, às quais ele deu o nome de *elétrons*.

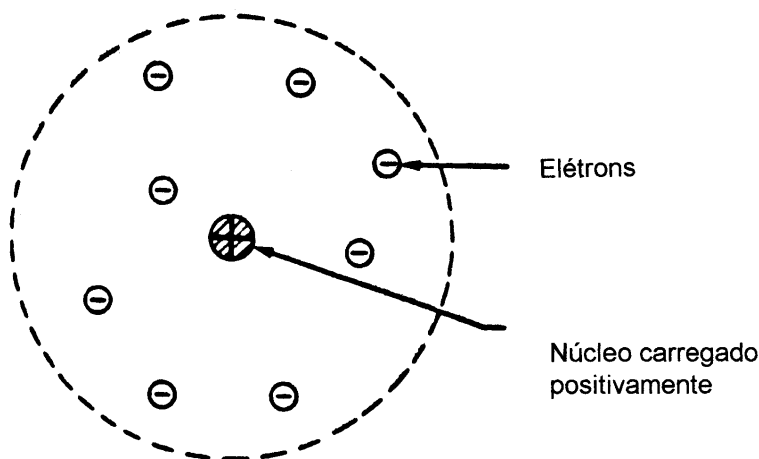
Em 1904, J.J. Thomson, seguindo sugestões de Lord Kelvin, formulou um modelo em que o átomo era uma esfera de eletricidade positiva e no seu interior estavam distribuídos os elétrons de carga negativa como as “passas dentro de um bolo”. Como a matéria é geralmente eletricamente neutra, considerou-se que o número de prótons e de elétrons devia ser o mesmo, a fim de se neutralizarem.

## O modelo de átomo de Rutherford

Ernest Rutherford (1871-1937) trabalhava em 1911 na Universidade de Manchester (onde Dalton também foi catedrático) com espalhamento de partículas alfa por lâminas finas de diversos materiais. Como você deve estar lembrado, as partículas alfa possuem carga  $+2$  e massa 4.

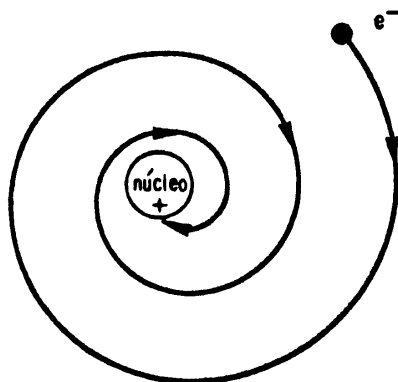
Auxiliado por Geiger e Marsden, ele chega a conclusão que a massa e a carga elétrica positiva do átomo estava concentrada em uma região central muito pequena (*núcleo*), e os elétrons girariam em torno do núcleo, atraídos eletricamente e formando a eletrosfera do átomo, à semelhança do nosso sistema planetário.

A figura 2.1 apresenta esquematicamente o modelo de átomo de Rutherford.



**Figura 2.1** — Modelo de átomo de Rutherford.

O modelo de Rutherford apresentava uma séria contradição. Os elétrons em movimento ao redor do núcleo deveriam emitir energia na forma de ondas eletromagnéticas, pois de acordo com a teoria clássica do magnetismo “toda carga elétrica acelerada irradia energia na forma de ondas eletromagnéticas”. Portanto, os elétrons perderiam energia neste processo giratório e se precipitariam sobre o núcleo do átomo, conforme ilustra a figura 2.2. Desta maneira o átomo entraria em colapso e a matéria estaria se contraindo!



**Figura 2.2** — O elétron precipitando-se sobre o núcleo do átomo.

## O modelo de átomo de Bohr

O jovem físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962) trabalhava em 1913 sob orientação de Rutherford em Cambridge. Ele tentava interpretar os espectros de absorção da luz observados experimentalmente.

A mecânica clássica não conseguia explicar a ocorrência dos referidos espectros. Para explicar os resultados obtidos, ele estabeleceu postulados que mais tarde seriam obtidos a partir da *mecânica quântica*. As bases da mecânica quântica tinham sido propostas pelo físico alemão Max Planck (1858-1947) em 1900 e somente em 1926 esta teoria estaria praticamente completa.

O primeiro postulado de Bohr afirma que os elétrons de um átomo somente podem mover-se em determinadas órbitas circulares ao redor do núcleo sem absorverem nem emitirem energia (vide figura 2.3). Átomos grandes apresentam até 7 destas órbitas, que receberam o nome de *níveis eletrônicos*. A partir do núcleo tem-se os seguintes níveis ou camadas com os respectivos números máximos de elétrons apresentados entre parêntesis: K(2), L(8), M(18), N(32), O(50), P(72) e Q(98).

O segundo postulado de Bohr afirma que, em circunstâncias apropriadas, o elétron pode passar de um nível para outro. Por exemplo, fornecendo-se energia (calor, eletricidade, etc.) a um átomo, um ou mais elétrons podem absorver esta energia passando para estados energéticos mais elevados. Se o átomo adquire energia suficiente, o elétron pode separar-se do átomo, ficando

este ionizado. Em caso contrário, se o elétron passa de uma órbita de maior energia para uma órbita de menor energia, como consequência desta transição ele emitirá radiação.

A energia radiante, emitida ou absorvida aparecerá como um *fóton* de frequência  $\nu$ , segundo a equação:

$$E_i - E_f = h\nu$$

onde

$E_i$  = energia inicial;

$E_f$  = energia final;

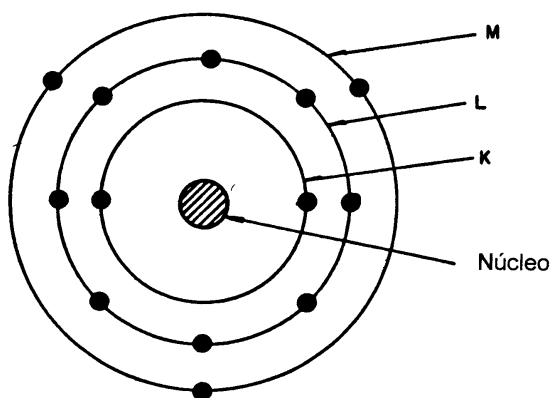
$h$  = constante de Planck ( $6,6262 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$  = frequência da radiação.

Se  $E_f > E_i$ , o átomo absorverá um fóton. Se, ao contrário,  $E_i > E_f$  emitirá um fóton. Nos dois casos, o fóton terá frequência proporcional à diferença de energia.

A teoria de Bohr foi mais tarde generalizada e modificada com base na mecânica quântica. Apesar da sua grande importância, a teoria de Bohr não foi capaz de explicar alguns problemas relevantes como por exemplo, a não ocorrência de transições entre determinados estados estacionários.

Hoje se sabe que a mecânica clássica, usada por Bohr, jamais poderia explicar satisfatoriamente as propriedades dos elétrons nos átomos.



**Figura 2.3** — Representação do átomo de alumínio segundo o modelo de Bohr.

## O modelo de átomo de Sommerfeld

O físico alemão Arnold Sommerfeld (1868-1953) propôs, em 1916, que os elétrons de um mesmo nível não estão igualmente distanciados do núcleo porque as trajetórias, além de circulares, como propunha Bohr, também podem ser elípticas.

Sommerfeld, manteve invariável a primeira órbita circular de Bohr, mas adicionou uma órbita elíptica à segunda órbita circular e duas órbitas elípticas à terceira. Nas trajetórias elípticas, o núcleo do átomo se localiza num dos focos da elipse.

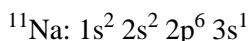
Esses subgrupos de elétrons receberam o nome de *subníveis* e podem ser de até 4 tipos: *s*, *p*, *d* e *f*. Esta designação deriva do inglês: *s* (“sharp”); *p* (“principal”); *d* (“diffuse”); *f* (“fine”). O número máximo de elétrons em cada subnível é 2, 6, 10 e 14, respectivamente. A representação mais utilizada é  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$  e  $f^{14}$ .

## O diagrama de Pauling

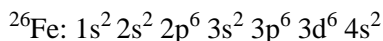
A distribuição eletrônica em níveis e subníveis é facilitada pelo uso do diagrama de Linus Carl Pauling (1901-1992), o qual é particularmente útil para átomos grandes.

K	1s			
L	2s	2p		
M	3s	3p	3d	
N	4s	4p	4d	4f
O	5s	5p	5d	5f
P	6s	6p	6d	
Q	7s			

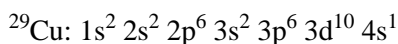
Por exemplo, os 11 elétrons do sódio (Na) devem ser distribuídos da seguinte maneira:



Existe um número grande de elementos químicos com número atômico alto, que apresentam determinados subníveis incompletos. Estes elementos são denominados *elementos de transição*. Um exemplo típico é o átomo de ferro ( $Z = 26$ ). Ele apresenta a seguinte distribuição eletrônica:



Embora o subnível 3d possa receber até 10 elétrons, 2 elétrons do subnível 3d acabam ocupando o subnível 4s. O subnível 3d só será totalmente ocupado no caso do cobre ( $Z = 29$ ):



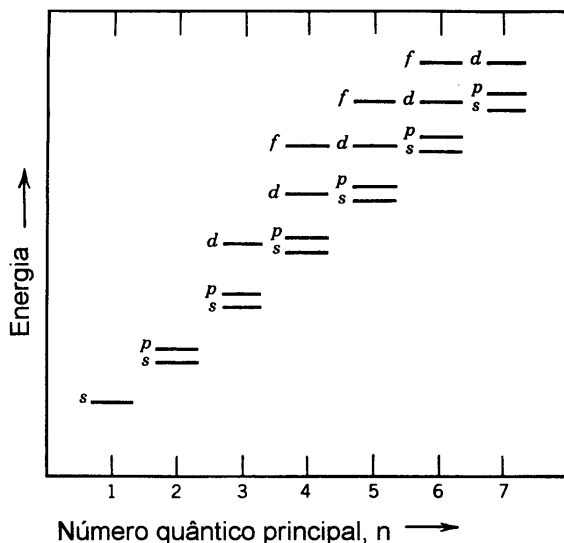
Os elementos de transição, devido às suas distribuições eletrônicas incomuns, apresentam propriedades características, tais como ferromagnetismo e anomalias no ponto de fusão, nas constantes elásticas e nas suas ligações químicas.

Quando se faz um tratamento teórico com auxílio da mecânica quântica para descrever o átomo aparecem quatro *números quânticos*: número quântico principal, número quântico momento angular orbital, número quântico orbital magnético e número quântico magnético de spin do elétron. O mais importante deles, como o próprio nome sugere, é o número quântico principal, que define a energia do átomo. Em 1925, o físico austríaco Wolfgang Pauli (1900-1958) propôs que dois elétrons num átomo não podem ter os mesmos números quânticos (*Princípio da exclusão de Pauli*).

A figura 2.4, apresenta, em uma representação esquemática, as energias relativas dos elétrons nos diversos níveis e subníveis em um átomo. Em um sólido contendo muitos átomos, os níveis e subníveis da figura 2.4 dão origem às chamadas bandas de energia, que explicam o comportamento dos isolantes, condutores e semicondutores.

## A dualidade do elétron

Em 1924, o francês Louis Victor De Broglie (1892-1987) propôs que em determinadas circunstâncias as partículas se comportariam como ondas. Portanto, quando um feixe de elétrons atinge a superfície de um cristal (rede cristalina) ele deveria sofrer difração. Isto foi observado experimentalmente logo em seguida (1927).



**Figura 2.4** — Energia dos elétrons dos diversos níveis e subníveis.

Ao interpretar o comportamento onda-partícula do elétron, o físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976) formulou o chamado *princípio da incerteza*, segundo o qual não é possível expressar com exatidão a posição e a quantidade de movimento do elétron em um átomo com uma precisão menor que a constante de Planck:

$$\Delta x \cdot \Delta p > h$$

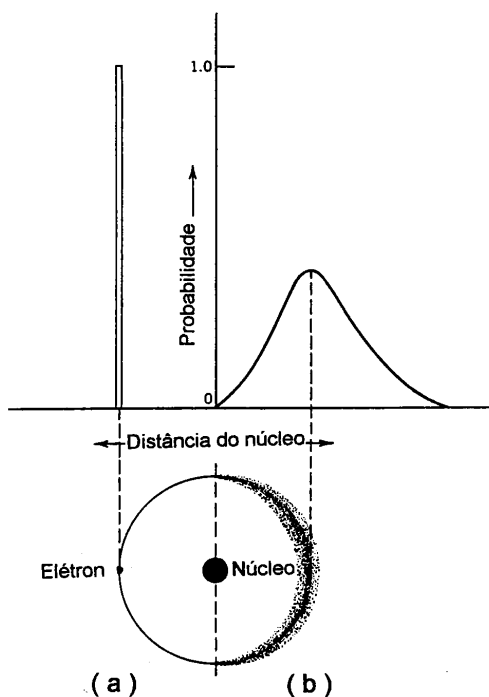
onde:

$\Delta x$  = incerteza na posição;

$\Delta p$  = incerteza na quantidade de movimento linear.

Enquanto a mecânica clássica de Newton supõe que é possível medir com exatidão no mesmo instante a posição e a velocidade, ou seja, a quantidade de movimento linear, a mecânica quântica estabelece que isto não é possível e essas variáveis só podem ser tratadas em termos de probabilidades. Assim, a mecânica clássica fala em *raio do átomo*, enquanto a mecânica quântica fala do *valor mais provável do raio*.

A figura 2.5 apresenta os dois modelos. Do lado esquerdo (a) é apresentado o modelo clássico de átomo de Bohr e do lado direito (b) é apresentado o modelo quântico. No modelo quântico, o elétron pode ser visualizado como uma espécie de “névoa de eletricidade” ao invés de uma simples partícula.



**Figura 2.5** — Comparação entre o modelo clássico de Bohr (a) e o modelo quântico (b) em termos de probabilidade.

## Alguns números importantes

Todos os átomos, com exceção do átomo de hidrogênio, possuem uma massa maior do que a que teriam, se fosse levado em conta apenas o número de prótons de seus núcleos. Em 1932, James Chadwick descobriu outra partícula denominada nêutron.

Cada átomo consiste de um núcleo muito pequeno, composto de prótons e nêutrons (núcleons). Este núcleo é envolvido pelos elétrons. Os elé-



trons e os prótons tem carga idêntica ( $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ), mas de sinais opostos. Os nêutrons são considerados eletricamente neutros. Os prótons e os nêutrons têm aproximadamente a mesma massa ( $1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$ ), a qual é cerca de 1836 vezes maior que a massa do elétron ( $9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ ).

Por definição, o *número atômico* ( $Z$ ) de um elemento químico é o número de prótons que existe no seu núcleo

Também por definição, o *número de massa* ( $A$ ) de um átomo é a soma de seus prótons e nêutrons. O número  $A$  não é conceitualmente a massa de um átomo, mas é uma indicação bastante aproximada dela. A massa atômica ou peso atômico é o peso médio dos átomos neutros de um elemento. Na maioria dos casos, ela resulta de vários *isótopos* (átomos com mesmo número de prótons e diferente número de nêutrons).

Outro número muito importante é o *número de Avogadro* ( $6,0220 \cdot 10^{23}$ ), que representa o número de átomos que há em um átomo-grama de um elemento. Também representa o número de moléculas que há em uma molécula-grama.

## O núcleo do átomo

O núcleo do átomo é uma parte muito pequena (da ordem de  $10^{-13} \text{ cm}$ ), extraordinariamente densa e carregada positivamente. Conforme mencionamos acima, o núcleo é constituído de prótons e nêutrons, denominados coletivamente como núcleons. Em um átomo eletricamente neutro, o número de elétrons é igual ao número de prótons. O número de prótons de um átomo identifica o elemento. Os isótopos de um elemento têm as mesmas propriedades químicas mas têm massas diferentes.

A massa do núcleo dos átomos é um pouco menor que a soma das massas dos prótons e nêutrons que os constitui. Esta diferença de massa ( $m$ ) é liberada na forma de energia ( $E$ ), de acordo com a equação da equivalência entre massa e energia de Albert Einstein (1879-1955) :

$$E = m c^2$$

onde:

$E$  é a energia liberada;

$m$  é a variação de massa;

$c$  é a velocidade da luz ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ).

A partir da diferença de massa mencionada acima, pode-se calcular a energia de ligação por núcleon.

Existem vários modelos propostos para explicar a estabilidade do núcleo e a natureza das forças nucleares. Um destes modelos foi proposto por Bohr em 1936 e estabelece a analogia entre o núcleo dos átomos e uma gota de líquido (modelo da “gota líquida”). Segundo este modelo, os núcleons seriam mantidos unidos por uma espécie de tensão superficial.

Atualmente, são conhecidas mais de 200 partículas elementares. Uma delas, os píons, foi descoberta pelo físico brasileiro Cesar Lattes.

## A tabela periódica

Dimitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907) criou a tabela periódica dos elementos em 1 de março de 1869, aliás, em São Petersburgo (Leningrado), que utilizava o calendário Juliano, já era 17 de fevereiro de 1869.

Naquela época, eram conhecidos apenas 63 elementos. Hoje são conhecidos 107 elementos, sendo 92 naturais. Ele preparou 63 cartões, um para cada elemento, nos quais ele colocou as propriedades físicas e químicas que ele julgou mais importantes. Depois de muito experimentar, ele conseguiu ordenar os cartões de acordo com as massas atômicas dos elementos e no arranjo obtido os elementos das colunas e linhas apresentavam suas propriedades ordenadas de maneira lógica. Hoje se sabe que *as propriedades dos elementos são funções periódicas de seus números atômicos*.

A grande contribuição da tabela periódica de Mendeleev para a química foi a sua habilidade em prever a posição de elementos desconhecidos, para os quais ele deixou posições vagas na sua tabela.

Em 1864, John Newlands também já tinha mostrado a periodicidade dos elementos, mas seu artigo foi recusado pela “London Chemical Society”. Um dos membros dessa sociedade científica chegou a afirmar que a ordem alfabética era mais lógica que a tabela proposta por Newlands.

Para convencer o mundo científico do valor da sua tabela, Mendeleev previu teoricamente as propriedades de elementos desconhecidos, interpolando os valores das propriedades dos 4 vizinhos da lacuna. As suas previsões foram sendo confirmadas e a tabela adquiriu rapidamente grande respeitabilidade.

Com o auxílio da tabela periódica, o estudo da química torna-se muito mais sistemático. A organização da tabela periódica está relacionada com a

configuração eletrônica dos átomos. Cada *período*, ou linha horizontal, começa com um elemento que tem um elétron de valência do tipo *s*. Os elementos na tabela são colocados em ordem de seus números atômicos, formando *colunas* sucessivas, ou *famílias*, ou ainda *grupos* baseados em configurações eletrônicas com um “miolo” completo seguido de orbitais *s*, *p*, *d* e *f* com vários graus de ocupação, conforme ilustra a figura 2.6.

O diagrama mostra a Tabela Periódica com as seguintes características:

- Regiões e Classificações:**
  - METAIS DE TRANSIÇÃO:** Indicados por uma seta apontando para o bloco central (d-bloco).
  - METAIS:** Indicados por uma seta apontando para o bloco dos metais (s-bloco).
  - NÃO METÁLICOS:** Indicados por uma seta apontando para o bloco dos não metais (p-bloco).
  - GASES NOBRES:** Indicados por uma seta apontando para o grupo 18.
  - CAMADAS ELETRÔNICAS COMPLETAMENTE PREENCHIDAS:** Indicados por uma seta apontando para os grupos 2 e 10.
- Diagramas de Configuração Eletrônica:**
  - 1s:** H (1), He (2)
  - 2s, 2p:** Li (3), Be (4), B (5), C (6), N (7), O (8), F (9), Ne (10)
  - 3s, 3p:** Na (11), Mg (12), Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17), Ar (18)
  - 4s, 3d, 4p:** K (19), Ca (20), Sc (21), Ti (22), V (23), Cr (24), Mn (25), Fe (26), Co (27), Ni (28), Cu (29), Zn (30), Ga (31), Ge (32), As (33), Se (34), Br (35), Kr (36)
  - 5s, 4d, 5p:** Rb (37), Sr (38), Y (39), Zr (40), Nb (41), Mo (42), Tc (43), Ru (44), Rh (45), Pd (46), Ag (47), Cd (48), In (49), Sn (50), Sb (51), Te (52), I (53), Xe (54)
  - 6s, 4f, 5d, 6p:** Cs (55), Ba (56), La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70), Lu (71), Hf (72), Ta (73), W (74), Re (75), Os (76), Ir (77), Pt (78), Au (79), Hg (80), Tl (81), Pb (82), Bi (83), Po (84), At (85), Rn (86)
  - 7s, 5f, 6d, 7p:** Fr (87), Ra (88), Ac (89), Th (90), Pa (91), U (92), Np (93), Pu (94), Am (95), Cm (96), Bk (97), Cf (98), Es (99), Fm (100), Md (101), No (102), Lw (103)

**Figura 2.6** — Tabela periódica dos elementos, mostrando a presença dos metais, dos metais de transição, dos elementos não metálicos e suas respectivas distribuições eletrônicas (segundo R.A.Higgins).

## Exercícios

1. Segundo a teoria atômica de Dalton, os átomos de um determinado elemento são idênticos em massa e tamanho. Critique esta afirmação.
2. Por que uma lâmpada emite luz quando acesa ?
3. É possível identificar um elemento químico por meio da tonalidade (comprimento de onda) da luz emitida após aquecimento. Justifique.
4. Por que os filamentos de lâmpada são feitos geralmente de tungstênio?

5. Um alvo metálico quando bombardeado com elétrons de alta energia (ou velocidade) emite raios x. Justifique.
6. É possível identificar um elemento químico por meio do comprimento de onda dos raios x emitidos por um material quando bombardeado com elétrons. Justifique.
7. Consulte seus livros de química e explique o *princípio da exclusão de Pauli*.
8. Considere os átomos com números atômicos 4, 12, 20 e 38. A qual família eles pertencem?
9. Pela posição ocupada na tabela periódica, coloque os elementos puros nióbio, tântalo, tungstênio e vanádio em ordem crescente de densidade e de ponto de fusão.
10. Explique o que é *enriquecimento de urânio* (tecnologia nuclear).

## Bibliografia consultada

- PADRE LEONEL FRANÇA; S.J. *Noções de história da filosofia*, 24<sup>a</sup> Edição, Editora Agir, Rio de Janeiro, 1990.
- ANDRÉS RODRIGUES F. (Editor); *Usos pacíficos da energia atômica*, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1967.
- BRUCE M. MAHAN e ROLLIE J. MYERS; *Química: Um curso universitário*, 4<sup>a</sup> Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1993.
- JOHN EMSLEY; *Mendeleyev's dream table*, New Scientist, pag. 32-36, 7 March, 1985.
- RAYMOND A. HIGGINS; *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*, DIFEL, São Paulo, 1982.
- ERNEST W. HAMBURGER; *O que é física*, 6<sup>a</sup> Edição, Brasiliense, São Paulo, 1992.

## As Ligações Atômicas

### Introdução histórica

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

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

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

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

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

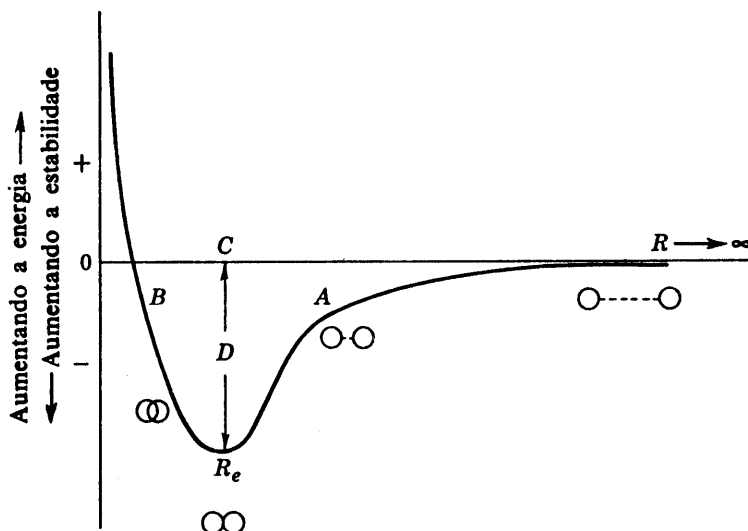
## Os tipos de ligações

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

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

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

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



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

## Ligação iônica

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

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

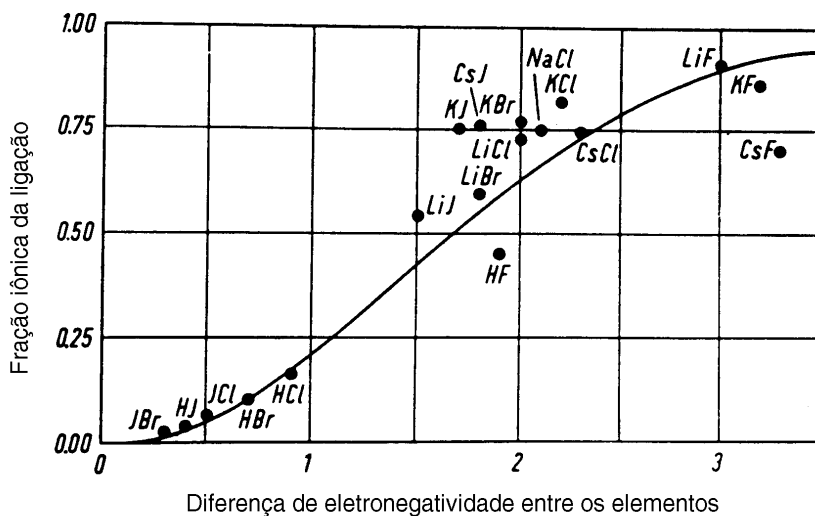
IA																0					
1 H 2.1																	2 He —				
IIA																IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
3 Li 1.0	4 Be 1.5															5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne —
11 Na 0.9	12 Mg 1.2			IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII			IB	IIB	13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar —		
19 K 0.8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

**Figura 3.2** — A eletronegatividade dos elementos segundo Linus Pauling.

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

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

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



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

## Ligação covalente

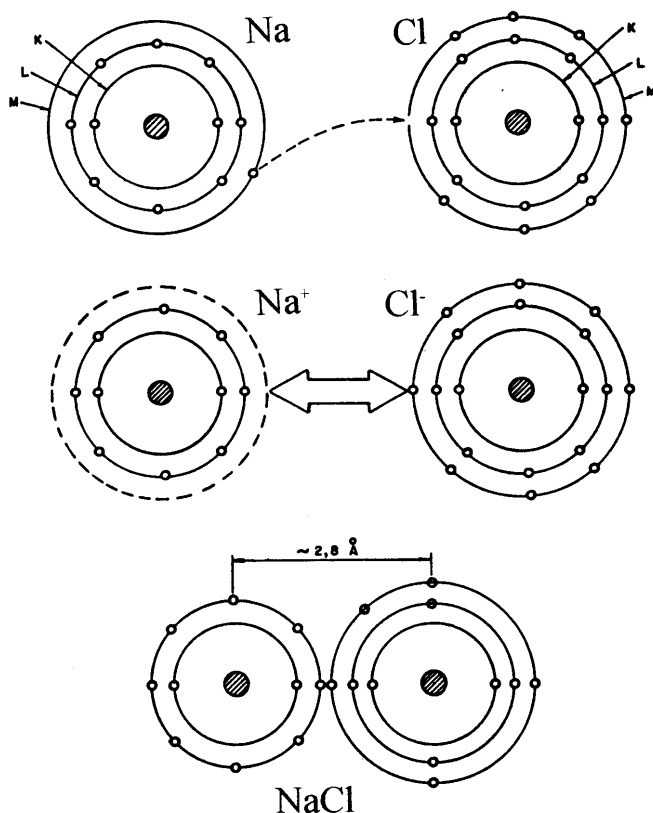
Na ligação covalente, um ou mais elétrons são compartilhados entre dois átomos, gerando uma força de atração entre os átomos que participam da ligação. Este compartilhamento é muito comum na maioria das moléculas orgânicas.

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

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

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

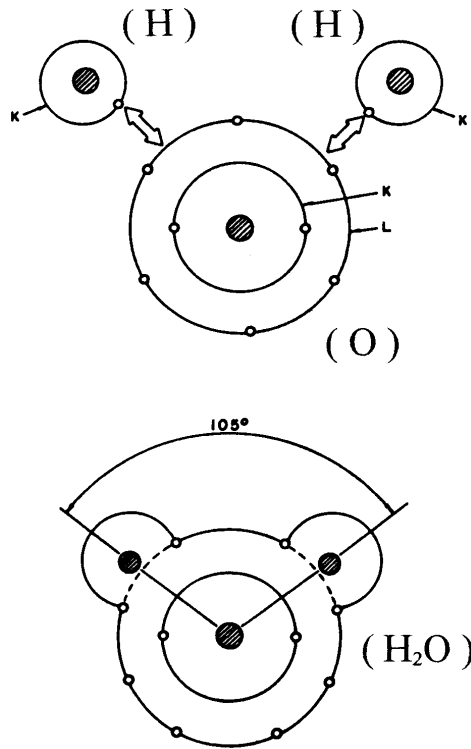




**Figura 3.4** — Formação do cloreto de sódio por meio de ligação iônica.

Em uma ligação covalente ideal, os pares de elétrons são igualmente compartilhados. Na ligação covalente do  $\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo, ocorre uma transferência parcial de carga fazendo com que o hidrogênio fique levemente positivo e o oxigênio, levemente negativo. Este compartilhamento desigual resulta em uma ligação *polar*. Somente em casos onde os dois lados da molécula são idênticos, como no  $\text{H}_2$  e no  $\text{N}_2$ , a ligação é totalmente *apolar*. As ligações entre átomos diferentes tem sempre algum grau de polaridade.

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



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

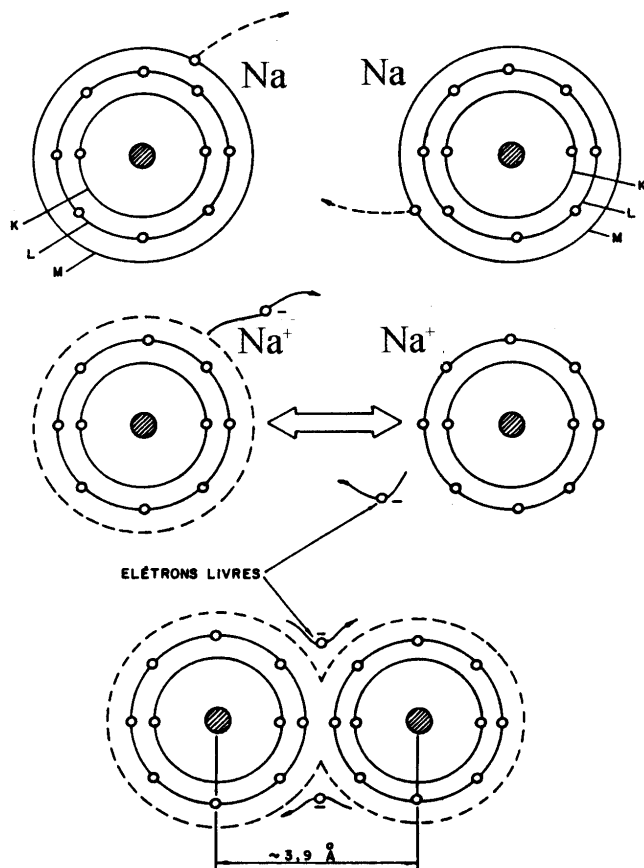
Alguns compostos cerâmicos, tais como SiC e BN, têm caráter covalente predominante. Outro material que tem ligação covalente predominante é o diamante (carbono).

## Ligação metálica

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

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

A ligação metálica apresenta uma ampla faixa de energias de ligação que vão desde o mercúrio, com 68 kJ/mol e ponto de fusão  $-39^{\circ}\text{C}$ , até o tungstênio, com 850 kJ/mol e ponto de fusão  $3410^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.6** — Ligação metálica entre dois átomos de sódio.

## Ligações secundárias

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

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

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

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

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

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

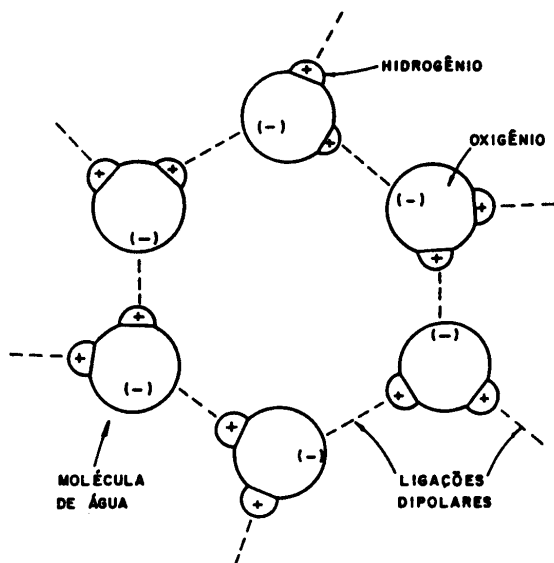
Quando um ou mais átomos de hidrogênio estão ligados de forma covalente a átomos grandes, tais como oxigênio, nitrogênio ou flúor, estabelece-se um dipolo permanente de magnitude elevada.

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

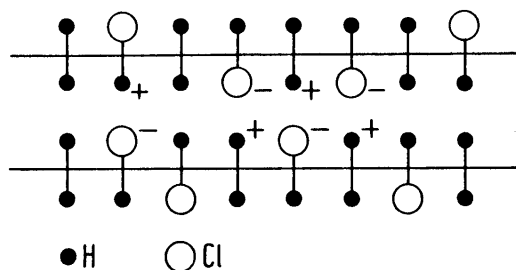
## Os materiais e os tipos de ligação

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

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

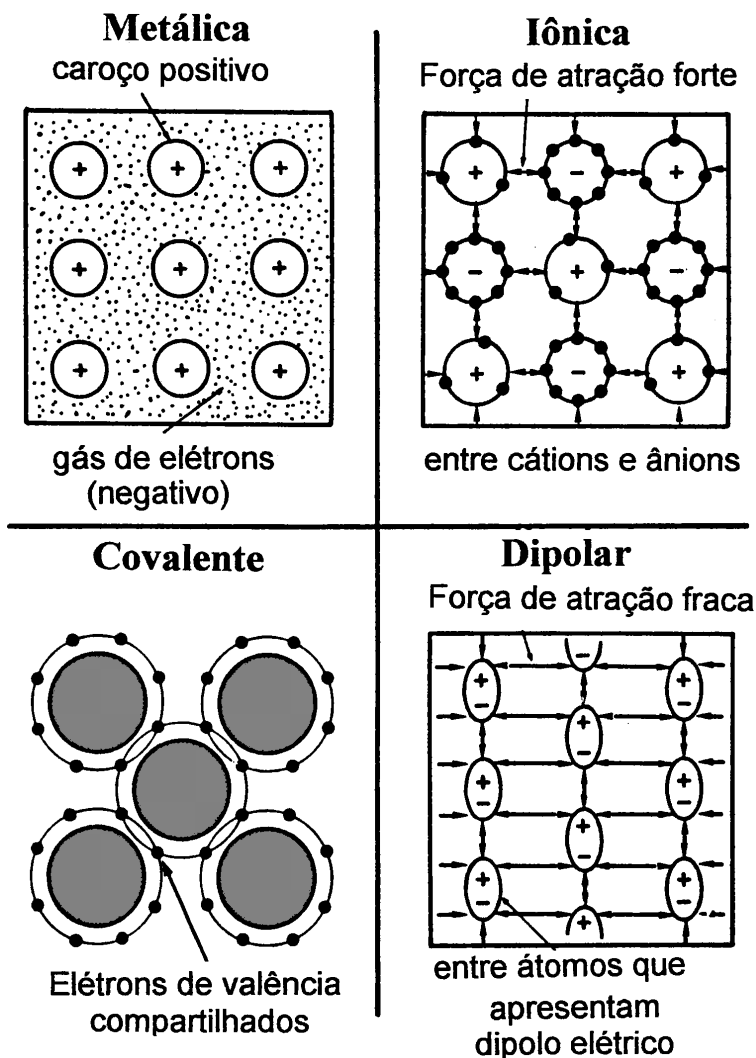


**Figura 3.7** — Ligações secundárias entre moléculas de água.



**Figura 3.8** — Ligação dipolar entre duas cadeias de PVC.

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



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

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

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

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

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

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

## Exercícios

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

## Bibliografia consultada

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

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

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

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

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

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



## Estrutura Cristalina

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Um gás, nas condições normais de pressão e temperatura, contém cerca de  $10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup>. A partir de uma determinada distância  $\delta$ , denominada livre caminho médio, a probabilidade de se encontrar um átomo vizinho é constante.

Um líquido contém cerca de  $10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Tanto no caso do líquido como no do sólido amorfo existe uma distância para a qual  $W(r)$  é máxima. Esta distância está relacionada com a ordem de curto alcance existente nos dois casos.

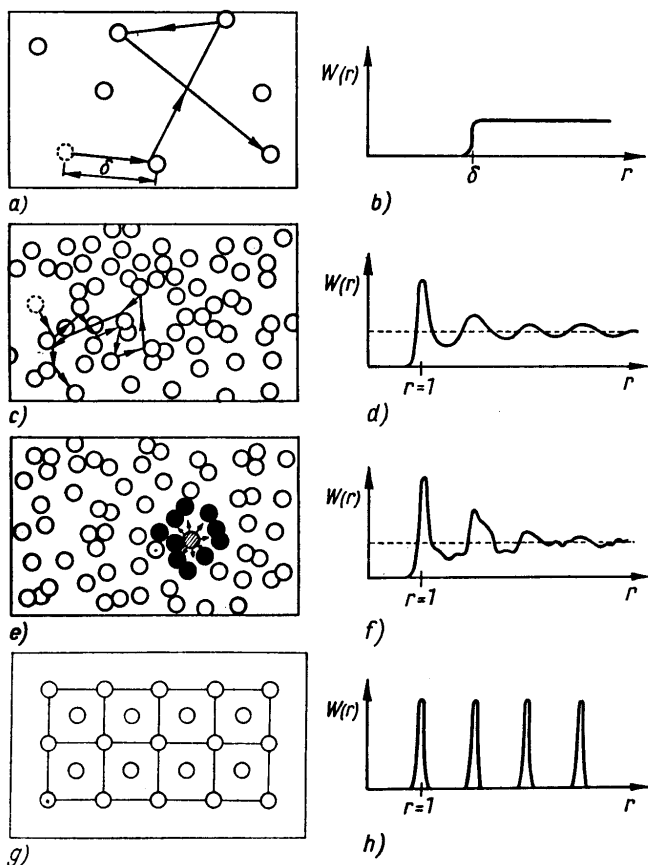
Um cristal contém cerca de  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>. A função  $W(r)$  apresenta neste caso valores máximos para determinadas posições. Para as posições entre os máximos, a função  $W(r)$  se iguala a zero.

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

As substâncias amorfas são habitualmente isotrópicas.

## Os reticulados de Bravais

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

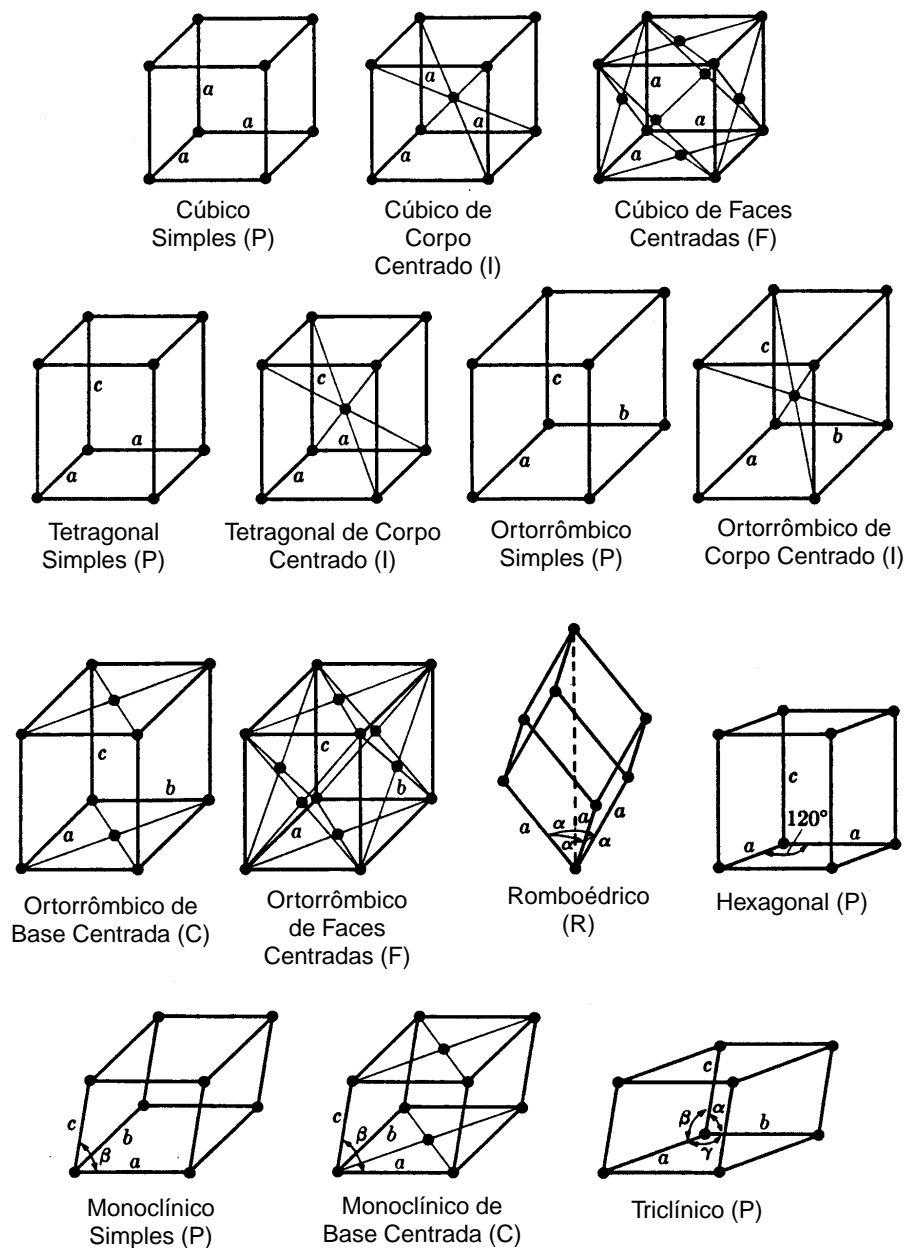


**Figura 4.1** — Distribuição dos átomos no espaço e suas respectivas funções  $W(r)$  em um gás (a e b), em um líquido (c e d), em um sólido amorfo (e e f) e em um cristal (g e h), (segundo W. Schatt).

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

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

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



**Figura 4.2** — Os 14 reticulados de Bravais.

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

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

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

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

## Os cristais metálicos

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

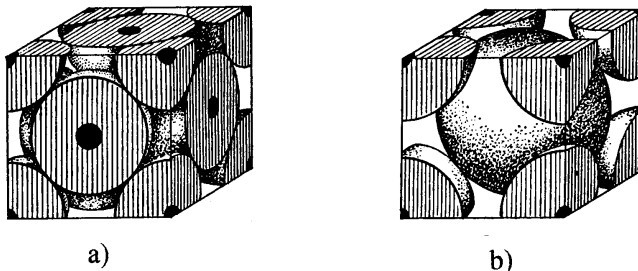
**Tabela 4.2** — Estrutura cristalina dos principais metais puros.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

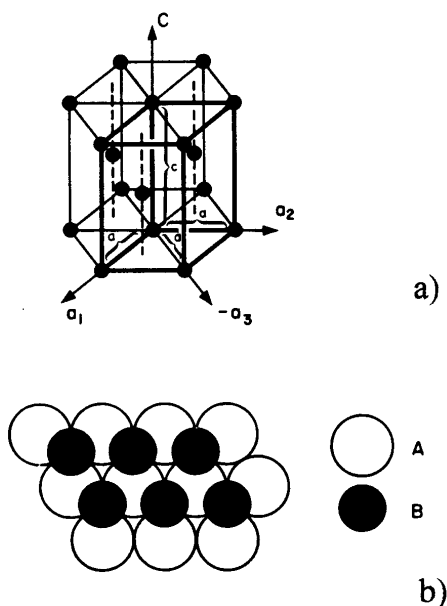
$$\text{FEA} = \frac{\text{volume dos átomos da célula}}{\text{volume da célula}}$$

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

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

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

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

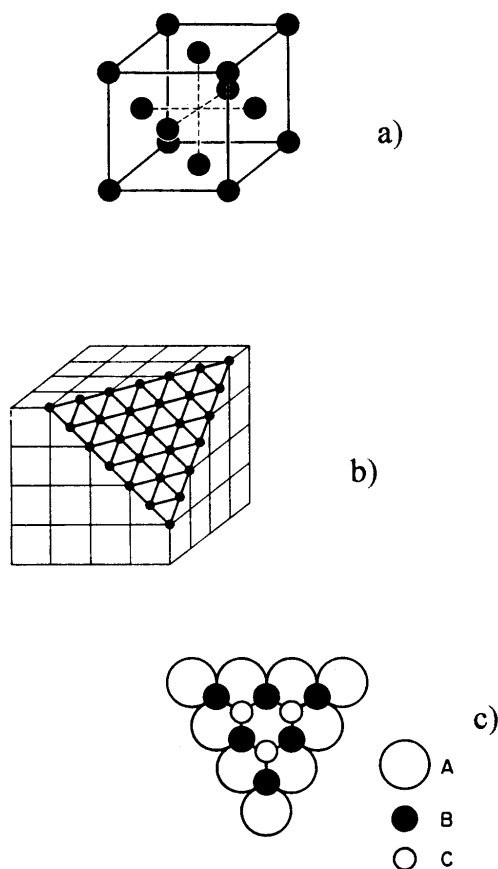


**Figura 4.4** — Cristal com estrutura HC: a) arranjo dos átomos no reticulado; b) seqüência de empilhamento dos seus planos de máxima densidade atômica (planos basais).

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

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





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

## Os cristais iônicos

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

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

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

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

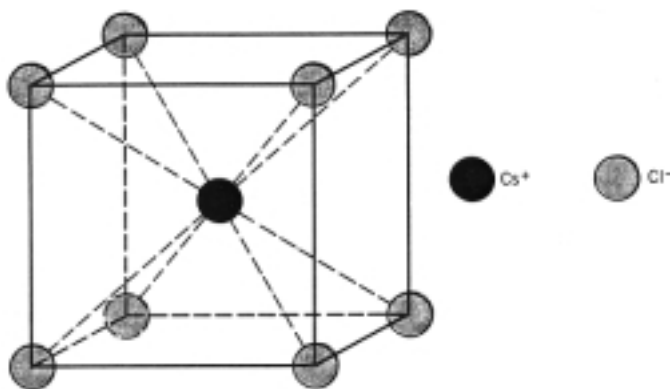
**Tabela 4.3** — Raio iônico de alguns cátions e ânions, (segundo W.D.Callister, Jr.).

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

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

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

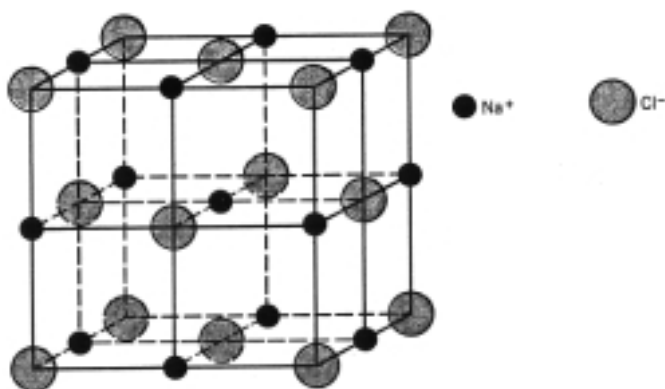
Em seguida, serão apresentados alguns exemplos de cristais iônicos. O primeiro exemplo que será apresentado (vide figura 4.6) e discutido é o do cloreto de cério ( $\text{CsCl}$ ).

**Figura 4.6** — Célula unitária cúbica simples do cloreto de cério ( $\text{CsCl}$ ).

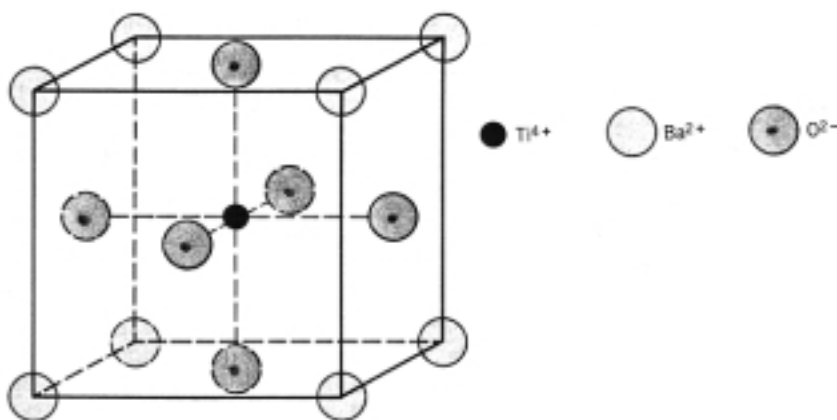
Tomando-se os valores dos raios iônicos do  $\text{Cs}^+$  (0,170 nm) e do  $\text{Cl}^-$  (0,181 nm) da tabela 4.3 obtém-se para a relação  $r_c/r_a$  o valor 0,94. De acordo com a tabela 4.4, o número de coordenação esperado é 8.

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

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



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



**Figura 4.8** — Célula unitária cúbica de faces centradas do BaTiO<sub>3</sub>.

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

Alguns materiais cerâmicos apresentam mais de um tipo de ânion. Um exemplo típico é a estrutura perovskita do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), mostrada na figura 4.8.

O titanato de bário apresenta estrutura cúbica acima de  $120^\circ\text{C}$ . Abaixo desta temperatura sua célula é levemente tetragonal. Vários compostos piezoelétricos tais como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{SrSnO}_3$ , apresentam este tipo de estrutura.

Outro grupo importante de materiais cerâmicos é o dos *espinélios*. Eles têm fórmula geral  $\text{M}^{2+} \text{M}_2^{3+} \text{O}_4$ , onde M pode ser Mn, Fe, Co ou muitos outros íons de metais de transição ou não.  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  podem ser dois metais diferentes ou um mesmo metal em dois estados de oxidação diferentes. Por exemplo, os óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  são espinélios e suas fórmulas podem ser escritas de forma mais explícita, respectivamente como  $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4$  e  $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}_2^{3+} \text{O}_4$ . Um exemplo de espinélio com íons metálicos diferentes é o aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Os ânions  $\text{O}^{2-}$  formam uma estrutura CFC. Os interstícios tetraédricos da estrutura CFC são ocupados pelos cátions  $\text{Mg}^{2+}$ , enquanto os cátions  $\text{Al}^{3+}$  ocupam os interstícios octaédricos.

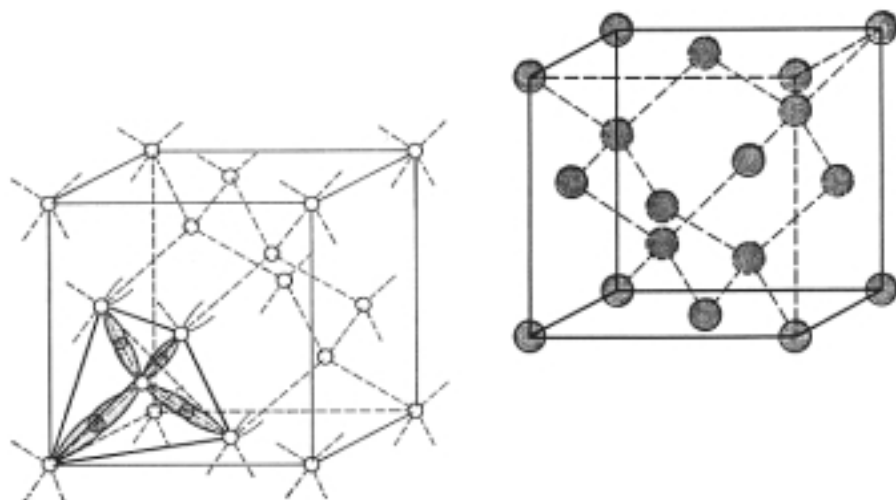
## Os cristais covalentes

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

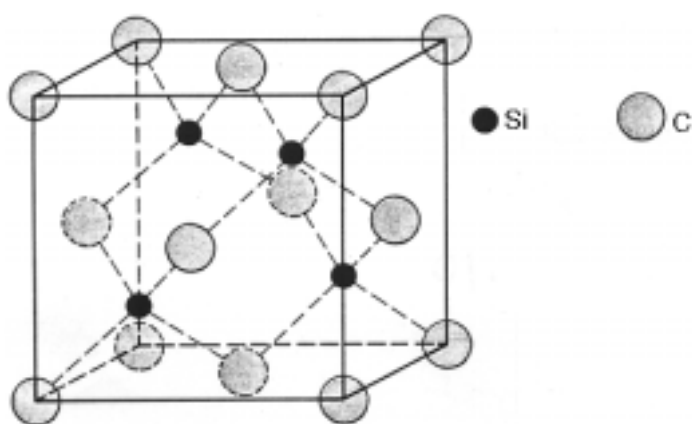
O exemplo mais familiar de cristal covalente é o diamante, em que cada átomo de carbono está ligado (por ligações covalentes) a quatro outros átomos de carbono, conforme ilustra a figura 4.9.

Outros elementos do grupo IV A da tabela periódica apresentam este tipo de estrutura: germânio, silício e estanho cinza, o qual é estável abaixo de  $13^\circ\text{C}$ .

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

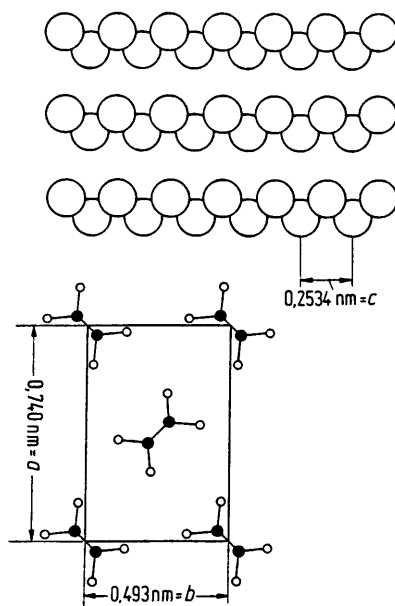


**Figura 4.9** — Estrutura cúbica do diamante.



**Figura 4.10** — Célula unitária cúbica de faces centradas do  $\beta$  - SiC.

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

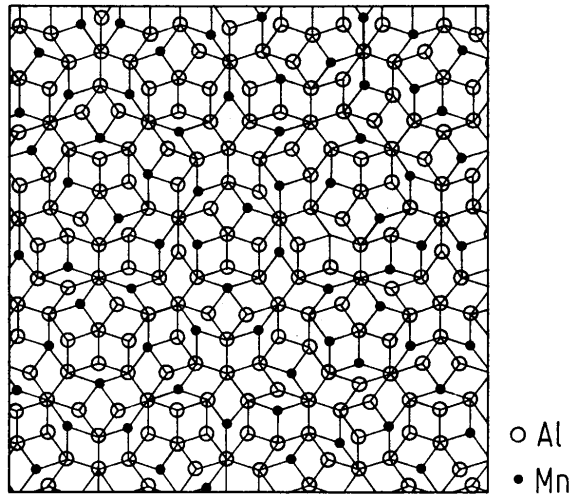


**Figura 4.11** — Estrutura ortorrômbica do polietileno.

## Os quase-cristais

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

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



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

## Exercícios

1. Justifique as seguintes afirmações:
  - a) os metais têm pequena propensão para formarem sólidos amorfos ao se solidificarem;
  - b) os metais apresentam diminuição de volume (contração) ao se solidificarem;
  - c) alguns semi-metais apresentam aumento de volume ao se solidificarem.
2. Qual o número de coordenação para metais com as estruturas CCC, CFC e HC?
3. Determine o fator de empacotamento para metais com as estruturas CS, CCC, CFC e HC.
4. Compare e justifique os valores do número de coordenação e do fator de empacotamento obtidos para as estruturas CFC e HC dos exercícios acima.
5. A estrutura CFC de um metal apresenta interstícios octaédricos e interstícios tetraédricos: a) localize-os na célula unitária; b) se os átomos metálicos têm raio atômico  $R$ , calcule o raio  $r$  dos vazios tetraédricos em função de  $R$ ; c) faça o mesmo para os vazios octaédricos.



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

Dados:

peso atômico do sódio = 22,99 g/mol

peso atômico do cloro = 35,45 g/mol

raio iônico do sódio = 0,102 nm

raio iônico do cloro = 0,181 nm

## Bibliografia consultada

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

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

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

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

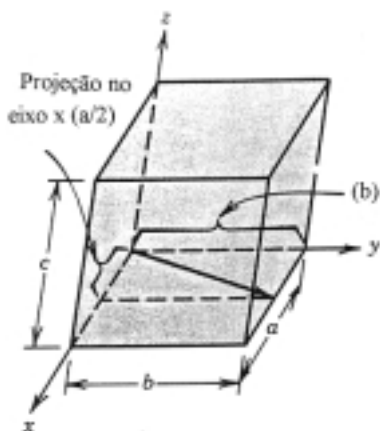
## Direções e Planos Cristalográficos

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

### Índices de Miller: direções cristalográficas

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

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



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

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

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

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

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

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

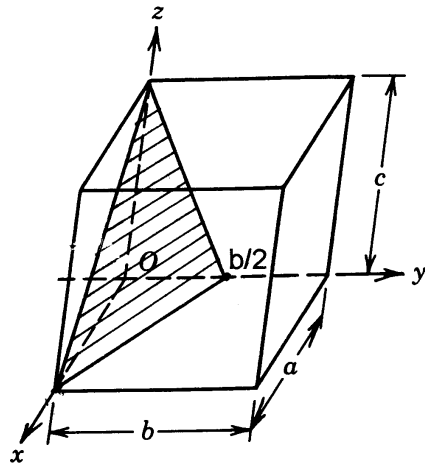
Para algumas estruturas, várias direções não paralelas e com índices diferentes apresentam arranjos atômicos idênticos. Estas direções são denominadas equivalentes. Por exemplo, no sistema cúbico, as direções  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$  e  $[00\bar{1}]$  são equivalentes.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

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

Índices de Miller: planos cristalográficos

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

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

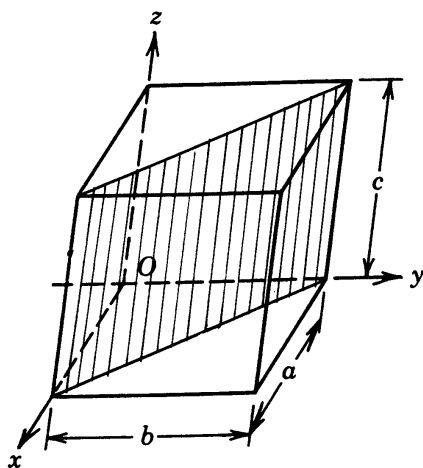


	$x$	$y$	$z$
Interceptos	$a$	$b/2$	$c$
Interceptos em termos de $a, b, c$	1	$1/2$	1
Recíprocos	1	2	1
Recíprocos reduzidos	1	2	1
Notação	(121)		

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

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

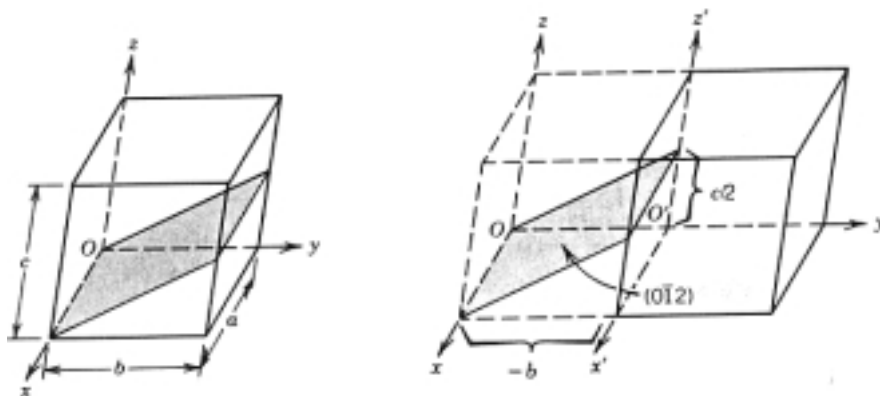
Em seguida, serão apresentados três exemplos de indexação de planos cristalográficos, em ordem crescente de dificuldade.



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

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

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



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

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

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

Planos paralelos são equivalentes e têm índices idênticos ou múltiplos.

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

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

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

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

## Distâncias e ângulos entre planos

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

**Tabela 5.1** — Relações entre o espaçamento interplanar ( $d$ ), os parâmetros de reticulado ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), os ângulos entre planos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) e os planos ( $h k l$ ).

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

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

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

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

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

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

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

Na equação para cristais triclínicos:

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

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

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

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



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

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

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

**Tabela 5.2** — Ângulo  $\phi$  entre planos cristalinos nos diversos sistemas.

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

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

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

Romboédrico:

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

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

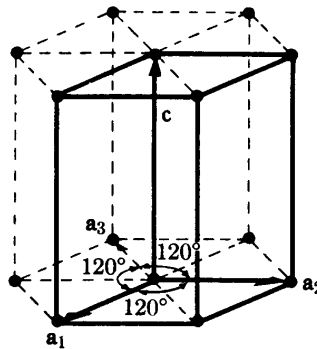
Monoclínico: 
$$\cos\phi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2\beta} \left[ \frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos\beta}{ac} \right]$$

Triclínico:

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

## Índices de Miller-Bravais: direções cristalográficas

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



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

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

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

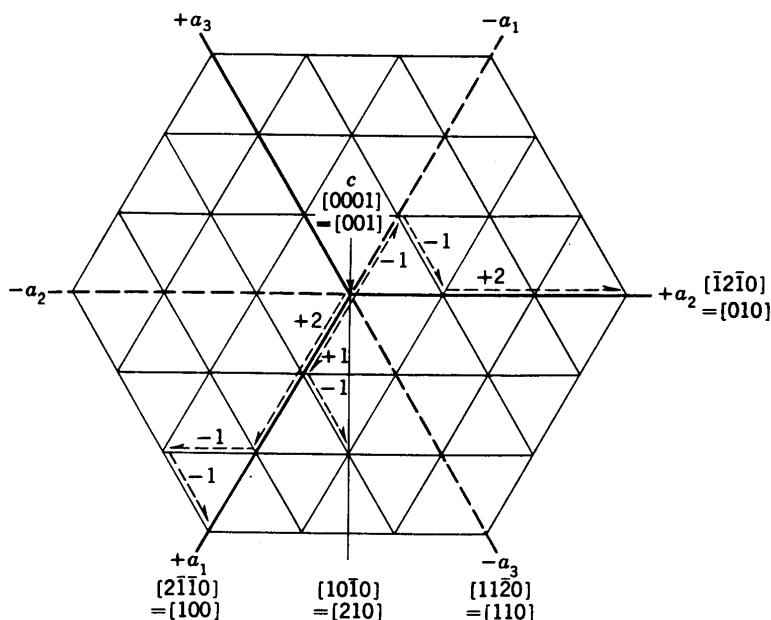
$$v = \frac{1}{3} (2v' - u') \cdot n$$

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

$$w = w' \cdot n$$

onde  $n$  é número inteiro.

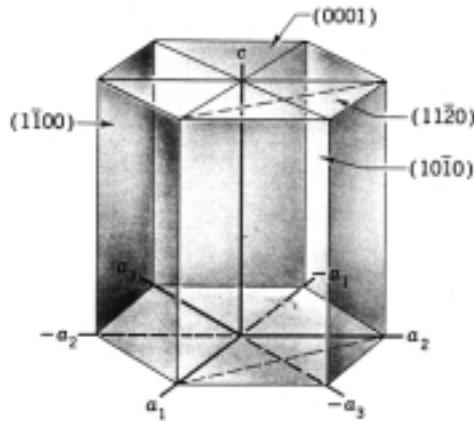
Por exemplo, os índices de Miller  $[010]$  é convertido em índices de Miller-Bravais  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ . A figura 5.6 apresenta vários exemplos desta conversão.



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

## Índices de Miller-Bravais: planos cristalográficos

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



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

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

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

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

Na estrutura hexagonal existem alguns planos que recebem denominação especial:

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

## Exercícios

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

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

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

## Bibliografía consultada

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

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

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

## Determinação da Estrutura Cristalina

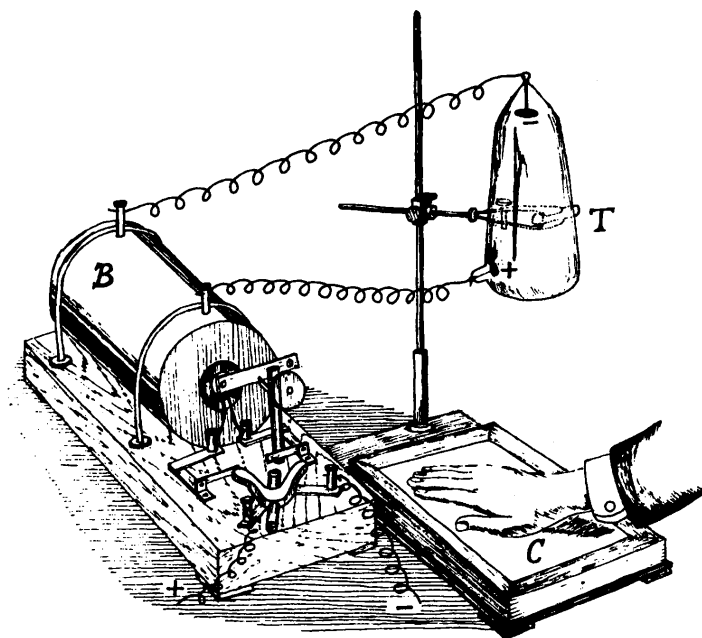
A estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por métodos de difração. Os principais métodos são: difração de raios x, difração de elétrons e difração de nêutrons. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Dentre os métodos acima mencionados, o mais utilizado é a difração de raios x. A difração de elétrons é hoje em dia realizada quase que exclusivamente em conjunção com a microscopia eletrônica de transmissão. A difração de nêutrons exige uma fonte de nêutrons de alta intensidade, que é fornecida quase que exclusivamente por um reator nuclear de pesquisas, sendo que sua disponibilidade é relativamente restrita. Por exemplo, o único difratômetro de nêutrons do Brasil funciona no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), no campus da USP, desde 1970. Os difratômetros de raios x e as câmaras de Debye-Scherrer são equipamentos muito comuns nos laboratórios de ciência dos materiais.

### O descobrimento dos raios x

Os raios x foram descobertos pelo físico Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) na Universidade de Würzburg. A data provável do descobrimento é 8 de novembro de 1895. Röntgen foi laureado em 1901 com o primeiro prêmio Nobel de física. Ele trabalhava em 1895 com tubos de raios catódicos evacuados de Hittorf-Crookes (vide figura 6.1) e observou um novo tipo de radiação, que ele denominou raios x.

Os raios recém descobertos tinham propriedades muito parecidas com as da luz:

- propagavam-se em linhas retas;



**Figura 6.1** — Aparato experimental utilizado por Röntgen em 1895. B é uma bobina de indução do tipo Ruhmkorff, C é uma placa fotográfica e T é um tubo evacuado de Hittorf-Crookes (segundo H.H. Seliger).

- eram absorvidos exponencialmente pela matéria, sendo que o expoente era aproximadamente proporcional à massa de material atravessada pela radiação;
- não eram afetados por campos elétricos e magnéticos;
- produziam fluorescência e fosforescência em certas substâncias;
- tinham ação sobre as emulsões fotográficas;
- possuíam velocidade de propagação característica.

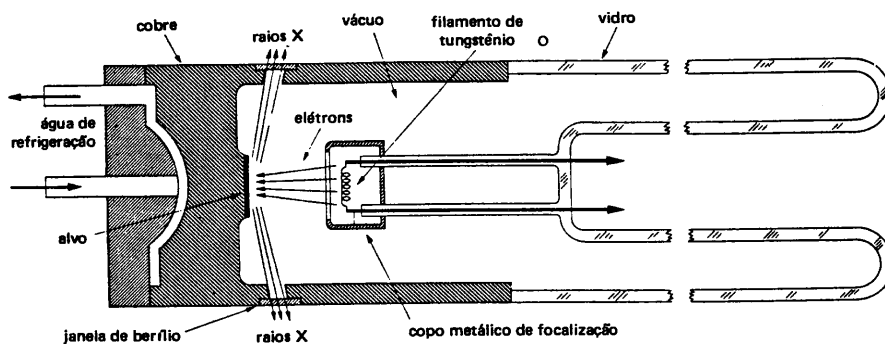
## Geração de raios x

Os materiais de engenharia são em geral policristalinos, isto é, são constituídos de milhões de pequenos cristais denominados grãos. Os raios x utilizados para analisar materiais policristalinos devem ser monocromáticos,



ou seja, o feixe deve apresentar um único comprimento de onda e estar em fase.

Quando um alvo metálico, encerrado em uma cápsula evacuada (vide figura 6.2), é bombardeado por elétrons acelerados, há emissão de raios x. Os elétrons são emitidos por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule) e são acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial.



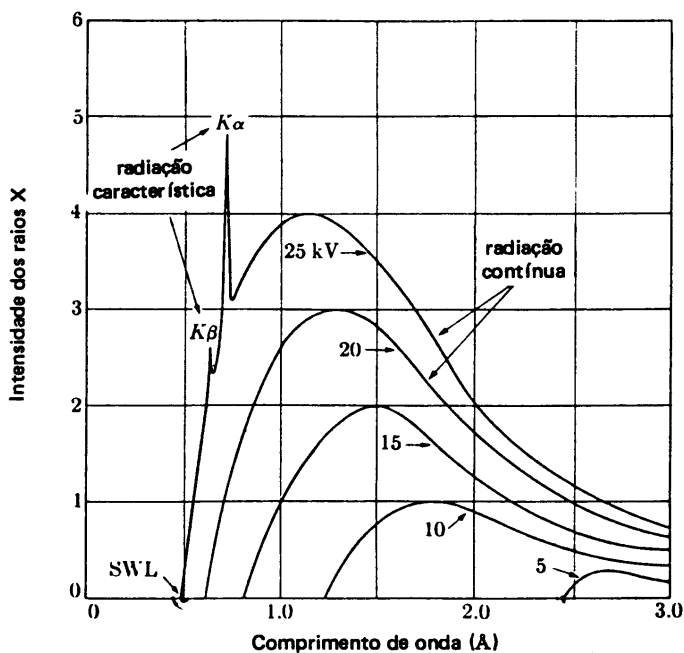
**Figura 6.2** — Esquema de um tubo gerador de raios x (segundo B.D. Cullity).

A radiação emitida representa a superposição de dois espectros, conforme ilustra a figura 6.3:

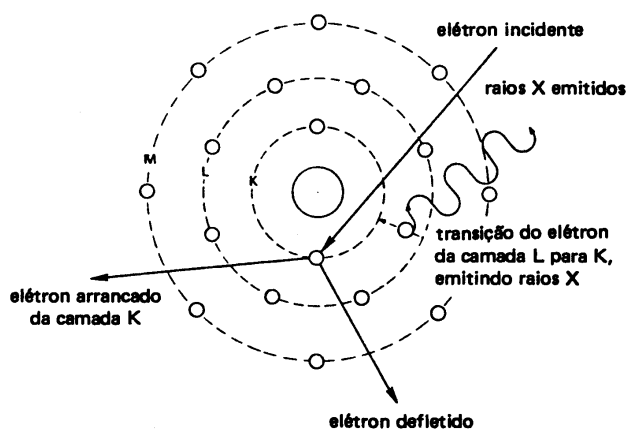
- espectro contínuo, contendo uma ampla gama de comprimentos de onda, gerados pela desaceleração dos elétrons;
- espectro característico, contendo comprimento de onda característico do metal do alvo, gerados pelo processo mostrado na figura 6.4.

Grande parte da radiação branca (espectro contínuo) e os picos  $K\beta$  podem ser filtrados, colocando-se no caminho do feixe lâminas finas de metais adequados (por exemplo níquel para radiação de cobre). A radiação característica também é parcialmente atenuada pelo filtro. A radiação obtida é suficientemente monocromática para a maioria dos propósitos. Se a escala da figura 6.3 for expandida poderá ser observado que o pico da radiação K é na verdade a superposição de dois picos ( $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ ), denominados duplete.

As radiações mais utilizadas em difração de raios x são apresentadas na tabela 6.1. Como se pode notar, os comprimentos de onda mais utilizados estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, para que possa ocorrer interferência.



**Figura 6.3** — Espectros de raios x do molibdênio (alvo) para várias diferenças de potencial aplicadas (segundo B.D. Cullity).



**Figura 6.4** — Interação de elétrons com um átomo, ilustrando o aparecimento de raios x característicos deste átomo.

**Tabela 6.1** — Comprimentos de onda das radiações mais utilizadas em difração de raios x (em Å ).

Elemento	$K_{\alpha}^*$	$K_{\alpha 2}$ (forte)	$K_{\alpha 1}$ (muito forte)	$K_{\beta 1}$ (fraca)
Cr	2,29100	2,293606	2,28970	2,08487
Fe	1,937355	1,939980	1,936042	1,75661
Co	1,790260	1,792850	1,788965	1,62075
Cu	1,541838	1,544390	1,540562	1,392218
Mo	0,710730	0,713590	0,709300	0,632288

\* Média ponderada entre  $K\alpha_1$  (peso 2) e  $K\alpha_2$  (peso 1).

## Breve histórico da difração de raios x

Em 1900, Röntgen se transferiu para o Instituto de Física Experimental da Universidade de Munique, ocupando uma cátedra especialmente criada para ele. Em 1909, começa a trabalhar, como assistente não remunerado de Sommerfeld (Diretor do Instituto), o jovem recém doutorado Max von Laue (1879-1960). Ele tinha concluído sua tese de doutorado na Universidade de Berlim sob a orientação de Max Planck. Além de Röntgen, Sommerfeld e von Laue, trabalhavam no instituto vários pesquisadores interessados em cristais, difração e raios x. Dentre eles destacavam-se: Paul von Groth (1843-1927), talvez o mais conceituado cristalógrafo da época; Peter Paul Ewald (1888-1985), que estava trabalhando na sua tese de doutorado sobre difração de ondas eletromagnéticas sob orientação de Sommerfeld; Walther Friedrich (1883-1971), assistente de Sommerfeld e Paul Knipping (1883-1935), que havia concluído recentemente sua tese de doutorado sob orientação de Röntgen.

No final de janeiro de 1912, Ewald procurou von Laue para discutir sua tese de doutorado sobre aspectos teóricos da difração de radiação eletromagnética por ressonadores arranjados tridimensionalmente de uma maneira periódica. Esta conversa despertou em Max von Laue a seguinte idéia: *se muitos sólidos são um arranjo periódico de átomos (cristais) e se os raios x são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda comparável ao espaçamento interatômico, quando um feixe de raios x incidir sobre um cristal deve, para determinadas condições, ocorrer interferência construtiva (difração).*

Sommerfeld e Röntgen expressaram algumas dúvidas e pouco entusiasmo pela experiência proposta pelo jovem pesquisador. Max von Laue insistiu na sua realização e no dia 21 de abril de 1912, ajudado por Friedrich e Knipping, incidiu um feixe de raios x em um cristal de sulfato de cobre e registrou a figura de difração em uma chapa fotográfica. O artigo científico descrevendo a experiência foi publicado em junho de 1912. Por este trabalho, Max von Laue foi laureado com o prêmio Nobel de física em 1914.

Max von Laue enviou uma cópia de seu artigo para William Henry Bragg (1862-1942) que trabalhava com raios x na Universidade de Leeds, na Inglaterra. Seu filho, William Lawrence Bragg (1890-1971) concluiu o curso de matemática na Universidade de Adelaide e depois cursou física na Universidade de Cambridge, no mesmo laboratório dirigido por J. J. Thomson. Ele ficou excepcionalmente motivado pelo artigo de von Laue e começou a raciocinar como se os raios x pudessem ser refletidos por planos de átomos. Com a colaboração de seu pai e utilizando um espectrômetro, ele determinou durante o verão de 1913 a estrutura de vários compostos tais como NaCl, KCl,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ . Até então, as estruturas cristalinas de metais, já extensivamente utilizados, como o ferro e o cobre, eram desconhecidas.

Os Bragg faziam parte de um grupo de pesquisadores de extraordinário talento, similar ao que pertencia Max von Laue, e que muito contribuiu na discussão dos seus resultados. Dentre os pesquisadores deste grupo destacavam-se: J. J. Thomson (1856-1940), C. T. R. Wilson (1869-1959), Ernest Rutherford (1871-1937, prêmio Nobel de física de 1908), Niels Bohr (1885-1962, prêmio Nobel de física de 1922) e Charles G. Darwin (1887-1962), neto do autor da *Origem das Espécies*.

A difração de raios x possibilitou o estudo de detalhes do reticulado cristalino, podendo medir variações de milésimos de Ângstroms e colocando à disposição de pesquisadores e engenheiros uma técnica poderosíssima. Os Braggs (pai e filho) foram laureados com o prêmio Nobel de física de 1915.

A difração de raios x possibilitou a determinação de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e vários outros aspectos estruturais que tiveram importantes consequências no entendimento das ligações químicas. Este fato foi explicitamente reconhecido por Linus Pauling (1901-1992), que ganhou o prêmio Nobel de química em 1954 por suas pesquisas sobre ligações químicas:

*I consider my entry into the field of x-ray crystallography, nine years after it had been developed, to be just about the most fortunate accident that I have experienced in my life.*

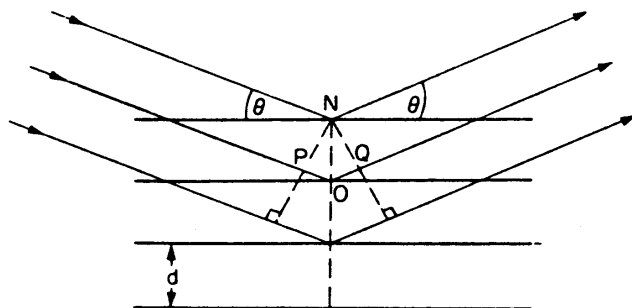
Pauling também foi laureado com o prêmio Nobel da paz em 1962.

## A lei de Bragg

Se um feixe de raios x com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios x em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha (*espalhamento de raios x*) o feixe incidente de raios x em todas as direções.

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

A figura 6.5 mostra um feixe monocromático de raios x, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ .



**Figura 6.5** — Difração de raios x por um cristal.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $PO + OQ$  a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Esta equação é conhecida como *lei de Bragg* e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

A lei de Bragg é em certo sentido uma lei negativa, ou seja, se ela não for satisfeita, a difração não ocorre. Entretanto, a lei de Bragg pode ser satisfeita para um determinado plano de átomos e, a despeito disto, a interferência ser destrutiva e a difração não ocorrer. A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência, temperatura e outros.

## Métodos de difração mais utilizados

Os métodos de difração de raios x utilizados para estudos de monocristais e os utilizados para estudos de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente.

No caso da análise de monocristais (método de Laue), a radiação incidente é branca, isto é, contém todos os comprimentos de onda do espectro e o ângulo de incidência é fixo.

No caso da análise de policristais, denominado de maneira infeliz de método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise.

A principal aplicação em ciência dos materiais do método de Laue é na determinação da orientação de monocristais. Por outro lado, o método do pó é amplamente utilizado na caracterização de materiais, estejam eles na forma de pó ou não. Este método será abordado com maior detalhe em seguida.

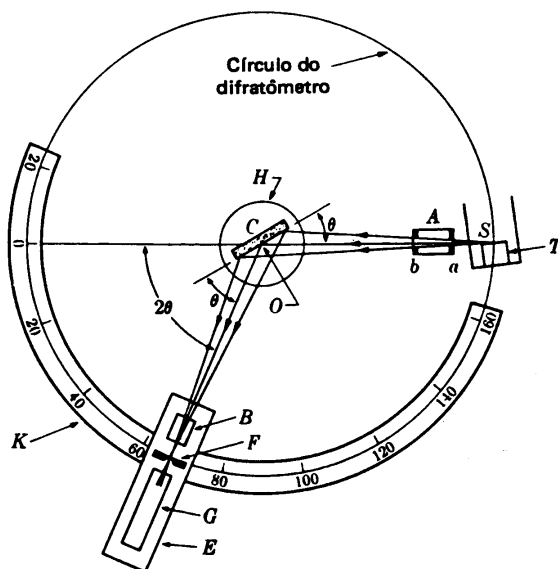
Os dois equipamentos mais utilizados no método do pó são o difratômetro e a câmara de Debye-Scherrer.

A figura 6.6 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro de raios x. O feixe de raios x é gerado pela fonte *S*, passa pelo colimador *A* e incide na amostra *C*, a qual é fixada sobre o suporte *H*. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo *O*, perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores *B* e *F* e incide no detector de raios x *G*, o qual está sobre o suporte *E*. Os suportes *E* e *H* são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2x$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $x$  graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração  $2\theta$ . O detector pode varrer toda a faixa de

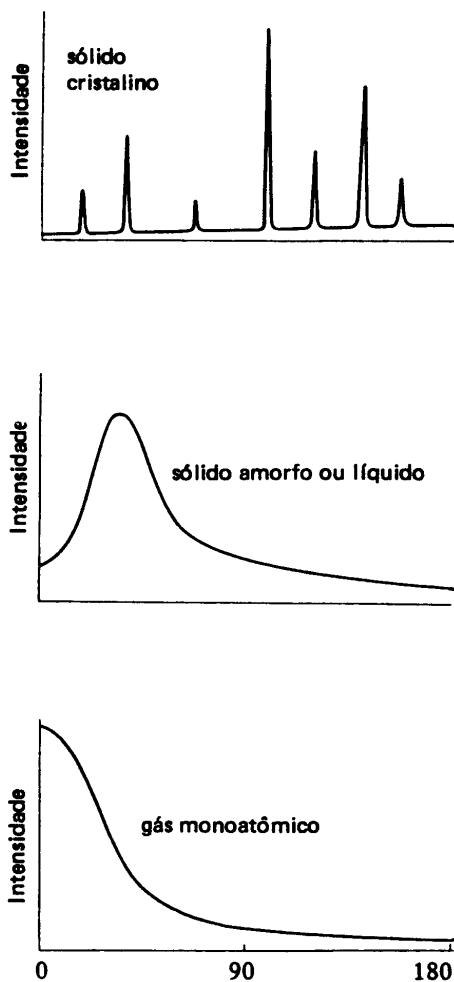
ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector, o qual pode ser um contador proporcional, um Geiger, um detector do tipo cintilação ou ainda um detector de estado sólido (semicondutor). A amostra deve ter uma superfície plana. No caso de pós, deve-se utilizar um aglomerante amorfo. A área da amostra iluminada pelo feixe tem em geral um diâmetro médio de aproximadamente 8 mm. A espessura da amostra, determinada pela penetração do feixe difratado, é muito pequena. Por exemplo, se examinarmos em um difratômetro, uma amostra de aço com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , 95% da intensidade do pico mais intenso da ferrita, provém dos primeiros 2  $\mu\text{m}$  de profundidade. Este exemplo evidencia que a superfície da amostra deve, tanto quanto possível, estar livre de tensões.

A figura 6.7 apresenta *difratogramas* típicos de um material policristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás.

A câmara de Debye-Scherrer é uma das técnicas de difração de raios x mais empregada na análise de policristais. A amostra é utilizada normalmente na forma de pó. Neste caso, cerca de poucos miligramas de um pó fino já são



**Figura 6.6** — Difratômetro (goniômetro) esquemático de raios x (segundo B.D. Cullity).



**Figura 6.7** — Difractogramas típicos e esquemático de alguns materiais (segundo B.D. Cullity).

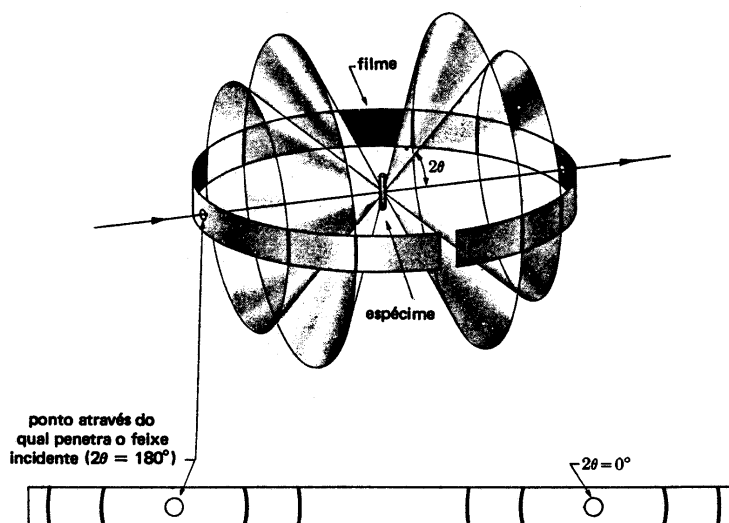
suficientes para a preparação de uma amostra. Arames muito finos, com tamanho de grão pequeno, também podem ser utilizados.

No caso da câmara de Debye-Scherrer, um feixe de radiação monocromática incide na amostra, a qual contém numerosos cristais (grãos) orientados ao acaso. A amostra na forma de pó é confinada dentro de um pequeno tubo de vidro com paredes muito finas e sofre movimento de rotação acionada por um motor. Cada conjunto de planos cristalinos dá origem a um cone



de difração. Estes cones interceptam e impressionam um filme, colocado ao redor da superfície interna da câmara, que tem um formato que lembra o de uma lata de goiabada. A figura 6.8 mostra o esquema de uma câmara de Debye-Scherrer.

A medição do filme é feita em um negatoscópio contendo cursores e escalas de medição. A utilização de padrões internos, misturados com a amostra, possibilita a correção de erros devidos à dilatação do filme durante o processamento do mesmo. As intensidades dos máximos de difração podem ser determinadas utilizando-se um microdensitômetro.



**Figura 6.8** — Esquema de uma câmara de Debye-Scherrer (segundo B.D. Cullity).

## Exercícios

1. O metal ródio (Rh) tem estrutura CFC. Se o ângulo de difração para os planos (311) é  $36,12^\circ$  (reflexão de primeira ordem) quando se usa radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ), calcule:

- a) a distância entre estes planos;
- b) o parâmetro de rede do ródio;
- c) o raio atômico do ródio.

2. Calcule a densidade de uma liga binária níquel-cromo contendo 20% em átomos de cromo. Considere que os átomos de níquel e de cromo estão arranjados em um reticulado CFC, onde podem ocupar qualquer posição indistintamente (solução sólida). O parâmetro de rede da solução sólida CFC formada é  $3,61 \text{ \AA}$ .

Massas atômicas: Ni = 58,71 g; Cr = 51,996 g

3. Uma liga cobre-alumínio contém 12% em átomos de alumínio. Todo o alumínio encontra-se em solução sólida (com estrutura CFC). Os parâmetros de rede do cobre e da liga foram determinados por difração de raios x e são  $3,615 \text{ \AA}$  e  $3,640 \text{ \AA}$ , respectivamente. Calcule as densidades do cobre e da liga.

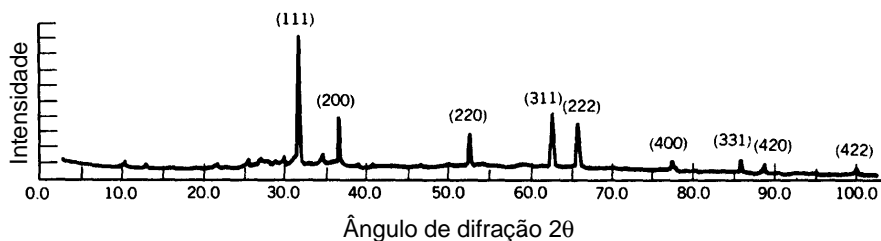
Massas atômicas: Cu = 63,54 g; Al = 26,98 g

4. Ao determinar-se o parâmetro de rede do níquel, utilizando-se um difratômetro de raios x com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), encontrou-se o primeiro pico, referente aos planos (111), na posição  $2\theta = 44,53^\circ$ . Pede-se calcular:

- a) a distância entre os planos (111);
- b) o parâmetro de rede do níquel;
- c) o valor de  $2\theta$  para os planos (311).

5. A figura a seguir apresenta o difratograma do chumbo policristalino obtido com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Considerando a indexação apresentada, calcule:

- a) o espaçamento entre os planos;
- b) o parâmetro de rede do chumbo.



Leitura das posições ( $2\theta$ ) dos picos: (111) =  $31,29^\circ$ ; (200) =  $36,29^\circ$ ; (220) =  $52,27^\circ$ ; (311) =  $62,19^\circ$ ; (222) =  $65,29^\circ$ ; (400) =  $77,06^\circ$ ; (331) =  $85,50^\circ$ ; (420) =  $88,28^\circ$ ; (422) =  $99,44^\circ$ .

6. Dê algumas razões para que os picos de difração de raios x não tenham todos a mesma intensidade.

7. Uma amostra policristalina de um metal cúbico foi analisada por difração de raios x utilizando-se um difratômetro com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Foram detectados picos de difração para os seguintes valores de  $2\theta$  em graus: 44,5; 51,8; 76,4; 92,9; 98,4; e 121,9. Identifique o tipo de estrutura cúbica e calcule o parâmetro de rede do metal. Neste exercício você terá que considerar que nem todos os planos existentes no cristal causam picos de difração. Os valores de  $h^2 + k^2 + l^2$  dos planos ( $hkl$ ) presentes nos diferentes sistemas cúbicos são os seguintes:

cúbico simples = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, ...

cúbico de corpo centrado = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, ...

cúbico de faces centradas = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, ...

8. Quais as principais diferenças entre a difração de raios x por um cristal e a reflexão da luz por um espelho?

9. Como você identificaria a estrutura cristalina de uma substância desconhecida?

10. Em que situações você utilizaria a câmara de Debye-Scherrer para analisar um material?

11. Em que situações você utilizaria um difratômetro para analisar um material?

12. O dubleto  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  não pode ser separado, isto é, o feixe não pode ser monocromatizado somente com auxílio de filtros. Como você faria a monocromatização?

## Bibliografia consultada

- H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER; *X-ray diffraction procedures*, Wiley, 2nd edition, New York, 1974.
- B.D. CULLITY; *Elements of x-ray diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1978.
- DUANE M. MOORE and ROBERT C. REYNOLDS, Jr.; *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- CHRISTOPHER HAMMOND; *Introduction to crystallography*, Revised edition, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- ANGELO FERNANDO PADILHA e FRANCISCO AMBROZIO FILHO; *Técnicas de análise microestrutural*, Editora Hemus, São Paulo, 1985.
- HOWARD H. SELIGER; *Wilhelm Conrad Röntgen and the glimmer of light*, Physics Today, p. 25-31, November, 1995.
- LINUS PAULING; *X-ray crystallography and the nature of the chemical bond*, In: Ahmed Zewail (Ed.), *The chemical bond & structure and dynamics*, Academic Press, Boston, p. 3-16, 1992.

## Defeitos Puntiformes e Soluções Sólidas

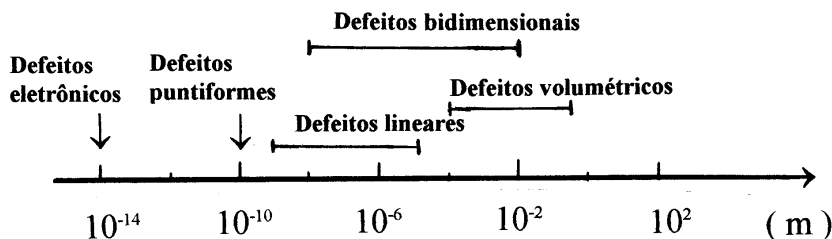
Os materiais cristalinos foram considerados isentos de defeitos até aqui neste texto. Mesmo os cristais crescidos cuidadosamente em laboratório apresentam defeitos cristalinos. Na realidade, cristais perfeitos não existem, pois como veremos neste capítulo, acima de 0 K sempre existe uma determinada concentração de defeitos puntiformes em equilíbrio termodinâmico dentro dos cristais. Portanto, os materiais cristalinos apresentam uma microestrutura.

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída basicamente de defeitos cristalinos e constituintes microestruturais tais como fases e inclusões. A microestrutura de um material é determinada principalmente pela sua composição química e pelo seu processamento (solidificação, conformação mecânica, tratamentos térmicos e etc.). Algumas vezes a microestrutura do material se modifica durante sua utilização.

### Principais tipos de defeitos cristalinos

Os defeitos cristalinos podem ser classificados em puntiformes (lacunas, intersticiais e combinações deles), lineares (discordâncias) e bidimensionais (defeitos de empilhamento, contornos de macla, contornos de sub-grão, contornos de grão, contornos de antifase e interfaces entre fases diferentes). Todos estes defeitos serão discutidos detalhadamente em seguida, neste e nos próximos capítulos. A figura 7.1 dá uma idéia do tamanho dos defeitos cristalinos.

Os defeitos existentes em um material real apresentam tamanhos em uma ampla faixa, além de características diferenciadas. Para seu estudo é

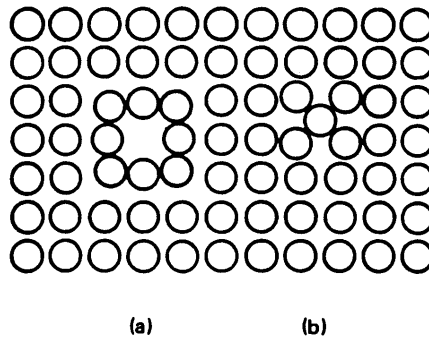


**Figura 7.1** — Dimensões aproximadas dos defeitos encontrados nos materiais (segundo M.A. Meyers e K.K. Chawla).

necessário um conjunto de técnicas complementares. Dentre as técnicas utilizadas destaca-se a microscopia. Atualmente, existem vários tipos de microscópio, sendo mais conhecidos o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura, o microscópio eletrônico de transmissão, o microscópio de campo iônico e o microscópio de tunelamento eletrônico. Com auxílio destes diversos tipos de microscopia pode-se observar as características, determinar a quantidade e estudar a distribuição dos defeitos cristalinos. A seguir são apresentadas as faixas de aumento típicas em cada tipo de microscópio:

- microscópio óptico: 50 a 3000 vezes;
- microscópio eletrônico de varredura: 5 a 50000 vezes;
- microscópio eletrônico de transmissão: 5000 a 300000 vezes;
- microscópio de campo iônico: 1000000 vezes;
- microscópio de tunelamento eletrônico: 300000000 vezes.

Além de faixas de aumento diferentes, eles apresentam características diferentes e propiciam a obtenção de informações complementares sobre a microestrutura dos materiais. Os defeitos cristalinos alteram várias propriedades dos materiais e isto torna possível o estudo destes defeitos por meio do estudo da variação destas propriedades. Por exemplo, os defeitos puntiformes podem ser estudados com auxílio de determinações de resistividade elétrica.



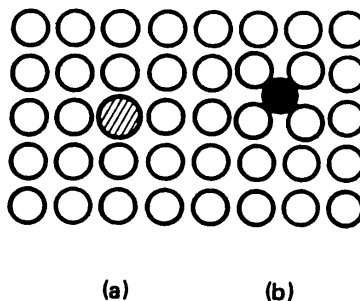
**Figura 7.2** — Defeitos puntiformes em um plano (001) da estrutura cúbica simples: (a) lacuna; (b) intersticial.

## Principais tipos de defeitos puntiformes em metais

A figura 7.2 apresenta os principais tipos de defeitos puntiformes existentes nos metais e ligas. Ao contrário dos sólidos iônicos, os metais não têm sua neutralidade elétrica alterada pela presença de defeitos cristalinos. Os defeitos puntiformes presentes nos sólidos iônicos serão apresentados no final deste capítulo.

Uma posição desocupada do reticulado é denominada *lacuna*. As lacunas desempenham um papel muito importante na movimentação atômica (difusão). Quando um átomo ocupa uma posição que não é uma posição da rede ele é denominado *intersticial* ou *auto-intersticial*.

Átomos estranhos, de impurezas ou adicionados intencionalmente, também são considerados defeitos puntiformes (vide figura 7.3). Dependendo do seu tamanho, ele pode ocupar uma posição *substitucional* ou *intersticial*. Os



**Figura 7.3** — Defeitos puntiformes causados por impurezas: (a) átomos de impureza substitucional; (b) átomos de impureza intersticial.

átomos de soluto dissolvidos no metal desempenham um papel importante na deformação plástica, dificultando-a e causando o chamado endurecimento por solução sólida. Todos os defeitos puntiformes mencionados acima causam distorções na rede cristalina influenciando as propriedades do material.

## Lacunas

A presença de defeitos cristalinos dentro de um material causa aumentos da energia interna ( $U$ ) do mesmo e da sua entropia ( $S$ ).

A grande maioria dos defeitos cristalinos encontra-se fora de equilíbrio termodinâmico dentro do material. Eles aumentam muito a energia interna e tendem a desaparecer quando o material é recozido.

Nos casos das lacunas e dos intersticiais, o aumento da energia interna ou da entalpia ( $H = U + PV$ ) é compensado pelo aumento da entropia. Portanto, existe uma concentração de equilíbrio de lacunas e de intersticiais (ao contrário dos outros defeitos cristalinos) que é função da temperatura e do material.

Em seguida, calcularemos a concentração em equilíbrio de lacunas. Faremos esta análise à pressão e temperatura constantes. Nestas condições, isto é, à  $P$  e  $T$  constantes, o equilíbrio termodinâmico é atingido quando a energia livre de Gibbs ( $G = H - TS$ ) é mínima.

Inicialmente, calcularemos  $G$  em função do número de lacunas e depois determinaremos o ponto de mínimo desta função. Antes disto, deve-se mencionar que as variações de  $P$  e  $V$  nas transformações do estado sólido são muito pequenas e  $H \approx U$ .

Suponha um cristal contendo  $N$  posições atômicas e  $n$  lacunas. O aumento de energia interna ou de entalpia do cristal pode ser considerado uma função linear do número de lacunas, isto é,  $\Delta H = n H_f$ , onde  $H_f$  é a energia de formação de uma lacuna.

Vamos agora calcular a contribuição entrópica das lacunas. A entropia configuracional é dada pela termodinâmica estatística como sendo  $S = k \ln w$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $w$  é o número de arranjos possíveis de  $n$  lacunas em  $N$  posições atômicas. Portanto,

$$w = \frac{N!}{(N-n)! n!} \text{ e } S = k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$



Substituindo-se as expressões de  $\Delta H$  e  $S$  ou a variação de entropia  $\Delta S$  na expressão  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  obtém-se

$$\Delta G = n H_f - T k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$

Para valores grandes de  $x$  vale a seguinte aproximação, denominada aproximação de Stirling:  $\ln x! = x \cdot \ln x - x$ . Por exemplo, já para  $x = 50$ , quando  $\ln 50! = 148,47$ , obtém-se pela aproximação de Stirling:  $50 \ln 50 - 50 = 145,60$ . Como o número de lacunas dentro de um cristal é várias ordens de grandeza maior que 50, a aproximação de Stirling é neste caso muito boa.

Substituindo-se os logaritmos de fatorial pela aproximação de Stirling na expressão

$$\Delta G = n H_f - T k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$

obtém-se:

$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - N - (N-n) \ln (N-n) + (N-n) - n \ln n + n],$$

ou seja,

$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - N - N \ln (N-n) + n \ln (N-n) + N - n - n \ln n + n]$$

isto é,

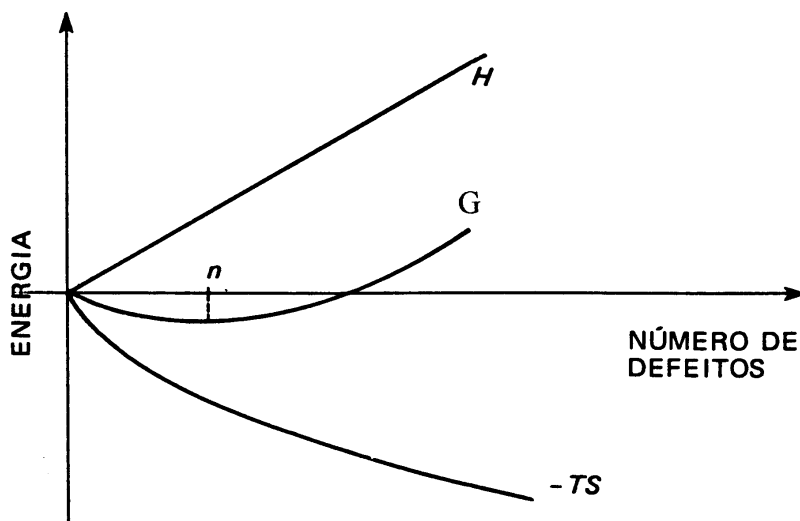
$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n].$$

Agora vamos determinar o ponto de mínimo da função acima, derivando-a em função de  $n$  e igualando a primeira derivada a zero:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = H_f - k T [0 + 1 + \ln (N-n) - 1 - \ln n] = 0, \text{ ou seja,}$$

$$H_f - k T \ln \left[ \frac{N-n}{n} \right] = 0, \text{ mas como } N \gg n, \text{ obtém-se}$$

$$n = N \exp \left( \frac{-H_f}{kT} \right).$$



**Figura 7.4** — Variação da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia em função do número de lacunas.

Portanto, ficou demonstrado que existe um número de lacunas em equilíbrio dentro do cristal, o qual é função da temperatura e do material. Cada material tem um valor de  $H_f$  característico.

A figura 7.4 apresenta as variações de energia livre de Gibbs, entalpia e de entropia em função do número de lacunas.

A energia ou entalpia de formação de lacunas varia de material para material. De um modo geral, pode-se afirmar que quanto mais forte forem as ligações entre os átomos, mais difícil será a formação de lacunas e maior será o valor de  $H_f$ . No próximo capítulo veremos que as lacunas estão intimamente ligadas com a movimentação atômica e que também existe uma energia para migração de lacunas ( $H_m$ ).

A tabela 7.1 apresenta valores de  $H_f$  e de  $H_m$  em função do ponto de fusão para alguns metais. Devido à imprecisão nas determinações, são apresentadas faixas de valores, ao invés de um único valor.

**Tabela 7.1** — Valores de  $H_f$  e de  $H_m$  em função do ponto de fusão.

<b>Metal</b>	<b><math>H_f</math> (eV)</b>	<b><math>H_m</math> (eV)</b>	<b>P.F. (°C)</b>
Al	0,74-0,79	0,50-0,60	660
Au	0,96-1,0	0,55-0,80	1063
Ag	1,02-1,10	0,83-0,88	961
Cu	1,00-1,40	0,70-1,20	1083
Pt	1,20-1,40	1,10-1,50	1769
W	1,20-1,40	1,10-1,50	3410

Lacunas (e átomos da rede em posições intersticiais) podem ser criadas nos materiais por deformação plástica ou por meio de irradiação com partículas de alta energia (nêutrons, elétrons ou íons). Uma alta concentração de lacunas também pode ser retida em um cristal por meio de resfriamento rápido a partir de altas temperaturas (“quenching”). Se o resfriamento não for muito rápido, as lacunas em excesso em relação à quantidade de equilíbrio para cada temperatura migrarão para a superfície externa do cristal ou para outros defeitos cristalinos internos e desaparecerão. Muitas vezes, é energeticamente favorável o agrupamento de lacunas formando dilacunas, trilacunas e assim por diante. Lembre-se que as lacunas podem migrar nos cristais trocando de lugar com átomos vizinhos. Esse mecanismo possibilita também a movimentação dos átomos da rede.

## Intersticiais

Os autointersticiais ou simplesmente intersticiais também são defeitos de equilíbrio, isto é, para cada material existe uma concentração de equilíbrio de intersticiais, a qual aumenta com o aumento da temperatura.

A energia de formação de intersticiais de um material é muito maior que a energia de formação de lacunas para o mesmo material. Por exemplo, enquanto a energia de formação de lacunas no cobre é cerca de 1,2 eV, a energia de formação de intersticiais é 4 eV para o mesmo metal. Por isto, a concentração de equilíbrio de intersticiais numa dada temperatura para um dado material é muito menor que a concentração de lacunas. Lembre-se que a

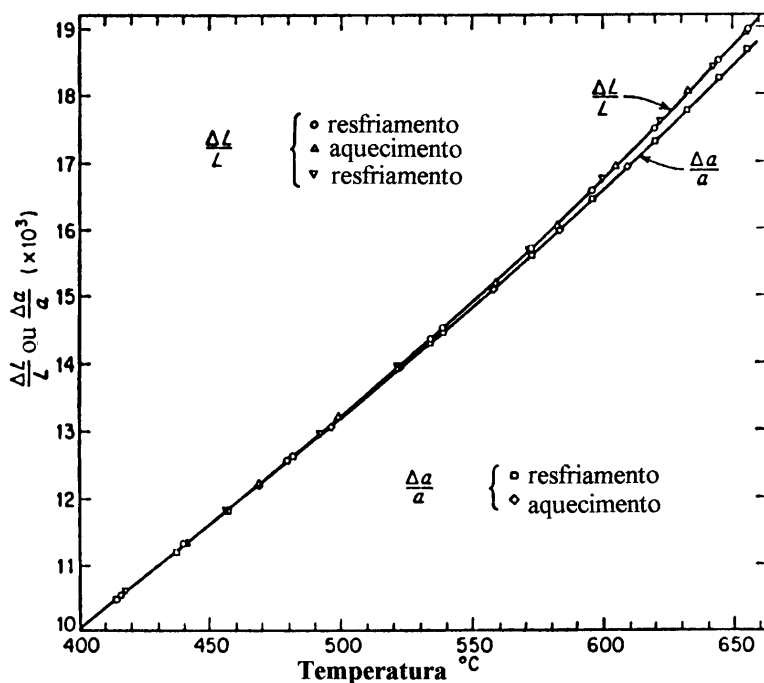
energia de formação é expoente da função exponencial. Os intersticiais desempenham um papel muito menos importante que as lacunas.

Os intersticiais também podem ser criados por deformação plástica, irradiação ou resfriamento rápido.

O agrupamento de intersticiais formando segmentos de planos de átomos é muitas vezes favorável energeticamente. A recombinação de lacunas com intersticiais, eliminando os dois defeitos, também é possível.

## A experiência de Simmons e Balluffi

A presença de defeitos puntiformes causa variação de volume nos sólidos. A presença de lacunas causa aumento de volume, enquanto os intersticiais causam diminuição. Em 1960, os pesquisadores americanos R. Simmons



**Figura 7.5** — Variações de comprimento ( $\Delta L/L$ ) e de parâmetro de rede ( $\Delta a/a$ ) do alumínio em função da temperatura (segundo R. Simmons & R. Balluffi, Phys. Rev., 117, 1960, 52).

e R. Balluffi conseguiram comprovar este fato experimentalmente. Eles aqueceram um corpo de prova de alumínio até próximo do seu ponto de fusão e durante o aquecimento (ou resfriamento) mediram a variação de comprimento  $\Delta L/L$  (com auxílio de um dilatômetro de precisão) e a variação do parâmetro de reticulado  $\Delta a/a$  (com auxílio de difração de raios x). Estes resultados estão apresentados na figura 7.5.

A figura 7.5 mostra que, para altas temperaturas, a variação de comprimento é maior que a variação de parâmetro de rede. Esta diferença é devida às lacunas. Quando um pedaço de metal é aquecido seu comprimento aumenta. Esta expansão é devida ao afastamento dos planos atômicos do cristal e também à criação de lacunas. Enquanto a difração de raios x mede apenas o afastamento dos planos atômicos, o dilatômetro mede a variação total de comprimento.

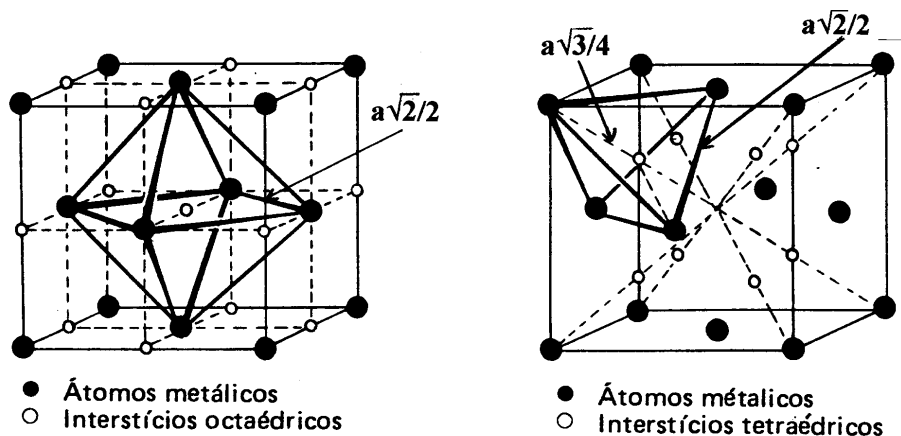
É interessante mencionar que, se o número de intersticiais criados durante o aquecimento fosse maior que o número de lacunas criadas, o valor de  $\Delta a/a$  seria superior ao valor de  $\Delta L/L$  para cada temperatura.

## Soluções sólidas

Existem basicamente três tipos de *soluções sólidas*: *substitucionais*, *intersticiais* e *ordenadas*. Quando os átomos de soluto têm tamanho aproximadamente igual ao tamanho do solvente e não têm preferência acentuada por determinadas posições da rede, eles formam soluções sólidas substitucionais. Exemplos típicos são Si, Mn, Cr, Mo e Ni no Fe. Quando os átomos de soluto são muito menores que o solvente, eles geralmente ocupam posições intersticiais. Algumas soluções sólidas com composição próxima de proporções estequiométricas, tais como AB, A<sub>2</sub>B ou A<sub>3</sub>B, podem se rearranjar e formar uma solução sólida ordenada. Isto, geralmente só é possível abaixo de uma certa temperatura, denominada temperatura crítica.

Dados dois elementos químicos, existem determinadas regras (*regras de Hume-Rothery*) que prevêm a propensão deles formarem soluções sólidas substitucionais:

- Tamanho atômico. Os raios atômicos dos dois elementos não devem diferir entre si de mais de 15%.
- Estrutura cristalina. O tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo.
- Valência química. As valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade.



**Figura 7.6** — Interstícios na estrutura CFC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

- **Eletronegatividade.** As eletronegatividades devem ser quase iguais. Em caso contrário, poderá formar-se um composto, em consequência da diferença de afinidade por elétrons.

Alguns pares de elementos satisfazem muito bem as regras de Hume-Rothery e são completamente solúveis ou miscíveis no estado sólido. Exemplos típicos de sistemas binários com solubilidade total no estado sólido são cobre-níquel e nióbio-tântalo. Compostos também podem ser completamente miscíveis entre si no estado sólido. Por exemplo, os carbonetos NbC e TiC são completamente miscíveis entre si, assim como os óxidos  $\text{UO}_2$  e  $\text{ThO}_2$ .

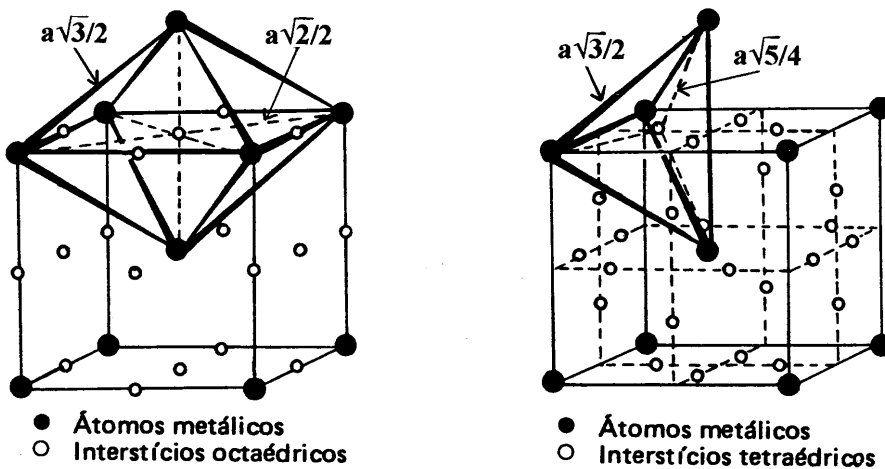
Em seguida analisaremos as soluções sólidas intersticiais.

A estrutura CFC apresenta dois tipos de interstícios: octaédricos (maiores) e tetraédricos (menores), conforme mostra a figura 7.6.

Na estrutura CFC, a razão entre o raio do interstício octaédrico ( $r$ ) e o raio do átomo da rede ( $R$ ) é:

$$\frac{r}{R} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 0,4142.$$

Para o ferro, cujo raio atômico é  $1,26 \text{ \AA}$ , a maior esfera que cabe no interstício octaédrico tem raio  $0,52 \text{ \AA}$ .



**Figura 7.7** — Interstícios na estrutura CCC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

Para os interstícios tetraédricos da estrutura CFC vale a relação:  $r/R = 0,223$ . Neste caso a maior esfera que cabe nestes interstícios tetraédricos tem raio  $0,28 \text{ \AA}$ .

A estrutura CCC também apresenta dois tipos de interstícios, conforme ilustra a figura 7.7. Neste caso, os tetraédricos são maiores que os octaédricos.

Na estrutura CCC, a razão entre o raio do interstício tetraédrico ( $r$ ) e o raio do átomo da rede ( $R$ ) é  $r/R = 0,286$ . No caso do ferro, a maior esfera que cabe neste tipo de interstício tem raio  $0,36 \text{ \AA}$ .

Para os interstícios octaédricos da rede CCC vale a relação  $r/R = 0,15$ . No caso do ferro, a maior esfera que cabe neste tipo de interstício tem raio  $0,19 \text{ \AA}$ .

Comparando-se as estruturas CFC e CCC, pode-se notar que embora a estrutura CFC seja mais compacta (maior fator de empacotamento), os seus interstícios são maiores.

A estrutura HC também apresenta interstícios octaédricos e tetraédricos, conforme ilustra a figura 7.8. Como vimos em capítulos anteriores, as estruturas CFC e HC são muito parecidas. Na estrutura HC, à exemplo da estrutura CFC, os interstícios octaédricos são maiores que os tetraédricos.

Os átomos intersticiais causam grande distorção na rede cristalina. Eles causam acentuadas expansão no parâmetro de rede. O seu efeito nas propriedades mecânicas é também muito maior que o efeito dos átomos substitucionais, para a mesma concentração.

As soluções sólidas intersticiais são em geral mais diluídas que as soluções sólidas substitucionais. Raramente são encontradas soluções sólidas com mais de 10% (em átomos) de soluto intersticial.

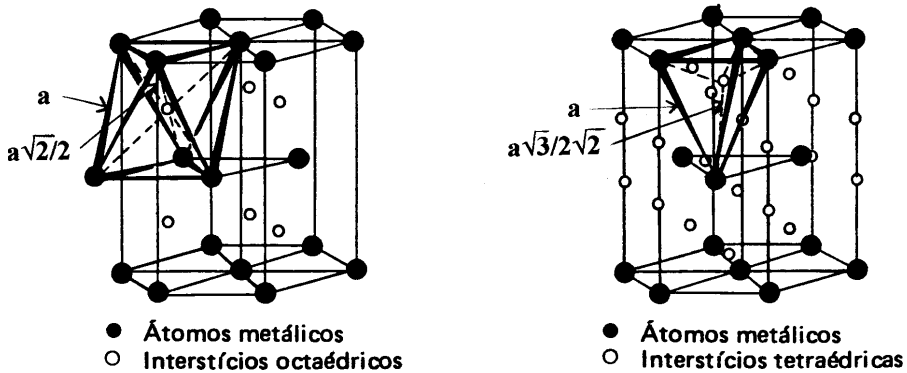
A tabela 7.2 apresenta os principais elementos de liga do ferro. As diferentes solubilidades apresentadas podem ser entendidas com o auxílio das regras de Hume-Rothery.

**Tabela 7.2** — Principais elementos de liga do aço (ferro).  
As concentrações são dadas em % em peso.

Elemento	Raio atômico (Å)	Estrutura	Peso atômico (g)	Solubilidade máxima (%)		Tipo de Solução Sólida
				em Fe $\alpha$ (CCC)	em Fe $\gamma$ (CFC)	
Fe	1,26	CCC/CFC	55,85	—	—	Intersticial
C	0,77	C. Diam.	12,01	0,02	2,06	Intersticial
N	0,75	Complexa	14,01	0,1	2,8	Substitucional
Mn	1,26	CFC	54,94	3,5	100	Substitucional
Si	1,11	C. Diam.	28,09	14,5	2,15	Substitucional
Cr	1,27	CCC	52,00	100	12,5	Substitucional
Ni	1,24	CFC	58,71	8,0	100	Substitucional
Mo	1,39	CCC	95,94	37,5	1,6	Substitucional
W	1,39	CCC	183,85	33	3,2	Substitucional
Nb	1,46	CCC	92,91	1,8	1,4	Substitucional
Ti	1,47	HC/CCC	47,90	7,0	0,65	Substitucional
Cu	1,28	CFC	63,54	2,1	8,5	Substitucional

As soluções sólidas e compostos ordenados são relativamente frequentes nas ligas metálicas. Neste caso, os átomos ocupam posições preferenciais no reticulado cristalino. Um exemplo típico é a liga 50% Cu-50% Zn. Esta liga forma uma fase com estrutura CCC, denominada  $\beta'$ , em que os átomos de cobre ocupam a posição central da célula ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) e os átomos de zinco ocupam as posições dos vértices da célula. Outro exemplo é o do composto intermetálico  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Neste caso, a estrutura é CFC. Os átomos de cobre ocupam as posições do centro da face e os átomos de ouro ocupam as posições dos vértices da célula. Conforme já foi mencionado, em geral, as





**Figura 7.8** — Interstícios na estrutura HC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

fases ordenadas são estáveis abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica. Acima da temperatura crítica elas se tornam desordenadas, mantendo a cristalinidade.

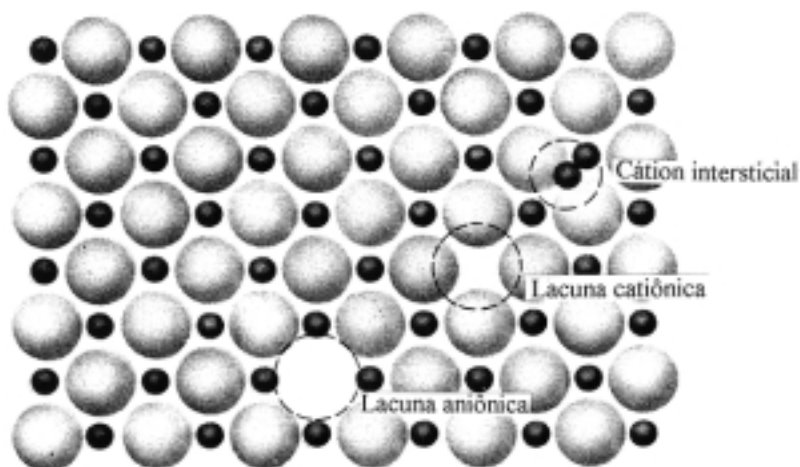
## Defeitos puntiformes em sólidos iônicos

Os compostos iônicos (materiais cerâmicos) podem ser classificados em duas classes: compostos estequiométricos e compostos não estequiométricos ou com estruturas defeituosas. Um exemplo típico de composto estequiométrico é o NaCl. Por outro lado, grande parte dos óxidos não apresenta estequiometria definida. Os tipos de defeitos puntiformes nas duas classes de compostos são ligeiramente diferentes.

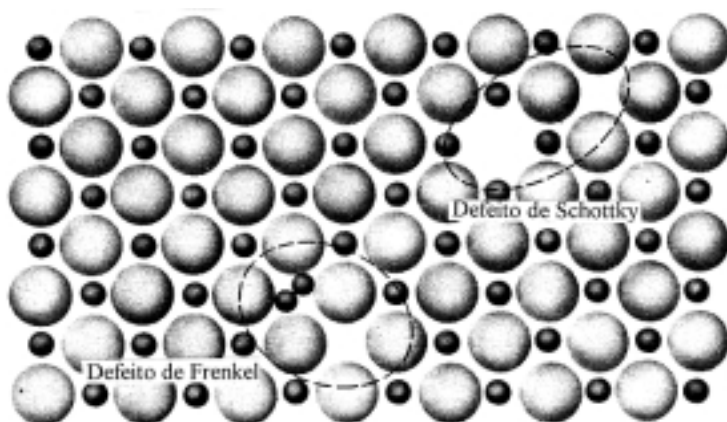
Os principais tipos de defeitos puntiformes nos compostos estequiométricos são: lacuna catiônica, lacuna aniônica e cátion em posição intersticial. Estes três tipos de defeito são mostrados na figura 7.9.

No caso de sólidos iônicos, as posições atômicas são ocupadas por íons e a neutralidade elétrica do composto deve ser mantida. Observe como isto ocorre nos chamados *defeitos de Schottky* e *de Frenkel*, na figura 7.10.

Repare que a formação de um defeito de Schottky ou de Frenkel não altera a relação cátion/ânion. Em outras palavras, o material ou composto é



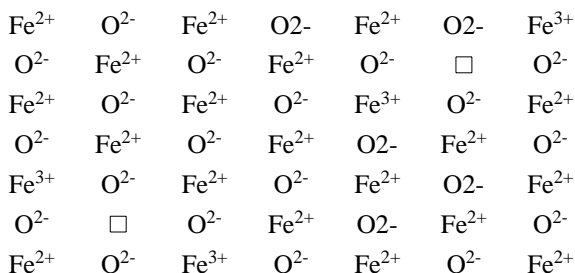
**Figura 7.9** — Representação esquemática de lacuna catiônica, lacuna aniônica e cátion em posição intersticial (segundo W.D. Callister, Jr.).



**Figura 7.10** — Representação esquemática dos defeitos de Schottky e de Frenkel em um sólido iônico (segundo W.D. Callister, Jr.).

dito ser *estequiométrico*. Em geral, é mais provável que se formem mais defeitos de Schottky do que de Frenkel, pois são poucas as estruturas que apresentam interstícios suficientemente grandes para dissolver cátions sem distorcer consideravelmente a rede.

Os compostos *não estequiométricos* ocorrem em certos materiais cerâmicos que apresentam dois estados de valência. Um exemplo típico é o óxido de ferro denominado wustita ( $\text{Fe}_{<1}\text{O}$ ). A wustita tem estrutura CFC do tipo NaCl, com os cátions de ferro ocupando as posições do sódio e os ânions de oxigênio ocupando as posições do cloro. Na wustita existe um certo número de íons férricos de acordo com o equilíbrio representado pela reação  $\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + e^-$ . A neutralidade elétrica é mantida pela presença de vazios catiônicos ( $\square$ ). Para cada dois íons  $\text{Fe}^{+++}$  deve existir um vazio catiônico:  $3\text{Fe}^{++} = 2\text{Fe}^{+++} + \square$ , conforme mostra a figura 7.11.



**Figura 7.11** — Representação esquemática mostrando a presença de lacunas catiônicas e a manutenção da neutralidade elétrica.

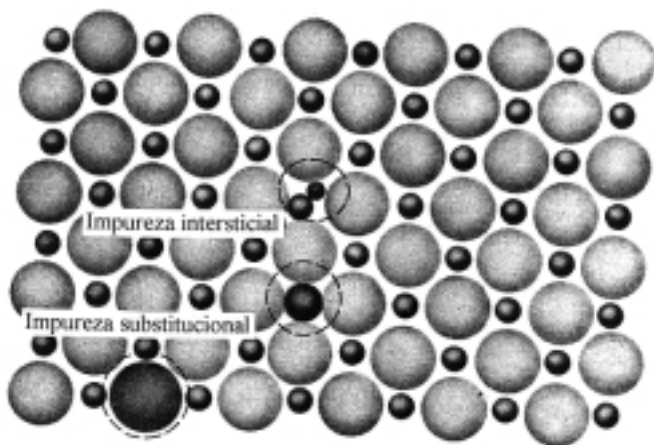
A presença de defeitos (e impurezas) altera muitas propriedades e características do material. No caso wustita são alteradas também as características que dependem da mobilidade atômica (iônica) tais como sinterabilidade, cinética de redução do óxido e outras propriedades, como mostra a tabela 7.3.

**Tabela 7.3** — Influência da estequiometria no parâmetro de rede e na densidade da wustita.

Composição	Parâmetro de rede (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Fe <sub>0,91</sub> O	4,282	5,613
Fe <sub>0,92</sub> O	4,285	5,624
Fe <sub>0,93</sub> O	4,292	5,658
Fe <sub>0,945</sub> O	4,301	5,728

As impurezas nos sólidos cristalinos iônicos podem formar tanto soluções sólidas intersticiais como soluções sólidas substitucionais, conforme ilustra a figura 7.12. Para que tenha solubilidade apreciável, o átomo estranho, de impureza ou adicionado intencionalmente, deve ser similar em tamanho e em valência ao átomo que está sendo substituído.

Os defeitos e as impurezas modificam bastante as propriedades ópticas dos sólidos iônicos e em particular a cor. Isto será discutido no capítulo referente à propriedades ópticas dos materiais.



**Figura 7.12** — Representação esquemática de impurezas intersticiais e substitucional em sólido iônico (segundo W.D. Callister, Jr.).

## Exercícios

1. Calcule a concentração de lacunas (em % de posições da rede) para o alumínio ( $H_f = 0,76$  eV) a  $600^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$ . O valor da constante de Boltzmann é  $k = 8,614 \cdot 10^{-5}$  eV/K.
2. Qual a relação entre a concentração de lacunas no alumínio ( $H_f = 0,76$  eV) e no cobre ( $H_f = 1,2$  eV) a  $600^\circ\text{C}$ .
3. Apresente uma curva de ponto de fusão versus energia de formação de lacunas para os metais. Valores recentes de energia de formação de lacunas podem ser obtidos no livro *Diffusion in solids*, Paul G. Shewmon, Second edition, TMS, Warrendale, 1989.
4. Calcule a relação entre o número de lacunas ( $H_f = 1,2$  eV) e o número de intersticiais ( $H_f = 4$  eV) para o cobre a  $1000^\circ\text{C}$ .
5. A estrutura CCC, com fator de empacotamento 0,68, é menos compacta que a estrutura CFC, que tem fator de empacotamento 0,74. No entanto, o carbono tem maior solubilidade na austenita (ferro  $\gamma$ ; CFC) do que na ferrita (ferro  $\alpha$ ; CCC). Justifique.
6. O nitrogênio tem maior solubilidade que o carbono na austenita e na ferrita. Justifique.
7. Deduza a razão  $r/R$  entre o raio máximo possível dos intersticiais ( $r$ ) e o raio dos átomos da rede ( $R$ ) para os interstícios tetraédricos e octaédricos das estruturas CFC, CCC e HC.
8. O Cr, Nb, Mo e W têm maior solubilidade na ferrita do que na austenita. Justifique.
9. A solubilidade do Cr na ferrita é maior que as solubilidades do Nb, Mo ou W na mesma. Justifique.
10. O Mn, Ni e Cu têm maior solubilidade na austenita do que na ferrita. Justifique.
11. As solubilidades do Mn e do Ni são maiores que a solubilidade do Cu na austenita. Justifique.
12. Como você espera que varie a solubilidade com a temperatura no estado sólido?
13. Os seguintes sistemas binários apresentam solubilidade completa (100%): Ag-Au; Ag-Pd; Ag-Pt; Au-Cu; Au-Ni; Au-Pd; Au-Pt; Cu-Ni; Cu-Pd; Cu-Pt; Ni-Pd; Ni-Pt e Pd-Pt. Os seguintes sistemas binários apresentam solubilidade limitada (<100%): Ag-Al; Ag-Cu; Ag-Ni; Ag-Pb; Au-Th; Cu-Pb; Ni-Pb; Pb-

Pd e Pb-Pt. Todos os elementos mencionados têm estrutura CFC. Justifique os comportamentos de solubilidade nos diversos sistemas com auxílio das regras de Hume-Rothery. Retire de uma boa tabela periódica os dados que necessitar.

14. Como você justifica que fases ordenadas em temperaturas baixas se tornem desordenadas em temperaturas mais altas?

15. Justifique a influência da estequiometria no parâmetro de rede e na densidade da wustita (tabela 7.3).

## **Bibliografia consultada**

MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica*, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1982.

CHARLES BARRET & T. B. MASSALSKI; *Structure of metals*, 3rd revised edition, Pergamon Press, Oxford, 1993.

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

## Difusão no Estado Sólido

### Processos termicamente ativados

Numerosos fenômenos em ciência dos materiais ocorrem mais rapidamente quando a temperatura é aumentada. Em muitos casos, a dependência da velocidade de reação ou transformação ( $V$ ) segue uma equação do tipo Arrhenius (1859-1927):

$$V = c \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

onde:

$V$  é a velocidade da reação ou transformação;

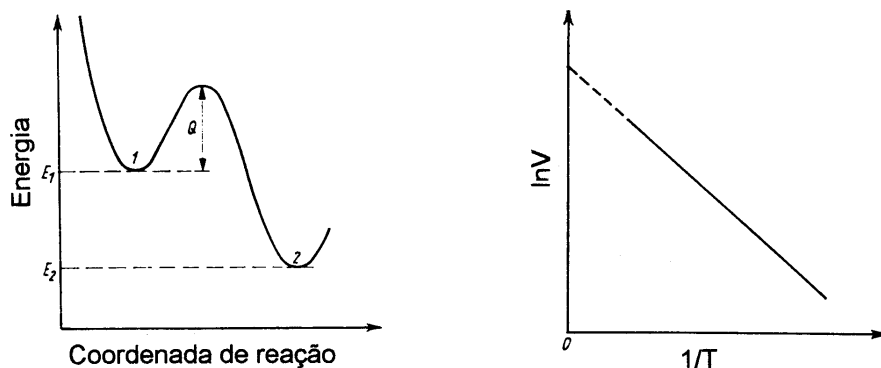
$c$  é uma constante;

$Q$  é a energia de ativação;

$R$  é a constante dos gases e

$T$  é a temperatura absoluta.

A equação de Arrhenius é uma equação empírica, que descreve a velocidade de uma reação ou transformação em função da temperatura e da barreira de energia que se opõe à reação. A energia de ativação é a altura da barreira de energia que se opõe à ocorrência da reação ou transformação e deve ser vencida (nos processos termicamente ativados) por excitação térmica. A figura 8.1 (a) representa esquematicamente um processo termicamente ativado. Note que o estado 2 é mais estável que o estado 1, ou seja, o estado 2 tem energia mais baixa. Todavia, a passagem do estado 1 para o estado 2 exige que a barreira energética  $Q$  seja superada. A figura 8.1 (b) apresenta uma representação gráfica típica da equação de Arrhenius. Por meio da deter-



**Figura 8.1** — (a) Representação esquemática de um processo termicamente ativado. (b) Apresentação da equação de Arrhenius em escalas convenientes.

minação da declividade da reta pode-se determinar a energia de ativação do processo.

Quando uma reação ou transformação compreende uma sucessão de etapas, a etapa controladora é a etapa mais lenta.

A difusão no estado sólido, tema deste capítulo, é um exemplo típico de fenômeno termicamente ativado.

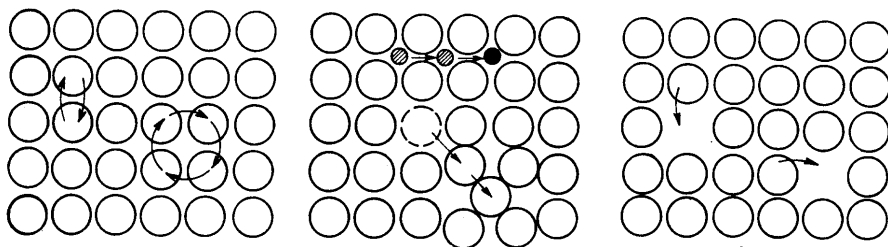
## Mecanismos de difusão em metais puros e soluções sólidas

Os átomos de um metal puro não estão em repouso. Conforme destaca Corrêa da Silva (Engenheiro Metalurgista, Ex-Professor da EPUSP e um dos principais nomes na área de difusão): “À primeira vista poderia parecer que a mudança de posição de um átomo no reticulado cristalino de um metal sólido devesse ser um fenômeno relativamente pouco freqüente, uma vez que a um corpo sólido se associa geralmente a idéia de rigidez e de ausência de movimento das partículas elementares de que é composto”. A realidade é entretanto bastante diferente. Acima de 0 K, os átomos vibram em torno das suas posições de equilíbrio no reticulado e, além disto, trocam freqüentemente de posição entre si. Este último fenômeno é denominado autodifusão.



Os metais com estruturas cristalinas CFC e HC, próximos dos seus pontos de fusão, vibram com uma frequência, denominada *frequência de Debye*, da ordem de  $10^{13}$  a  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Por outro lado, cada átomo muda de posição 100 milhões de vezes em um segundo. Portanto, mesmo próximo do ponto de fusão, os átomos passam a maior parte do tempo oscilando ao redor de suas posições de equilíbrio no cristal.

A figura 8.2 apresenta vários mecanismos possíveis de autodifusão. Um primeiro mecanismo seria a troca de lugar com o átomo vizinho. Uma segunda possibilidade é o mecanismo do anel. Estes dois mecanismos exigem movimento coordenado de átomos e são bastante improváveis de acontecer. Uma terceira possibilidade seria o átomo da rede tentar “passar” entre os átomos da rede, numa espécie de difusão intersticial. Isto também é bastante improvável. O mecanismo mais provável de autodifusão é a troca de lugar com lacunas.

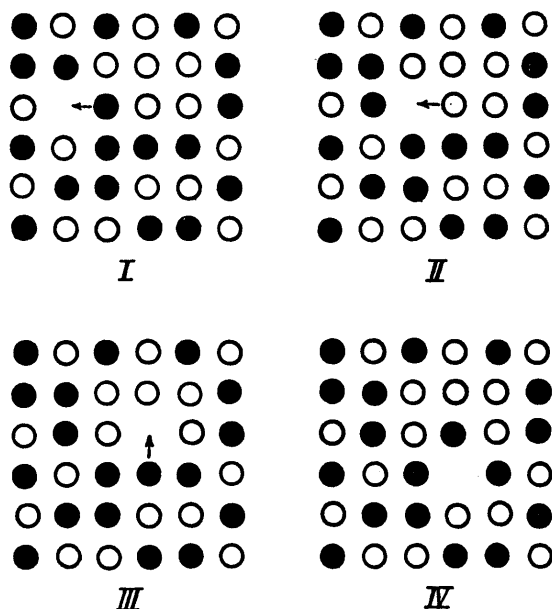


**Figura 8.2** — Mecanismos de difusão em um metal.

O mecanismo de troca de lugar com lacunas também parece ser o mais provável para explicar a movimentação atômica nas soluções sólidas substitucionais, conforme ilustra a figura 8.3.

No caso das soluções sólidas intersticiais, a passagem do átomo intersticial entre os átomos da rede é muito mais provável do que nos casos anteriores. Nós veremos posteriormente que a difusão de átomos intersticiais é muito mais rápida que a difusão de átomos substitucionais, para o mesmo metal base. O mecanismo de difusão intersticial é apresentado na figura 8.4.

Além dos mecanismos descritos, existe a possibilidade de difusão ao longo dos defeitos cristalinos tais como: superfície externa do cristal, contornos de grãos e defeitos lineares. A contribuição destes defeitos para o proces-



**Figura 8.3** — Mecanismo de difusão em uma solução sólida por troca de lugar com lacunas.

so global só é importante em algumas situações, uma vez que eles ocupam um volume relativamente pequeno do cristal. A figura 8.5 representa esquematicamente a difusão na superfície externa, ao longo dos contornos de grãos e no volume (no interior dos grãos).

## As equações de difusão

Em 1855, o austríaco Adolf Fick tratou matematicamente a difusão de maneira praticamente definitiva. Este tratamento pode ser resumido na forma de duas *leis de Fick*.

O fluxo ( $J$ , em  $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ) de matéria ( $M$ , em  $\text{kg}$ ) que se difunde através de uma unidade de área ( $A$ , em  $\text{m}^2$ ) na unidade de tempo ( $t$ , em  $\text{s}$ ) é definido como:

$$J = \frac{M}{At}; \text{ ou na forma diferencial como } J = \frac{1}{A} \left( \frac{dM}{dt} \right).$$

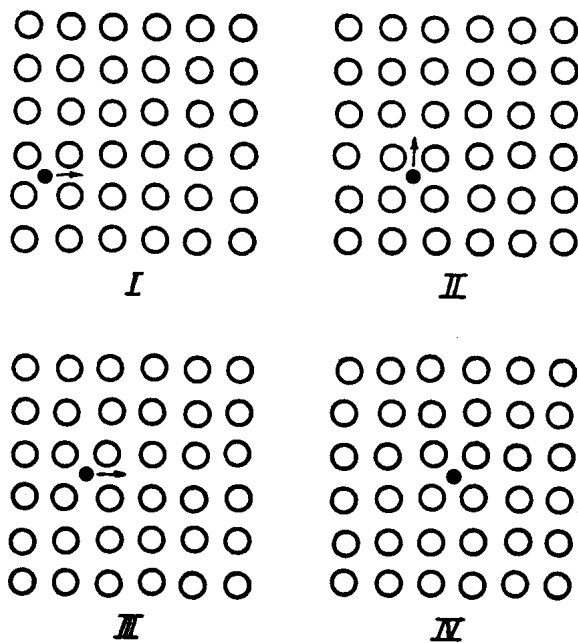


Figura 8.4 — Mecanismo de difusão intersticial.

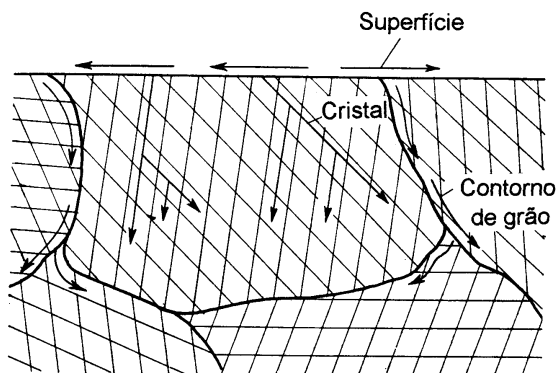


Figura 8.5 — Representação esquemática da difusão no reticulado e ao longo de defeitos.

Esta equação vale para condições estacionárias. Isto é, ela vale para condições em que o gradiente de concentração dentro da placa de área  $A$  não se altera com o tempo.

Na figura 8.6 é apresentada uma placa metálica que está sendo atravessada por um gás. Isto pode realmente acontecer. Por exemplo, a purificação do hidrogênio é feita por meio da difusão do mesmo através de uma lâmina de paládio. O paládio (Pd) tem estrutura CFC, raio atômico 1,376 Å e é um metal muito caro (4000 US\$/kg). O hidrogênio é um átomo muito pequeno (raio atômico 0,46 Å) e se difunde relativamente rápido nos metais.

A *primeira lei de Fick* define o fluxo  $J_x$  através da placa como sendo:

$$J_x = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

O gradiente de concentração  $dC/dx$  é neste caso igual a

$$\frac{C_A - C_B}{X_A - X_B}$$

A constante de proporcionalidade  $D$  é denominada *coeficiente de difusão* e sua unidade é  $m^2/s$ .

Na maioria dos casos, a difusão não ocorre em condições estacionárias mas sim em condições transitórias. Em outras palavras, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo, conforme ilustra a figura 8.7.

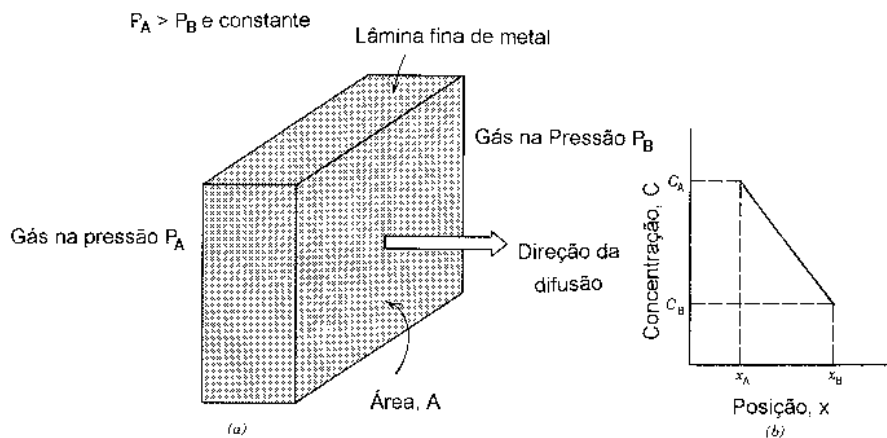
Para as condições da figura 8.7, vale a seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

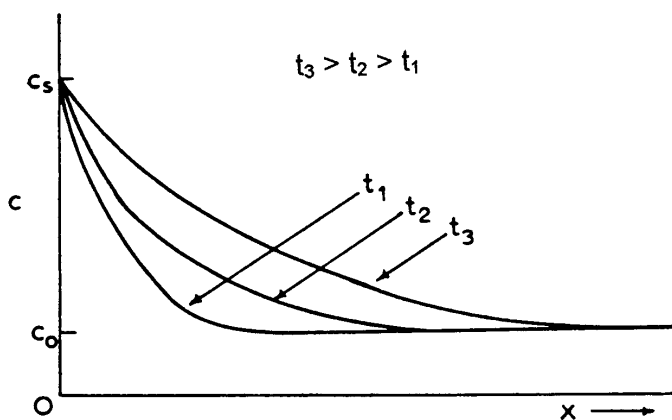
Se considerarmos o coeficiente de difusão  $D$  independente da composição, a expressão acima se transforma em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

A equação acima é conhecida como *segunda lei de Fick*.



**Figura 8.6** — (a) Difusão em estado estacionário através de uma placa. (b) Perfil linear de concentração na placa.

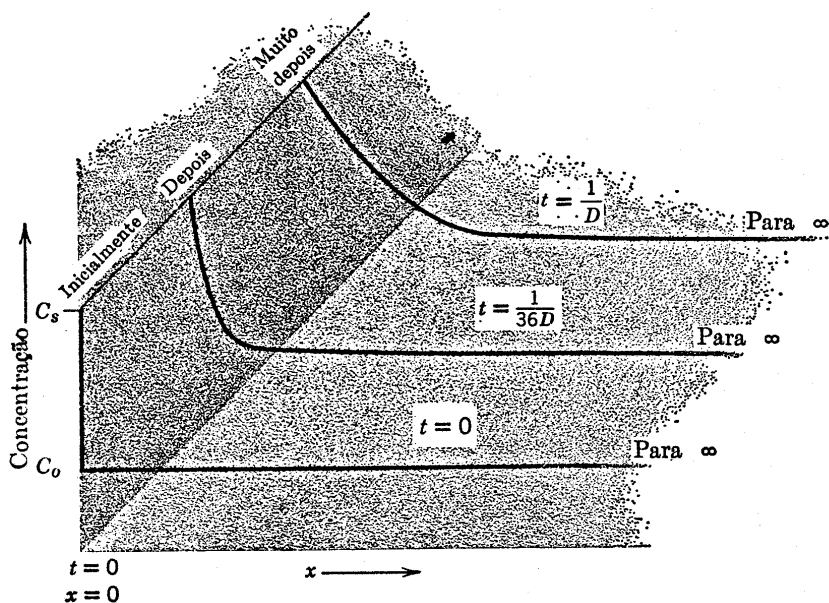


**Figura 8.7** — Perfis de concentração para condições transitórias.

## Algumas soluções da segunda lei de Fick

Obter soluções para a equação diferencial da segunda lei de Fick significa obter funções que relacionem a composição em função da distância e do tempo para uma dada temperatura. Estas soluções são obtidas a partir da fixação de condições de contorno e do conhecimento do significado físico das condições de contorno fixadas.

Em seguida, discutiremos uma solução importante da segunda lei de Fick: o caso de *difusão em um sólido semi-infinito*. Neste caso, uma segunda espécie se difundirá em um sólido e a concentração desta segunda espécie na interface ( $C_s$ ) será mantida constante. Este é o caso, por exemplo, de cementação (aumento do teor de carbono) de uma camada superficial de uma peça de aço (por exemplo, uma engrenagem) para torná-la mais dura e resistente ao desgaste. Uma maneira de manter a concentração da espécie que vai se difundir (carbono, no caso da cementação) aproximadamente constante na interface é manter a pressão parcial do gás cementante constante. As seguintes condições de contorno ou hipóteses devem ser assumidas neste caso:



**Figura 8.8** — Condições de contorno para difusão em um sólido semi-infinito (segundo J.H. Brophy, R.M. Rose e J. Wulf).

1. Para  $t = 0$ ,  $C = C_0$  para  $\infty \geq x \geq 0$ ;
2. Para  $t > 0$ ,  $C = C_S$  na posição  $x = 0$  e  $C = C_0$  para  $x = \infty$ .

Estas condições de contorno estão representadas na figura 8.8.

A aplicação das condições de contornos mencionadas leva à seguinte solução:

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

onde  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  é a *integral normalizada de probabilidade* ou *função de erro de Gauss*.

A função de erro de Gauss é definida como:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

onde  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  é a variável  $z$ .

Quando  $C_0$  e  $C_S$  são conhecidos e além disto o coeficiente de difusão  $D$ , que é função da temperatura, também é conhecido,  $C_x$  deve ser uma função de  $x\sqrt{Dt}$ . Por exemplo, se desejarmos dobrar a espessura da camada cementada, o tempo deve ser 4 vezes maior.

Os valores da função de erro de Gauss são tabelados e podem ser facilmente encontrados (vide tabela 8.1).

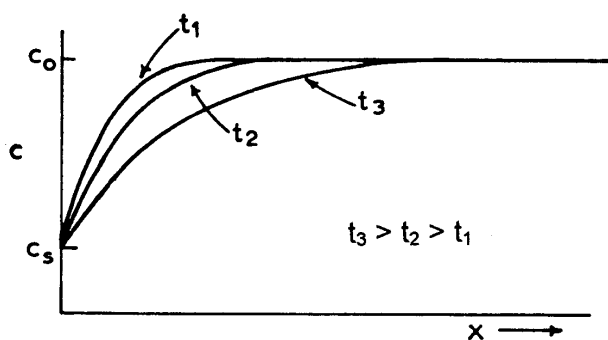
Uma situação freqüente e muito importante em ciência dos materiais é aquela em que uma liga metálica tem sua região superficial empobrecida em um elemento de liga durante o recozimento em altas temperaturas. Um exemplo clássico é a descarbonetação da superfície de peças de aço. Outro exemplo é a dezincificação (perda de zinco) dos latões. Nestes casos, a solução da segunda lei de Fick é muito parecida com a solução discutida acima. A figura 8.9 apresenta os perfis de concentração correspondentes.

Repare que, também neste caso a concentração na interface é mantida constante. A solução é dada abaixo:

$$(C_x - C_S) = (C_0 - C_S) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

**Tabela 8.1** — Tabulação da função de erro de Gauss.

$z$	$\text{erf}(z)$	$z$	$\text{erf}(z)$
0	0	0,85	0,7707
0,025	0,0282	0,90	0,7969
0,05	0,0564	0,95	0,8209
0,10	0,1125	1,0	0,8427
0,15	0,1680	1,1	0,8802
0,20	0,2227	1,2	0,9103
0,25	0,2763	1,3	0,9340
0,30	0,3286	1,4	0,9523
0,35	0,3794	1,5	0,9661
0,40	0,4284	1,6	0,9763
0,45	0,4755	1,7	0,9838
0,50	0,5205	1,8	0,9891
0,55	0,5633	1,9	0,9928
0,60	0,6039	2,0	0,9953
0,65	0,6420	2,2	0,9981
0,70	0,6778	2,4	0,9993
0,75	0,7112	2,6	0,9998
0,80	0,7421	2,8	0,9999

**Figura 8.9** — Variação da concentração com a distância na descarbonetação.

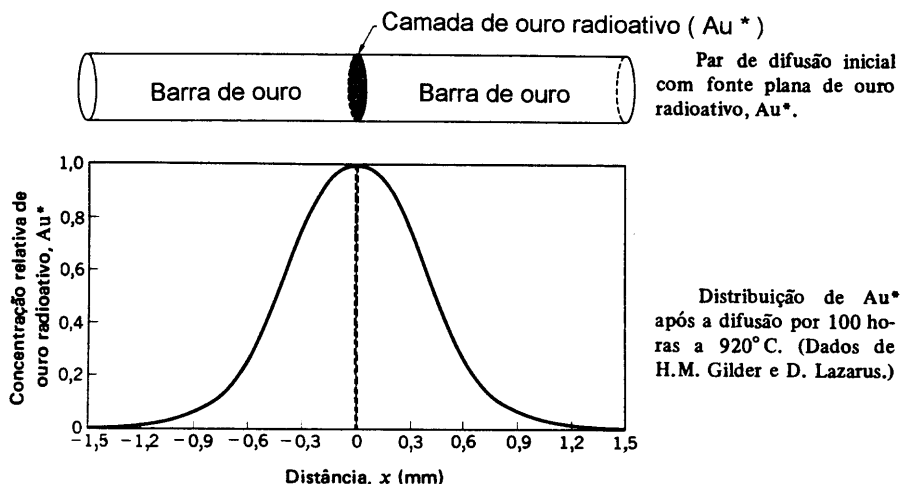


Uma terceira solução para a segunda lei de Fick é a chamada *solução para um filme fino*. Suponha uma barra longa de um metal puro e que na sua secção reta foi depositado um filme fino de espessura  $b$ . Este filme contém uma concentração  $C_0$  do soluto que vai se difundir na barra. O produto  $bC_0$  pode ser substituído pela quantidade total de átomos do soluto que vai se difundir. Agora, imagine que uma outra barra do mesmo metal puro e com a mesma secção é unida à barra que contém o filme na sua extremidade. Desta maneira, fizemos um “sanduíche” com o filme. O soluto vai se difundir nas duas barras. Esta experiência está esquematizada na figura 8.10.

Suponha que a origem seja fixada no filme. A concentração de soluto em função da posição  $x$  e do tempo  $t$  é dada pela fórmula:

$$C(x,t) = \frac{bC_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

No exemplo acima, o filme poderia ser do mesmo metal das barras. Neste caso, o filme poderia ser de um isótopo do metal da barra. Desta maneira, ele poderia ser detectado pela sua radioatividade. Este tipo de experimento é muito utilizado para se determinar coeficientes de difusão e é



**Figura 8.10** — Ilustração esquemática do princípio de difusão de traçadores radioativos (segundo A.G. Guy).

denominado *método do traçador radioativo*. Além disto, a solução anterior tem bastante aplicação em metalurgia. Por exemplo, após solidificação, as ligas metálicas apresentam heterogeneidades de composição, denominadas segregação. Estas segregações são indesejáveis e devem ser diminuídas por difusão em um tratamento térmico denominado de homogeneização. Os tempos e temperaturas necessários podem ser estimados com o auxílio da solução do filme fino.

## O coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão ou difusividade  $D$  da maioria dos materiais obedece a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

onde

$D_0$  é o fator pré-exponencial independente da temperatura ( $\text{m}^2/\text{s}$ );

$Q$  é a energia de ativação para difusão ( $\text{J/mol}$ ;  $\text{cal/mol}$  ou  $\text{eV/átomo}$ );

$R$  é a constante dos gases ( $8,31 \text{ J/mol K}$ ;  $1,987 \text{ cal/mol K}$  ou  $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$ ) e

$T$  é a temperatura absoluta ( $\text{K}$ ).

Próximo do ponto de fusão, a maioria dos metais com estrutura CFC ou HC apresenta coeficiente de autodifusão por volta de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . A tabela 8.2 apresenta coeficientes de autodifusão para alguns metais. De uma maneira geral, a difusão nas estruturas mais compactas como a CFC e a HC é mais lenta que a difusão nas estruturas menos compactas como a CCC. Além disto, a difusão de átomos intersticiais é muito mais rápida do que a difusão de átomos substitucionais.

É interessante observar que em alguns metais não cúbicos, o coeficiente de difusão perpendicular ao eixo  $c$  ( $D_{\perp}$ ) é diferente do coeficiente de difusão paralelo ao eixo  $c$  ( $D_{//}$ ). Em outras palavras, em metais não cúbicos a difusividade não é isotrópica, conforme ilustra a tabela 8.3.

Tabela 8.2 — Coeficientes de difusão de alguns sistemas.

Elemento que se difunde	Reticulado base	$D_0$ cm <sup>2</sup> /s	$Q$ kJ/mol	$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$	
				20 °C cm <sup>2</sup> /s	800 °C cm <sup>2</sup> /s
H	α-Fe	0,002	12,14	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>
H	γ-Fe	0,0067		10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-4</sup>
C	α-Fe	0,0079	75,78	10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-5</sup>
C	γ-Fe	0,21	141,52	10 <sup>-27</sup>	10 <sup>-8</sup>
Fe	α-Fe	5,8	250,0	10 <sup>-46</sup>	10 <sup>-12</sup>
Fe	γ-Fe	0,58	284,30	10 <sup>-53</sup>	10 <sup>-14</sup>
Ni	Cu	0,001	148,64	—	—
Cu	Ni	65 · 10 <sup>-6</sup>	124,77	—	—
W	W		594,55		

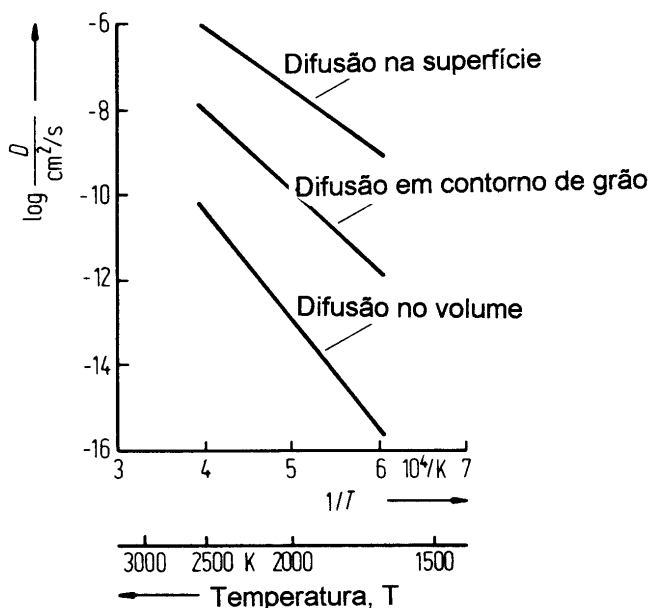
Tabela 8.3 — Anisotropia da difusividade em metais não cúbicos (vide texto)

Metal	Estrut.	$D_{0  }$ cm <sup>2</sup> /s	$D_{0\perp}$ cm <sup>2</sup> /s	$Q_{  }$ kJ/mol	$Q_{\perp}$ kJ/mol	$D_{\perp}/D_{  }$ $T = 0,8 T_m$
Be	hc	0,52	0,68	157	171	0,31
Cd	hc	0,18	0,12	82,0	78,1	1,8
α-Hf	hc	0,28	0,86	349	370	0,87
Mg	hc	1,5	1,0	136	135	0,78
Ti	hc	0,4	0,4	95,5	95,8	0,92
Sb	hex.	0,1	56	149	201	0,098
Sn	tcc	10,7	7,7	105	107	0,40
Zn	hc	0,18	0,13	96,4	91,6	2,05

N.L. Peterson, *Jnl. Nucl. Matl.*, 69&70 (1979) 3-37.

O coeficiente de difusão no reticulado, também denominado coeficiente de difusão no volume, é menor que o coeficiente de difusão ao longo de contornos de grãos, que por sua vez, é menor que o coeficiente de difusão na superfície externa do cristal. Este comportamento é apresentado na figura 8.11, para a difusão do tório no tungstênio. O fato da difusividade ao longo de defeitos cristalinos ser maior que a difusividade na rede é explicada em termos da maior disponibilidade de espaço para a movimentação atômica nas vizinhanças dos defeitos. As energias de ativação para difusão no volume, nos contornos de grãos e na superfície externa estão geralmente na proporção 4:3:2 ou na proporção 4:2:1. Normalmente, a difusão ao longo de defeitos cristalinos só é significativa em situações em que a difusão no volume é muito lenta. Isto pode ocorrer em temperaturas mais baixas, quando a difusão no volume é desprezível.

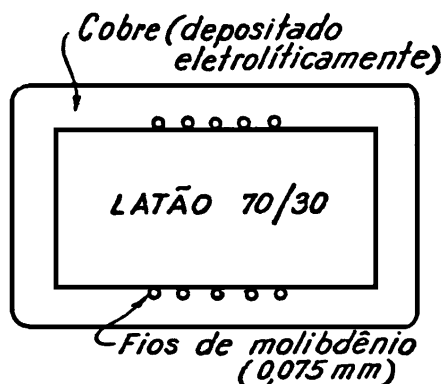
O coeficiente de difusão depende também da composição da liga. Por exemplo, suponha uma liga cobre-níquel (os dois elementos formam soluções sólidas para qualquer concentração). O coeficiente de difusão do cobre na liga ou do níquel na liga depende da composição da liga.



**Figura 8.11** — Coeficientes de difusão do tório no tungstênio.

## O efeito Kirkendall

Em 1947, nos EUA, os pesquisadores A. D. Smigelskas e E. O. Kirkendall realizaram uma experiência muito interessante. Eles prepararam um *par de difusão* conforme ilustra a figura 8.12.



**Figura 8.12** — Seção do par de difusão usado por Smigelskas e Kirkendall.

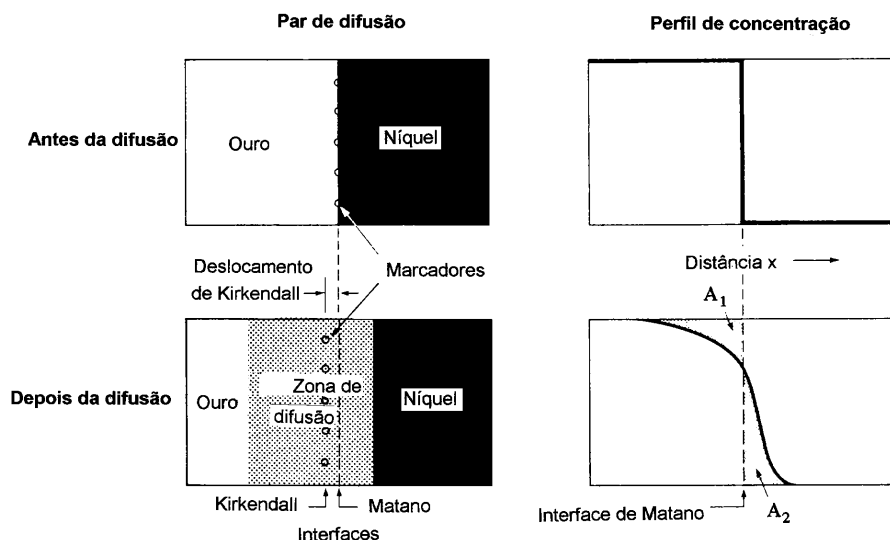
Sobre uma barra de latão, eles depositaram cobre eletrolítico (cobre puro). Para marcar a posição inicial da interface latão/cobre eles utilizaram fios (inertes) muito finos de molibdênio. Em seguida, eles colocaram o par de difusão em um forno a  $834^{\circ}\text{C}$ , permitindo que a difusão ocorresse por dezenas de horas. Ao retirar o par do forno e medir, com auxílio de um microscópio óptico, a distância entre os marcadores da face superior e os da face inferior, eles constataram que as duas haviam se aproximado! Esta aproximação era tanto maior, quanto mais longo era o tempo que o par permanecia no forno. A explicação para isto, é que os átomos de zinco se difundem (por troca de lugar com lacunas) no cobre muito mais rapidamente que os átomos de cobre. Em outras palavras, os átomos de zinco do latão estão deixando a barra de latão mais rápido e em maior quantidade do que átomos de cobre da camada externa estão penetrando no latão. Por esta razão, o latão se “encolhe”. Este experimento, além de provar que o mecanismo de difusão predominante é o de troca de lugar com lacunas, revolucionou as idéias que se tinha na época sobre difusão e mostrou que o fenômeno era mais complexo do que se imaginava, conforme palavras de Corrêa da Silva, que viveu e

participou ativamente das pesquisas sobre difusão nesta época. (Leia mais sobre o efeito Kirkendall no *Transactions A.I.M.E.*, vol. 171, p. 130, 1947).

Vamos detalhar um pouco mais este assunto utilizando um par de difusão ouro/níquel, conforme ilustra a figura 8.13.

Após recozimento a 900°C, o níquel se difunde no ouro e o ouro se difunde no níquel, estabelecendo o perfil de concentração mostrado na figura. O ouro se difunde no níquel mais rapidamente que o níquel no ouro. Isto causa um deslocamento relativo dos marcadores. A interface dos marcadores é chamada interface de Kirkendall. Uma outra interface é a de Matano, em homenagem ao pesquisador japonês C. Matano (*Proceedings of the Physical and Mathematical Society of Japan*, vol. 15, p. 405, 1933). A interface de Matano é definida no diagrama concentração versus distância e ela se localiza na posição em que as áreas  $A_1$  e  $A_2$  são iguais. Do exposto pode-se concluir que existe um coeficiente de difusão do níquel no ouro ( $D_{Ni}$ ) e um coeficiente de difusão do ouro no níquel ( $D_{Au}$ ). É possível definir um coeficiente de difusão clássico ou da liga ou ainda coeficiente de interdifusão ( $D$ ) em função dos coeficientes de difusão intrínsecos como sendo:

$$D = X_{Au} D_{Ni} + X_{Ni} D_{Au}$$



**Figura 8.13** — Ilustração do efeito Kirkendall para um par de difusão Au/Ni (segundo W.D. Callister, Jr.).

onde

$X_{\text{Ni}}$  é a fração molar de níquel e

$X_{\text{Au}}$  é a fração molar de ouro.

A equação anterior é conhecida como equação de Darken, em homenagem ao pesquisador americano L. Darken, que a propôs em 1948.

Finalmente, é interessante mencionar que quando um dos coeficientes de difusão é muito maior que o outro, aparecem vazios (devido ao acúmulo de lacunas) em um dos lados do par de difusão. Estes pequenos vazios são denominados *porosidade de Kirkendall*.

## Difusão em não metais

A difusão em sólidos cerâmicos também ocorre. Por exemplo, a permeação de vidros pelo gás hélio é bastante conhecida.

A difusão nos compostos estequiométricos, como o NaCl, apresenta algumas complicações adicionais, em comparação com os metais e ligas. Por exemplo, se a difusão ocorre pela troca de posição entre um cátion de sódio e um ânion de cloro, os dois íons ficarão circundados por íons de mesmo sinal. Isto aumenta consideravelmente a energia eletrostática local e este tipo de difusão na realidade não ocorre. Para que a difusão ocorra em um sólido iônico estequiométrico e a neutralidade elétrica seja mantida, dois tipos de defeitos de sinais opostos devem ser criados. Por exemplo, se uma lacuna aniônica e uma lacuna catiônica são criadas simultaneamente, a neutralidade elétrica é preservada e a difusão é facilitada.

Nos compostos iônicos não estequiométricos tais como óxidos semicondutores (exemplos CoO, NiO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a concentração de defeitos está relacionada com estequiometria e com a difusividade. A tabela 8.4 apresenta coeficientes de difusão (ou difusividades) para alguns cristais não metálicos.

A difusão em polímeros pode ser dividida em duas grandes classes. A primeira envolve somente moléculas da cadeia longa ou macromolécula. Esta classe de difusão é que é responsável pelas transformações estruturais que ocorrem durante a cristalização, o recozimento e a trefilação de fibras. A segunda classe de difusão é a difusão de uma pequena molécula em um polímero. Esta classe é denominada *difusão penetrante*. Este é, por exemplo, o caso da permeação de um polímero por um penetrante gasoso. Neste caso,

**Tabela 8.4** — Difusividades em alguns cristais não metálicos.

Íon que se difunde	Cristal em que a difusão ocorre	$D_0$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$Q$ $\text{J mol}^{-1}$
$\text{Ag}^+$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$38 \times 10^{-9}$	19.100
$\text{Cu}^+$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$12 \times 10^{-9}$	13.300
$\text{Ag}^+$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Te}$	$2,4 \times 10^{-4}$	87.300
$\text{Cu}^+$	$\alpha\text{-AgI}$	$16 \times 10^{-9}$	9.420
$\text{Li}^+$	$\alpha\text{-AgI}$	$50 \times 10^{-9}$	19.100
$\text{Se}^{--}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$17 \times 10^{-9}$	83.850
$\text{Pb}^{++}$	$\text{PbCl}_2$	$7,8 \times 10^{-4}$	150.000
$\text{Pb}^{++}$	$\text{PbI}_2$	$10,6 \times 10^{-4}$	126.000
$\text{O}^{--}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$1 \times 10^{-7}$	611.000
$\text{Fe}^{+++}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$4 \times 10^{-1}$	469.000
$\text{Co}^{++}$	$\text{CoO}$	$2,15 \times 10^{-7}$	144.000
$\text{Ni}^{++}$	$\text{NiO}$	$1,83 \times 10^{-7}$	192.000
$\text{O}^{--}$	$\text{NiO}$	$1,0 \times 10^{-9}$	226.000
$\text{Cr}^{+++}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$1,37 \times 10^{-5}$	256.000

a estrutura do polímero praticamente não é afetada e as moléculas do gás se difundem de acordo com as leis de Fick e com um valor constante de coeficiente de difusão.

## Difusão em líquidos

A disponibilidade de dados experimentais sobre difusão no estado líquido é muito pequena. Existem pelo menos duas razões para isto: a falta de conhecimento da estrutura dos líquidos e a ocorrência de convecção natural dificulta a determinação dos coeficientes de difusão. Por outro lado, é esperado que a difusão no estado líquido seja algumas ordens de grandeza mais rápida que no estado sólido.

Os coeficientes de difusão nos líquidos também são habitualmente apresentados na forma de uma equação de Arrhenius. A despeito das diferen-



ças entre os vários líquidos metálicos, seus coeficientes de difusão ( $D$ ) apresentam valores numa faixa relativamente estreita: de  $10^{-8}$  até  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. As energias de ativação para difusão ( $Q$ ) apresentam valores na faixa de 4 até 16 kJ/mol. Em solventes aquosos e orgânicos apresentam coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

## Difusão em gases

A difusão nos gases é ainda mais rápida que a difusão nos líquidos. Os coeficientes de difusão nos gases estão geralmente na faixa entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s.

Com base na teoria cinética dos gases é possível deduzir expressões para o coeficiente de difusão. Por exemplo, para a autodifusão de átomos esféricos em um gás A puro pode-se deduzir a expressão:

$$D_{AA} = \frac{2}{3} \left[ \frac{k^3}{\pi^3 m_A} \right]^{1/2} \left[ \frac{T^{3/2}}{P d^2} \right]$$

onde:

$k$  é a constante de Boltzmann;

$d$  é o diâmetro molecular;

$m_A$  é a massa molecular de A;

$P$  é a pressão e

$T$  é a temperatura.

Expressão similar pode ser deduzida com auxílio da teoria cinética dos gases para a interdifusão de espécies esféricas A e B, com tamanhos diferentes.

## Exercícios

1. Uma barra de cobre foi endurecida por deformação a frio (encruamento). O tempo necessário (em segundos) para se amaciar de 50% o cobre deformado (com o grau de encruamento empregado) é dado por:

$$t = 10^{-12} \exp\left(\frac{30000}{RT}\right); R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Pergunta-se:

- Quanto tempo o cobre levará para se amaciar de 50% a 1000°C?
- Se o cobre for deixado na temperatura ambiente, quanto tempo será necessário para ele amolecer de 50%?

2. O tempo que decorre antes que se obtenha qualquer evidência da reação  $A \rightarrow B$  foi determinado em função da temperatura:

Tempo	Temperatura (°C)
77 minutos e 50 segundos	327
13,8 segundos	427
0,316 segundo	527
1 milissegundo	727

Pergunta-se:

- Qual é a energia de ativação desta reação?
- Em que temperatura a reação começa após 1 minuto?

3. A purificação do hidrogênio é feita por meio da difusão através de uma lâmina de paládio. Considere uma lâmina de 5 mm de espessura com área de 0,2 m<sup>2</sup> a 500°C. Considere o coeficiente de difusão do hidrogênio no paládio a 500°C como sendo 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s. As concentrações de hidrogênio nos dois lados da lâmina são respectivamente: 2,4 e 0,6 kg/m<sup>3</sup>. Considere que o estado estacionário foi atingido e calcule a quantidade de hidrogênio que passa pela placa em 1 hora.

4. Os coeficientes de difusão do cobre no alumínio a 500 e a 600°C são 4,8 10<sup>-14</sup> e 5,3 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s, respectivamente. Determine o tempo aproximado que produza a 500°C o mesmo resultado de difusão (em termos de concentra-

ção de cobre em algum ponto dentro do alumínio) que um tratamento térmico de 10 horas a 600°C.

5. Determine o tempo necessário para que um aço contendo 0,2% em peso de carbono tenha, numa posição 2 mm abaixo da superfície, um teor de carbono de 0,45%. Durante o tratamento de cementação realizado a 1000°C, o teor de carbono na superfície foi mantido em 1,3%. O coeficiente de difusão do carbono na austenita deste aço é dado pela expressão:

$$D = 10^{-5} \exp\left(\frac{-32400}{RT}\right) ; \text{ (m}^2\text{/s)} ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

6. Se um aço contendo 0,9% em peso de carbono for mantido 10 horas a 950°C em uma atmosfera descarbonetante que mantém a concentração de carbono da superfície no valor 0,1%, a que profundidade o teor de carbono será 0,8%? Use o coeficiente de difusão do carbono do problema anterior.

7. Considere um par de difusão constituído de cobre puro e de uma liga cobre-níquel. O par é aquecido a 1000°C por 30 dias. A concentração de níquel no cobre em uma posição distante 0,50 mm da interface inicial com a liga é 10,0% em peso. Determine a composição original da liga. O coeficiente de difusão do níquel no cobre em m<sup>2</sup>/s é dado pela expressão:

$$D = 2,7 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-236000}{RT}\right) ; R = 8,31 \text{ J/mol K}$$

8. Um par de difusão é preparado utilizando-se dois metais puros A e B. O par é aquecido a 800°C por 20 horas. A concentração de B em A em uma posição distante 5,0 mm da interface dentro do metal A é 2,5% em peso. Se outro par de difusão idêntico for aquecido a 1000°C por 20 horas, calcule a posição que a composição será 2,5% em peso de B. O coeficiente de difusão de B em A é dado pela expressão abaixo:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-125000}{RT}\right) ; \text{ (m}^2\text{/s)} ; R = 8,31 \text{ J/mol K}$$

9. Os coeficientes de difusão do carbono na ferrita ( $\alpha$ ) e na austenita ( $\gamma$ ) são dados por:

$$D_{\alpha} = 0,0079 \exp\left(\frac{-18100}{RT}\right) ; (\text{cm}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

$$D_{\gamma} = 0,21 \exp\left(\frac{-33800}{RT}\right) ; (\text{cm}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Compare a difusão do carbono na ferrita a 700°C com a difusão do carbono na austenita a 750°C. Justifique os valores obtidos.

10. São dados os coeficientes de autodifusão do:

$$\text{Ferro alfa: } D = 2 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-57500}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

$$\text{Ferro gama: } D = 5 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-67900}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

$$\text{Cobre: } D = 7,8 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-50400}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Calcule, responda e justifique fisicamente:

- a) a difusividade dos átomos de ferro é maior a 850 ou a 950°C?
- b) a difusividade dos átomos de cobre é maior a 850 ou a 950°C?
- c) a difusividade a 950°C é maior no cobre ou no ferro?

(Lembre-se que a temperatura de transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro é 910°C ).

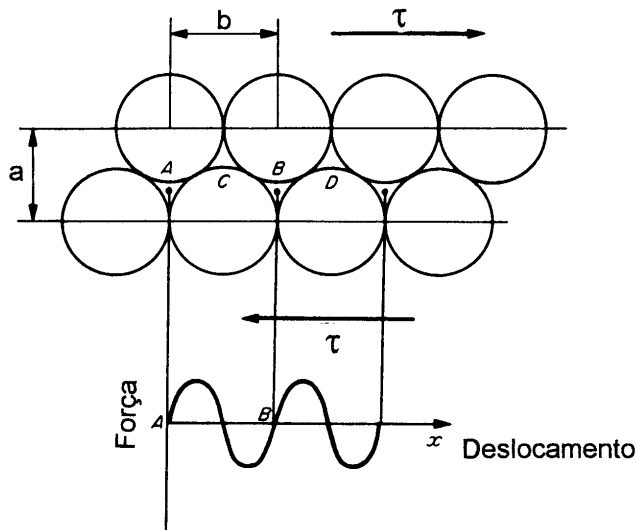
## Bibliografia consultada

- PAUL G. SHEWMON; *Diffusion in solids*, second edition, TMS, Warrendale, USA, 1989.
- D. R. POIRIER & G. H. GEIGER; *Transport phenomena in materials processing*, TMS, Warrendale, USA, 1994.
- LUIZ COELHO CORRÊA DA SILVA; *Princípios básicos de metalurgia*, Ponto 20: Difusão, ABM, 1966.
- LUIZ COELHO CORRÊA DA SILVA; *Generalidades sobre o fenômeno de difusão*, Boletim da Associação Brasileira de Metais (ABM), N° 28, vol. 8, p. 235-250, 1952.
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering (Chapter 5: Diffusion)*, Third edition, John Wiley, New York, 1994.
- A. G. GUY; *Ciência dos materiais* (Tradução: José Roberto Gonçalves da Silva), LTC/EDUSP, São Paulo, 1980.
- JERE H. BROPHY; ROBERT M. ROSE & JOHN WULFF; *Ciência dos materiais 2: propriedades termodinâmicas* (tradução: Juarez Távora Veado), Capítulo 4 (Velocidades das reações) e Capítulo 5 (Difusão), Livros técnicos e científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 1972.

## Defeitos de Linha (Discordâncias)

### Introdução histórica ao conceito de discordância

A deformação plástica ou permanente de um cristal perfeito (isento de defeitos cristalinos) pode ocorrer pelo deslocamento de planos de átomos em relação aos planos paralelos adjacentes. Em princípio, o deslocamento do plano deve ocorrer por meio do movimento simultâneo e cooperativo de todos os átomos (do plano que está deslizando) de uma posição atômica de equilíbrio para a posição vizinha, conforme ilustra a figura 9.1.



**Figura 9.1** — Deformação plástica de um cristal perfeito.

A tensão de cisalhamento ou cisalhante necessária para que o processo da figura 9.1 ocorra foi calculada pela primeira vez em 1926 por J. Frenkel. A análise de Frenkel leva à uma tensão teórica cisalhante máxima:

$$\tau_t = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}$$

onde

$G$  é o módulo de cisalhamento e

$a$  e  $b$  estão definidos na figura.

Supondo-se  $b = a$  e assumindo-se o valor de  $80650 \text{ N/mm}^2$  para o módulo de cisalhamento do ferro puro, obtém-se um valor de  $\tau_t = 12836 \text{ N/mm}^2$  para o referido metal. Embora este cálculo seja aproximado, o valor medido experimentalmente para a tensão necessária para iniciar a deformação plástica do ferro é várias ordens de grandeza menor. Por exemplo, os aços de construção civil utilizados hoje em dia, que são aços relativamente simples e baratos, têm limite de escoamento (limite elástico) cerca de  $1/20$  do valor calculado acima. O limite de escoamento de cristais de ferro de alta pureza é da ordem de  $10 \text{ N/mm}^2$ . De um modo geral, os cristais reais começam a deformar-se plasticamente em tensões entre  $1/1000$  e  $1/10000$  da tensão teórica calculada por Frenkel.

A conclusão inevitável da comparação do valor da tensão calculado por Frenkel com os valores medidos experimentalmente é que o modelo de deformação plástica considerado por Frenkel não reflete o comportamento dos cristais reais. Por exemplo, os cristais reais contém defeitos que reduzem a sua resistência mecânica. Já em 1921, o inglês A.A. Griffith havia postulado a presença de fissuras microscópicas para justificar a baixa resistência mecânica dos sólidos frágeis (sólidos que pouco se deformam plasticamente, como os vidros). As microfissuras postuladas por Griffith podem ser observadas facilmente nos vidros mas são extremamente raras nos cristais metálicos.

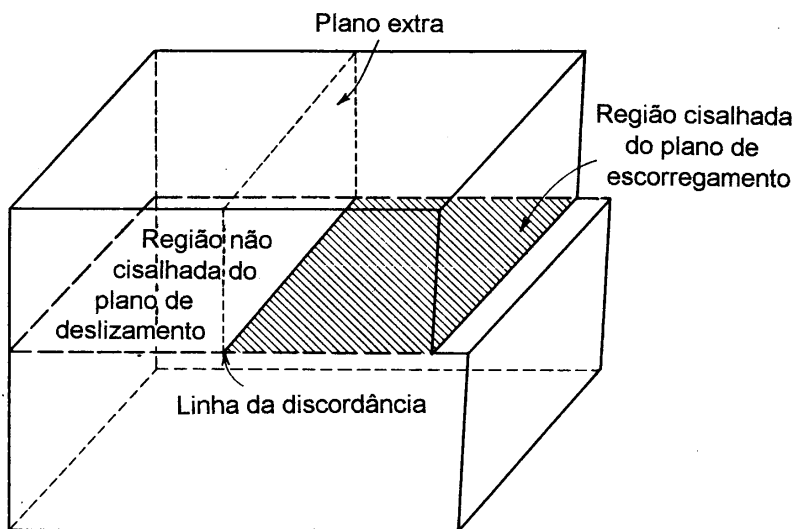
Em 1934, E. Orowan, M. Polanyi e G. I. Taylor propuseram, em trabalhos independentes, a existência de um defeito cristalino linear denominado “Versetzung”, em alemão, por Orowan e Polanyi, e “dislocation”, por Taylor. Este defeito será denominado *discordância* neste texto, embora alguns grupos de pesquisa no Brasil prefiram o termo *deslocação*.

O conceito de discordância, na verdade de *discordância em cunha*, pode justificar a discrepância entre as tensões calculada e medida nos sólidos cristalinos.

O conceito de *discordância em hélice*, que será apresentado no próximo item, foi introduzido por J. M. Burgers somente em 1939, junto com os conceitos de vetor e circuito, hoje conhecidos como vetor de Burgers e circuito de Burgers.

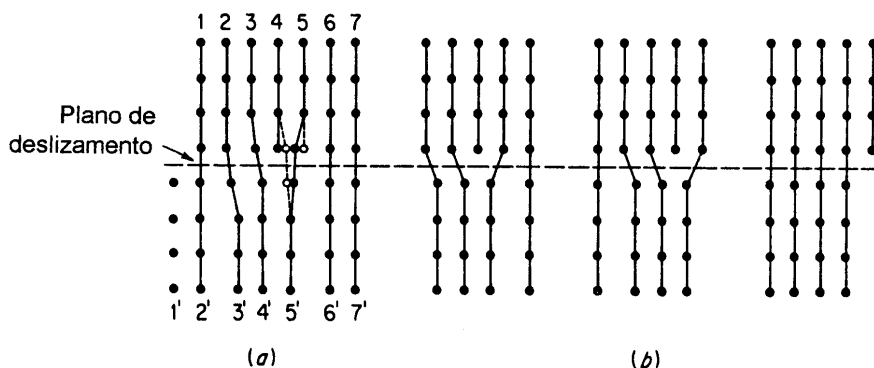
A discordância é a fronteira entre a parte do cristal que deslizou ou escorregou e a parte que ainda não escorregou, conforme ilustra a figura 9.2. Ela não pode terminar no interior do cristal.

Agora podemos afirmar que a deformação plástica ocorre pelo movimento de discordâncias “varrendo” os planos de escorregamento. O movimento das discordâncias envolve o rearranjo de apenas alguns átomos ao seu redor e não mais o movimento simultâneo e cooperativo de todos os átomos de um plano cristalino, conforme supõe o modelo de Frenkel. Os planos de escorregamento, isto é, os planos onde as discordâncias se movimentam, são normalmente aqueles de maior densidade atômica. A movimentação atômica ao redor de uma discordância em cunha em movimento é mostrada na figura 9.3.



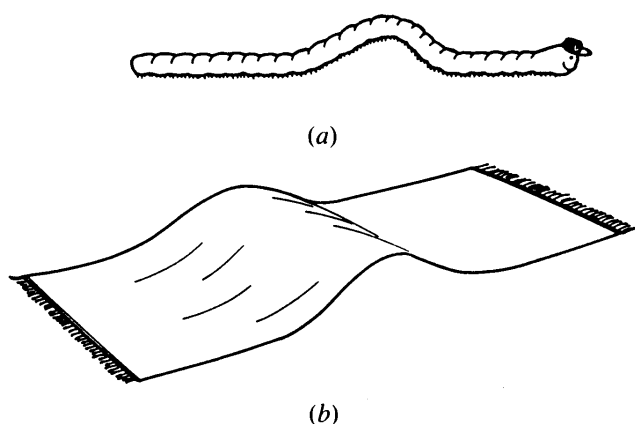
**Figura 9.2** — Vista tridimensional de um cristal contendo uma discordância em cunha.





**Figura 9.3** — (a) Movimentos atômicos perto da discordância em cunha, durante a deformação. (b) Movimentação da discordância.

Intuitivamente, é evidente que a deformação plástica causada pela movimentação de uma discordância exige uma tensão muito menor que a necessária para movimentar um plano de átomos como um todo. É muito freqüente fazer-se a analogia do tapete ou da lagarta (vide figura 9.4) para justificar o movimento facilitado pela presença de discordâncias.



**Figura 9.4** — Analogia do movimento de discordâncias com o movimento de (a) uma lagarta e (b) um tapete.

O cálculo da tensão necessária para movimentar uma discordância foi feito, pela primeira vez, por R. E. Peierls em 1940 e seus cálculos foram corrigidos e refinados por F. R. N. Nabarro, em 1947. A chamada força (tensão) de Peierls-Nabarro é dada pela fórmula:

$$\tau_{PN} = \frac{2G}{1 - \nu} \exp \left[ -\frac{2\pi a}{b(1 - \nu)} \right]$$

onde

$\nu$  é uma constante elástica do material, denominada módulo ou razão de Poisson.

Tomando-se o valor de  $\nu = 0,291$  e supondo-se  $a = b$ , obtém-se para o ferro puro, com auxílio da expressão acima,  $\tau_{PN} = 32,2 \text{ N/mm}^2$ . Este valor está bem mais próximo do valor medido ( $10 \text{ N/mm}^2$ ) que o valor obtido utilizando-se a expressão de Frenkel ( $12836 \text{ N/mm}^2$ ).

Nas décadas de 1930, 1940 e 1950, a teoria de discordâncias foi desenvolvida de uma maneira quase completa. Deve-se mencionar que praticamente toda teoria de discordâncias foi desenvolvida sem que os cientistas pudessem observá-las diretamente. Isto só foi possível com o advento da microscopia eletrônica de transmissão. Em 1949, R. D. Heidenreich observou pela primeira vez, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, discordâncias e arranjos de discordâncias (contornos de subgrãos) em lâminas finas de alumínio. Nas décadas de 1950 e 1960, as principais previsões da teoria de discordâncias foram confirmadas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão.

Se a deformação plástica é enormemente facilitada por meio da movimentação de discordâncias, duas possibilidades decorrem imediatamente para aumentar a resistência mecânica de um material:

- reduzir drasticamente a densidade de discordâncias do material, se possível eliminando-as e
- dificultar o movimento das discordâncias.

As duas possibilidades foram concretizadas experimentalmente. A primeira alternativa foi concretizada pela obtenção de cristais filamentosos, denominados “whiskers”. O número de discordâncias nestes cristais é muito baixo, sendo que, em alguns casos, elas estão praticamente ausentes. Em 1952, Herring e Galt, pesquisadores do Bell Telephone Laboratories dos EUA, determinaram a resistência mecânica de whiskers de estanho. O valor

medido era muito próximo do valor previsto pela teoria de Frenkel. Estes cristais têm, conforme esperado, resistência mecânica muito alta. Por exemplo, já foram obtidos whiskers de ferro com orientação [111] e com limite de escoamento por volta de  $12000 \text{ N/mm}^2$ . Para ter resistência mecânica muito maior que os materiais convencionais, estes whiskers devem ter diâmetro menor que  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . O comprimento máximo dos whiskers também é bastante limitado. Estas restrições dificultam extraordinariamente a utilização dos whiskers como material estrutural.

Para concretizar a segunda alternativa e dificultar o movimento das discordâncias, vários tipos de obstáculos podem ser utilizados, muitas vezes simultaneamente. Esta área da ciência dos materiais é denominada mecanismos de aumento de resistência mecânica ou simplesmente *mecanismos de endurecimento*. Os seguintes obstáculos ou mecanismos de endurecimento são mais utilizados:

- outras discordâncias (endurecimento por deformação ou encruamento);
- átomos de soluto (endurecimento por solução sólida);
- precipitados coerentes com a matriz (endurecimento por precipitação);
- partículas incoerentes com a matriz (endurecimento por dispersão) e
- contornos de grão e de subgrão (endurecimento por refino de grão).

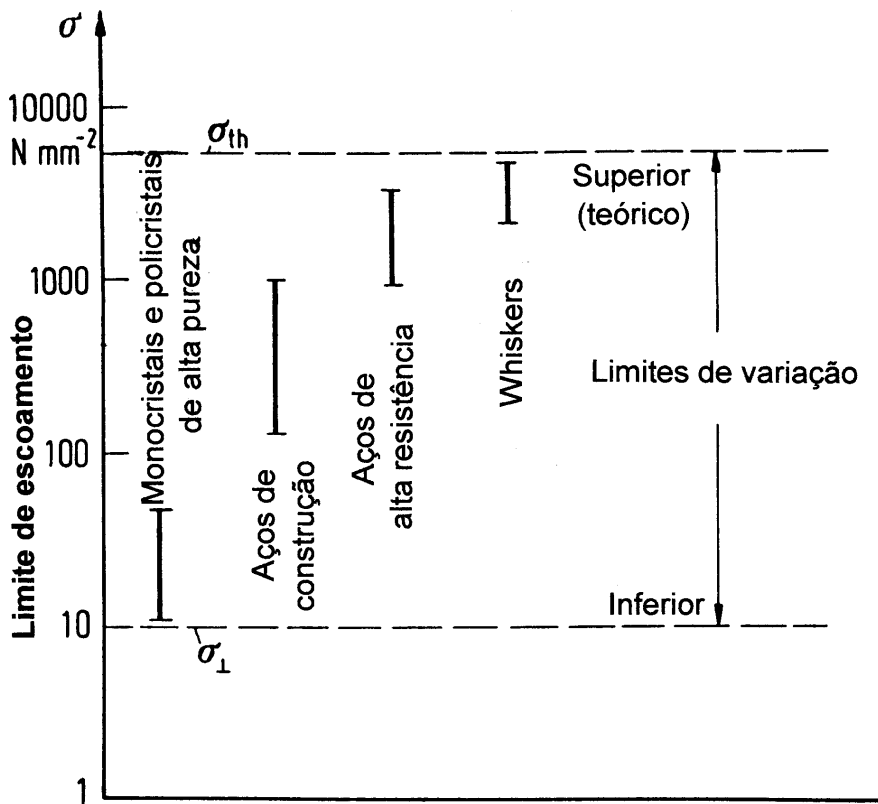
Estes mecanismos serão discutidos detalhadamente em capítulo posterior.

A segunda alternativa de se obter materiais de altíssima resistência é o projeto de ligas (“alloy design”) e de tratamentos termomecânicos combinando de maneira otimizada os diversos mecanismos de endurecimento mencionados. Por este caminho foram desenvolvidas ligas à base de ferro, por exemplo os aços “maraging”, com limite de escoamento acima de  $3 \text{ GPa}$  (vide figura 9.5).

Em seguida, neste capítulo, serão apresentados os principais aspectos da teoria de discordâncias.

## Descrição de discordâncias

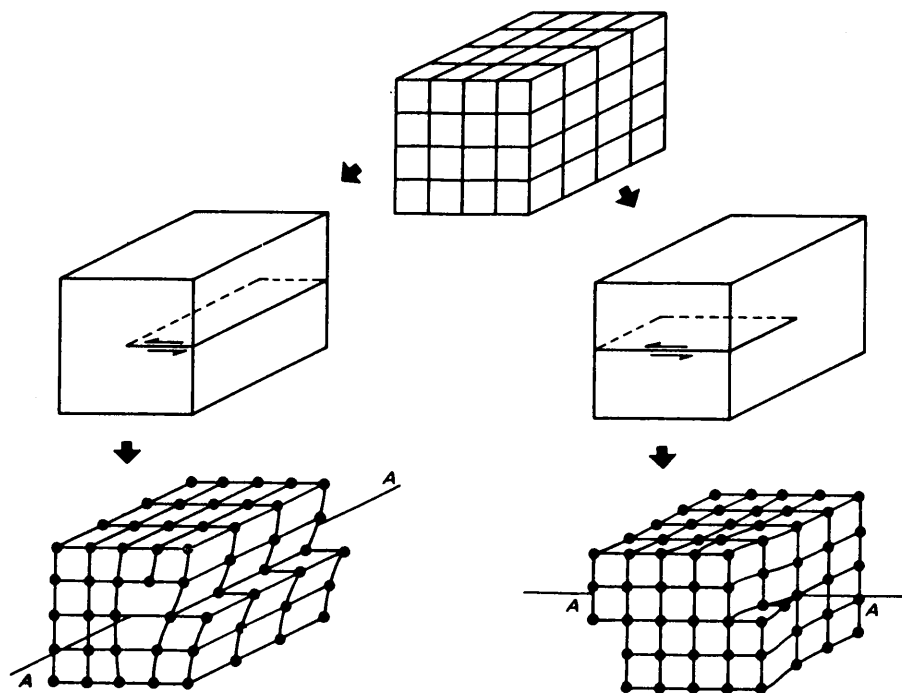
As discordâncias dentro de um cristal raramente são ou estão retas, embora esta seja a configuração de menor energia. Apesar disto, vamos supor inicialmente que as discordâncias sejam retas. A figura 9.6 apresenta a for-



**Figura 9.5** — Limite de escoamento de vários materiais à base de ferro (segundo E. Hornbogen).

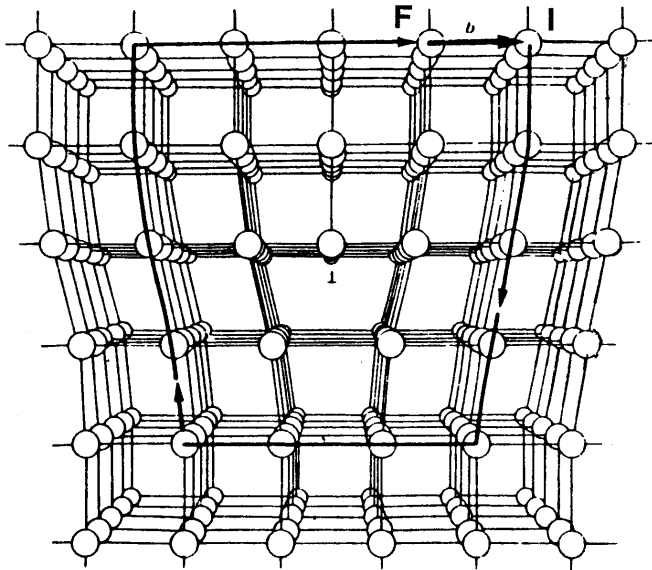
mação de dois tipos característicos de discordâncias a partir de um cristal perfeito.

Em seguida vamos estudar um pouco melhor estes dois tipos de discordâncias. As figuras 9.7 e 9.8 apresentam os arranjos atômicos ao redor de uma discordância em cunha e de uma discordância em hélice, respectivamente. A movimentação da discordância, conforme vimos no item anterior, causa escorregamento ou deslizamento de planos cristalinos, ou seja deformação plástica. A direção do escorregamento é dada por um vetor, denominado vetor de Burgers. O vetor de Burgers é sempre o mesmo, independente da posição da linha de discordância. Existem duas convenções para se definir o sentido do vetor de Burgers utilizando o chamado circuito de Burgers:

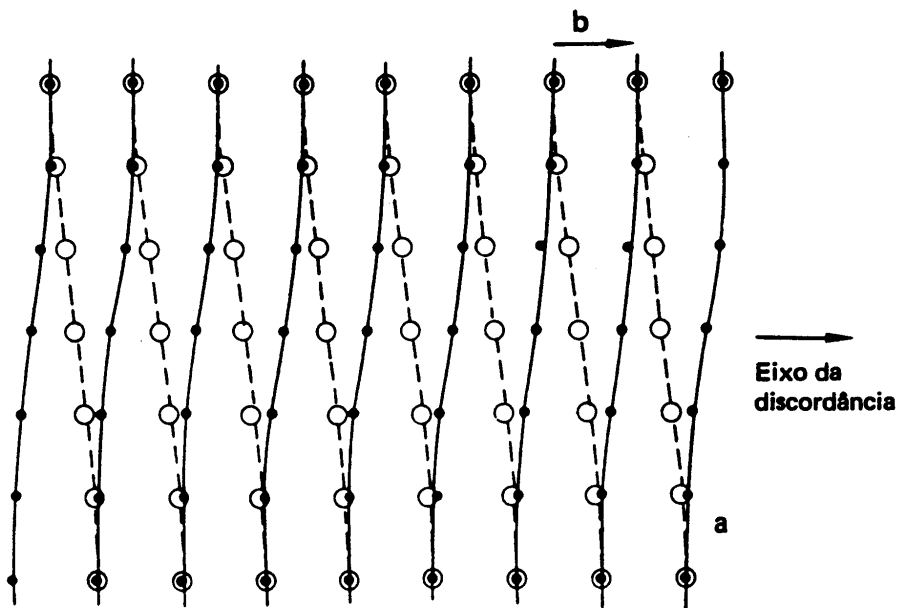


**Figura 9.6** — Obtenção de uma discordância em cunha (lado esquerdo) e de uma discordância em hélice (lado direito) a partir de um cristal perfeito.

FS/RH (Finish-Start/Right-Hand) e SF/RH (Start-Finish/Right-Hand). Na figura 9.7 é utilizada a convenção FS/RH, ou seja fim-começo/sentido horário. De uma maneira geral, esta será a convenção adotada neste texto. Se o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância (figura 9.7), diz-se que a discordância é do tipo cunha ( $\perp$ ); se ele for paralelo (figura 9.8), diz-se que a discordância é do tipo hélice ( $\nearrow$ ). O caso mais geral é a linha de discordância e o vetor de Burgers formarem um ângulo qualquer entre si. Neste caso diz-se que a discordância é mista, pois ela pode ser decomposta (geometricamente) em um componente cunha e outro hélice. O plano de deslizamento é determinado geometricamente pela linha de discordância e pelo seu vetor de Burgers. Evidentemente a linha de discordância está contida no plano de deslizamento.



**Figura 9.7** — Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em cunha.



**Figura 9.8** — Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em hélice.

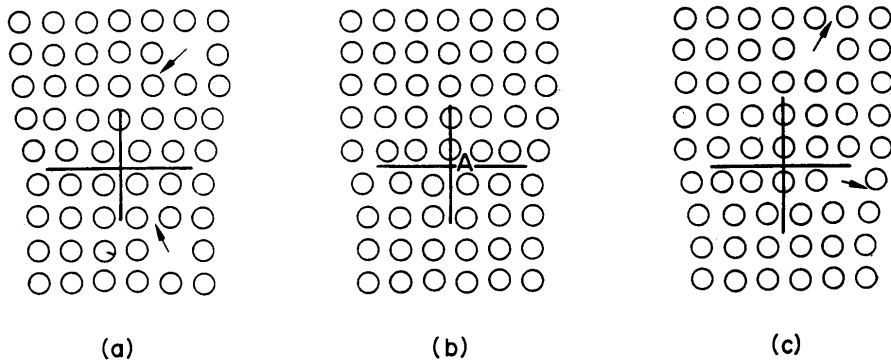
## Movimento de discordâncias

O movimento das discordâncias pode ser conservativo ou não conservativo. Quando a discordância se movimenta no plano de deslizamento, que são normalmente os planos de maior densidade atômica (e a direção de deslizamento também é geralmente a de maior densidade atômica), diz-se que o movimento é conservativo. Se o movimento da discordância se der fora do plano de deslizamento, perpendicularmente ao vetor de Burgers, diz-se que ele é não conservativo ou de *escalada*.

Ao movimentar-se em um plano de escorregamento ou de deslizamento, a discordância passa sucessivamente por posições de máximo (equilíbrio instável) e de mínimo (equilíbrio estável). Pode-se deduzir uma espécie de “força de atrito” entre a discordância e o plano de deslizamento. Esta força, já mencionada anteriormente, é denominada *força de Peierls-Nabarro*. Este tipo de movimento conservativo também é ativado termicamente, isto é, a movimentação de discordâncias é tanto mais fácil quanto maior for a temperatura.

Vimos no item anterior que o plano de deslizamento é determinado pelo vetor de Burgers e pela linha de discordância. No caso de uma discordância em cunha, este plano é único. Por outro lado, no caso de uma discordância em hélice, inúmeros planos atômicos podem conter a linha de discordância e o vetor de Burgers. Imagine que uma discordância em hélice está se movimentando no plano (111) de um cristal CFC. Suponha que seu vetor de Burgers tenha a direção do vetor  $[\bar{1}01]$ . Se esta discordância se deparar com um obstáculo intransponível, uma das maneiras para ela continuar seu movimento (conservativo) seria ela mudar de plano de deslizamento. Uma possibilidade seria o plano  $(1\bar{1}1)$ , também de máxima densidade atômica e que contém o vetor de Burgers. Esta maneira que a discordância em hélice tem de evitar ou de “desviar” dos obstáculos realmente ocorre e é denominada *escorregamento com desvio*.

No caso de uma discordância em cunha não existe a possibilidade da discordância mudar de plano de deslizamento conservativamente. Por outro lado, a discordância em cunha pode movimentar-se perpendicularmente ao seu vetor de Burgers. Para que isto ocorra é necessária a interação da discordância com defeitos puntiformes, conforme ilustra a figura 9.9. Como este tipo de movimento envolve movimentação de lacunas e de átomos, diz-se que ele é não conservativo. A ocorrência de escalada é fortemente dependente da temperatura, na medida em que a concentração de defeitos puntiformes e a mobilidade atômica aumentam exponencialmente com o aumento da temperatura.



**Figura 9.9** — Escalada, positiva (lado esquerdo) e negativa (lado direito) de uma discordância em cunha.

## Regra da mão direita

Dada uma discordância, existem quatro direções importantes associadas à ela:

- direção e sentido da linha de discordância;
- vetor de Burgers, que dá o módulo e a direção do escorregamento;
- direção do movimento da linha e
- direção do fluxo ou movimento do material. Esta direção é sempre paralela à direção do vetor de Burgers, mas não tem necessariamente o mesmo sentido dele.

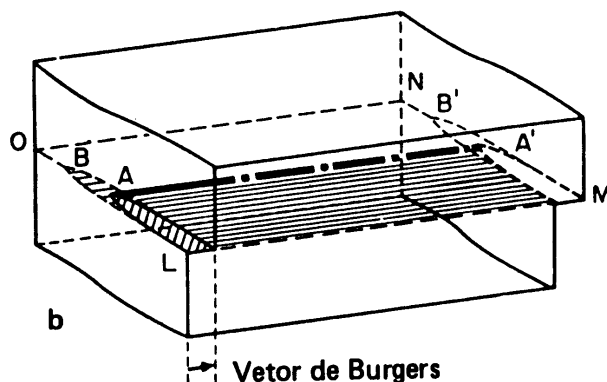
As direções mencionadas acima não são independentes e estão “amarradas” na chamada *regra da mão direita*.

Segundo a regra da mão (aberta) direita:

- o dedo *indicador* deve apontar na direção da linha de discordância;
- o *polegar* deve estar voltado para o lado em que o fluxo ou movimento do material ocorre no mesmo sentido do vetor de Burgers e
- o dedo *médio*, o qual deve fazer um ângulo reto com o indicador, indica então a direção do movimento da linha de discordância.

Vamos aplicar a regra da mão direita na discordância em hélice da figura 9.10.



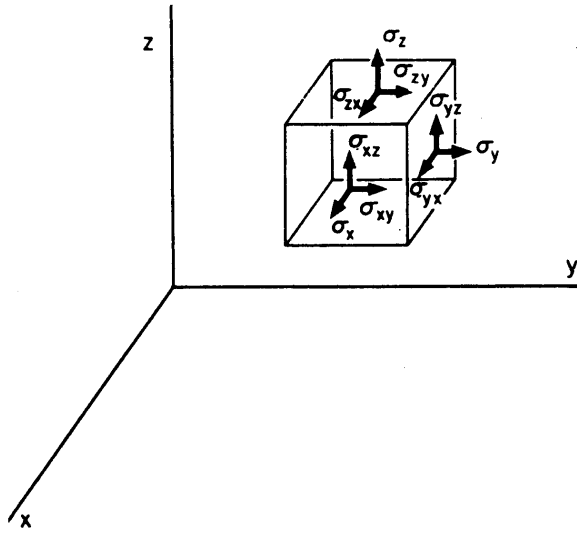


**Figura 9.10** — Discordância em hélice em movimento da posição AA' para BB'.

Se assumirmos que a linha da discordância da figura 9.10 está orientada de A para A', o dedo indicador terá esta direção e sentido. O polegar deverá estar voltado para cima, pois a parte de cima ou superior do cristal está deslocando da esquerda para a direita, isto é, no mesmo sentido do vetor de Burgers. Conseqüentemente, o dedo médio indica a direção e o sentido da linha de discordância, isto é, perpendicular à AA' e no sentido de AA' para BB'. Note que, se o sentido da linha de discordância for invertido, o sentido do movimento da linha também o será. De uma maneira geral, o sentido da linha de discordância não é indicado nos livros textos, mas na maioria dos casos ele pode ser rapidamente determinado com auxílio da regra da mão direita. Procure determinar como exercício, o sentido das discordâncias nos textos que você utilizar.

## **Campo de tensões em torno de discordâncias**

Ao observar atentamente as figuras 9.7 e 9.8 pode-se constatar que os átomos ao redor da discordância estão fora das suas posições de equilíbrio, ou seja, o reticulado cristalino está distorcido. Pode-se notar também que as distorções são diferentes e dependem do tipo de discordância. À estas distorções (deformações) pode-se associar campos elásticos de tensão.



**Figura 9.11** — Cubo unitário sob ação de tensões normais e cisalhantes.

Antes de analisar os campos elásticos de tensão ao redor das discordâncias, deve-se definir uma notação para as tensões normais e cisalhantes. Para isto é conveniente considerar um cubo unitário (uma unidade de volume), que está em equilíbrio sob ação de um estado tridimensional de tensões. A figura 9.11 apresenta um cubo unitário submetido ao estado de tensões mencionado.

A figura 9.12 apresenta as deformações do cristal ao redor de uma discordância em hélice.

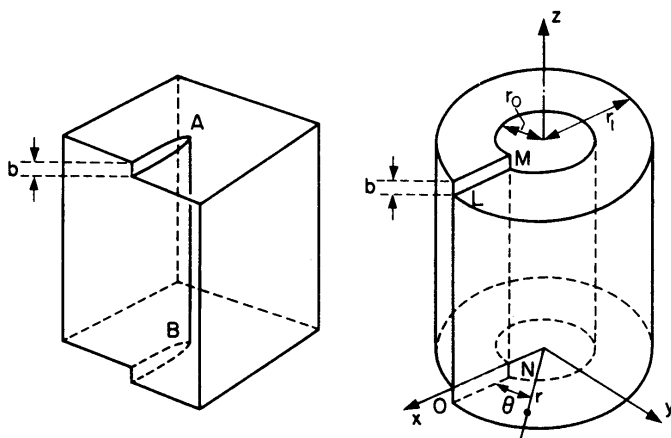
Com auxílio da teoria da elasticidade, abordada nos cursos de resistência dos materiais, pode-se deduzir o seguinte estado de tensões ao redor da discordância em hélice:

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \left( \frac{y}{x^2 + y^2} \right)$$

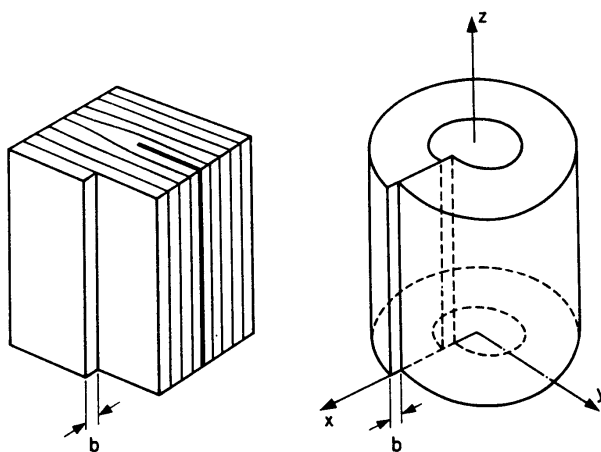
$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = -\frac{Gb}{2\pi} \left( \frac{x}{x^2 + y^2} \right)$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$$

Note que o material foi considerado isotrópico e quando  $x$  e  $y$  tendem a zero as tensões tendem a infinito. Como a teoria da elasticidade é baseada na hipótese que as tensões e as deformações são pequenas, é claro que a região do núcleo da discordância deve ser excluída.



**Figura 9.12** — Distorções do cristal ao redor de uma discordância em hélice.



**Figura 9.13** — Distorções do cristal ao redor de uma discordância em cunha.

A figura 9.13 apresenta as deformações ao redor de uma discordância em cunha.

O estado de tensões neste caso é dado pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= - \left[ \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] y \left[ \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_y &= - \left[ \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] y \left[ \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= - \left[ \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] x \left[ \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_z &= \nu (\sigma_x + \sigma_y) \\ \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0\end{aligned}$$

## Energia da discordância

A presença de uma discordância no reticulado cristalino causa um aumento da energia interna. Esta energia tem duas parcelas: a energia do núcleo da discordância e a energia elástica. Pode-se notar nas figuras 9.12 e 9.13 a presença de um raio  $r_0$ , o qual delimita o núcleo da discordância. Dentro do núcleo, as deformações do reticulado são muito grandes, impossibilitando o uso da teoria da elasticidade, pois as deformações elásticas nos sólidos cristalinos são em geral bem menores que 1%. Fora do núcleo, isto é, fora de  $r_0$  pode-se calcular a energia da discordância com auxílio da teoria da elasticidade. Dentro do núcleo, o cálculo da energia é extremamente complexo. Por outro lado, pode-se confirmar experimentalmente que a energia do núcleo da discordância representa menos de 5% do valor total.

A energia elástica por unidade de comprimento de linha para uma discordância em hélice é dada pela expressão:

$$E_h = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right)$$

A energia elástica por unidade de comprimento de linha para uma discordância em cunha é dada pela expressão:

$$E_c = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

Para a maioria dos metais e ligas vale a relação:

$$\frac{1}{1-\nu} \approx \frac{3}{2}$$

Portanto, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$E_c \approx \frac{3}{2} E_h$$

De uma maneira genérica, pode-se afirmar que a energia elástica de uma discordância é aproximadamente igual a:

$$E = \alpha G b^2$$

O valor da constante  $\alpha$  depende da natureza da discordância e varia entre 0,5 e 1,0.

## Reações entre discordâncias

Em seguida, neste e nos próximos itens, trataremos de vários tipos de interação entre discordâncias. Um tipo muito freqüente é a reação entre discordâncias. Por exemplo, duas discordâncias podem reagir entre si e formar uma única discordância ou uma única discordância pode se decompor em duas outras. Para que uma reação ocorra duas condições devem ser satisfeitas:

- a reação deve estar vetorialmente correta e
- e ela deve ser energeticamente favorável.

Considere, por exemplo, a reação entre duas discordâncias do tipo  $a/2 \langle 111 \rangle$  que se movimentam em planos de deslizamentos não paralelos, mas ambos do tipo  $\{110\}$ , de um cristal CCC:

$$b_1 + b_2 \rightarrow b_3$$

$$\frac{a}{2} [1 \bar{1} \bar{1}] + \frac{a}{2} [111] \rightarrow a [100]$$

Você pode verificar que a reação, representada pela soma vetorial dos seus vetores de Burgers, está vetorialmente correta. Resta saber se ela é energeticamente favorável. Vimos no item anterior que a energia de uma discordância é proporcional ao quadrado do seu vetor de Burgers. Portanto, a segunda condição para que a reação ocorra é:

$$(b_1)^2 + (b_2)^2 > (b_3)^2$$

$$a^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) + a^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) > a^2 (1 + 0 + 0)$$

Como se vê, a reação leva à uma diminuição de energia e realmente tende a ocorrer.

Numerosas reações entre discordâncias são possíveis e algumas delas serão discutidas em itens posteriores deste capítulo.

## Forças entre discordâncias

De uma maneira, geral pode-se afirmar que discordâncias de sinais opostos se atraem e discordâncias de mesmo sinal se repelem.

Considere duas discordâncias em cunha, paralelas e contidas no mesmo plano de deslizamento, conforme mostra a figura 9.14 (a). Quando as duas discordâncias estão muito distantes, a energia elástica total das duas vale aproximadamente:

$$2 \left[ \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \right] \ln \left( \frac{r}{r_0} \right)$$

Quando as duas discordâncias estão muito próximas, pode-se, de maneira simplificada, considerá-las como sendo uma única, porém com vetor de Burgers  $2b$ . Neste caso a energia desta discordância seria:

$$\left[ \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \right] \ln \left( \frac{r}{r_0} \right)$$

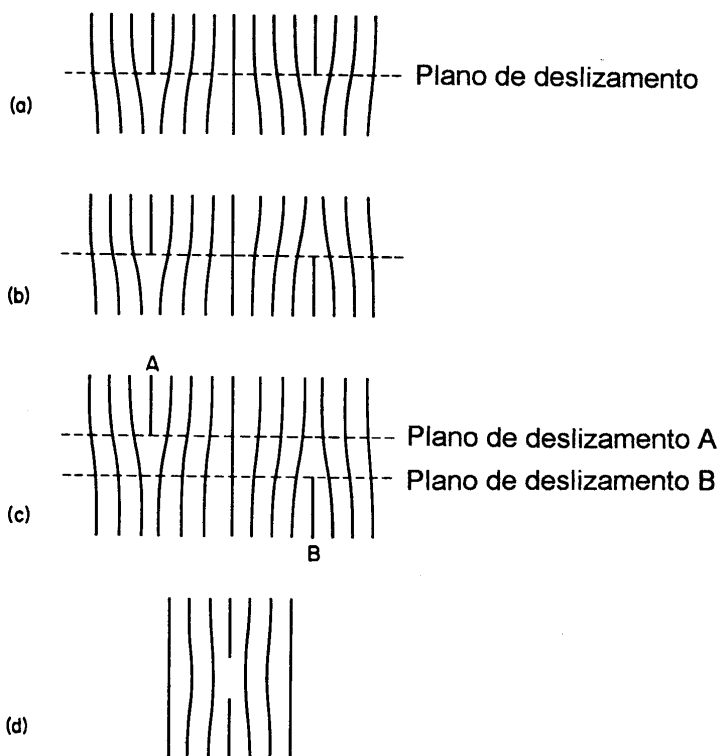
Portanto, pode-se concluir que quando elas se aproximam a energia aumenta e por isso elas se repelem. Analisando-se os sinais dos campos de tensão ao redor das discordâncias pode-se chegar às mesmas conclusões. Por exemplo, as duas discordâncias da figura 9.14 (b) se atraem para minimizar

seus campos elásticos de tensão. O mesmo ocorre para as duas da figura 9.14 (c) e o resultado final está ilustrado na figura 9.14 (d).

As forças entre discordâncias paralelas em hélice são mais simples do que aquelas entre discordâncias em cunha, pois o campo de tensão ao redor de uma discordância em hélice tem simetria radial. A força será neste caso:

$$F_r = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

A força mencionada será de atração se as discordâncias tiverem sinais opostos e de repulsão se elas forem de mesmo sinal.

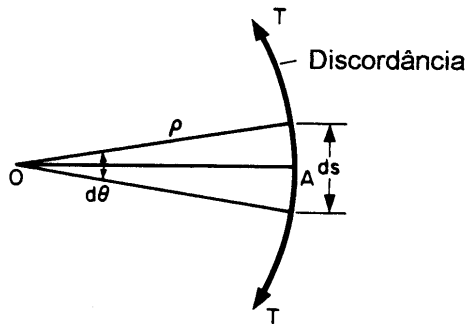


**Figura 9.14** — Arranjos de discordâncias em cunha com vetor de Burgers paralelos: (a) de mesmo sinal e contidas no mesmo plano; (b) de sinais opostos e contidas no mesmo plano; (c) de sinais opostos e contidas em planos paralelos e (d) combinação das duas discordâncias de (c) deixando uma fileira de lacunas.

## Tensão de linha

Uma discordância tem uma *tensão de linha*, a qual é análoga à tensão superficial de uma bolha de sabão. Esta tensão existe porque a energia de uma discordância é proporcional ao seu comprimento, ou seja, qualquer aumento de comprimento de uma discordância causa aumento de sua energia. A tensão de linha é definida como a energia da linha por unidade de comprimento aumentado. Suponha que a discordância é uma mola helicoidal. Para que a discordância (ou a mola) seja mantida encurvada é necessário aplicar uma força sobre ela. Retirando-se esta força, a tendência é que ela minimize seu comprimento e energia tornando-se reta.

A figura 9.15 apresenta um segmento de discordância  $dS$  que é mantido encurvado pela ação de uma força  $F$ . Sob ele atua uma tensão de linha  $T$ . Esta tensão, que é sempre tangencial à linha, procura tornar o segmento de discordância retilíneo.



**Figura 9.15** — Tensão de linha de uma discordância.

Se a linha está em equilíbrio então:

$$F = 2T \operatorname{sen} \left( \frac{d\theta}{2} \right)$$

$$\text{mas } \operatorname{sen} \left( \frac{d\theta}{2} \right) = \frac{dS}{2R}$$

$$\text{Portanto } F = T \frac{dS}{R}$$



A fórmula anterior mostra que quanto menor o raio  $R$ , maior será a força necessária para manter a discordância encurvada.

## Influência de forças externas

Do exposto nos tópicos anteriores, pode-se concluir que a deformação plástica dos cristais ocorre quando o material é submetido à forças externas e as discordâncias se movimentam. Portanto, pode-se supor que ao submeter o cristal a um estado de tensões externas, estas tensões ocasionam o aparecimento de forças nas discordâncias fazendo-as se movimentarem. Alguns textos chegam a deduzir expressões para a força ( $F$ ) supondo estados muito simples de tensões. Por exemplo, se uma tensão cisalhante  $\sigma$ , paralela ao vetor de Burgers  $b$ , atua sobre uma discordância em cunha, o valor da força é:

$$F = \sigma b$$

Para situações mais gerais e complexas, a força que atua na discordância pode ser calculada com auxílio de uma expressão deduzida em 1950 (*M. Peach & J. S. Koehler, Phys. Rev., vol. 80, pag. 436, 1950*) e denominada *expressão de Peach-Koehler*.

Suponha uma discordância qualquer com vetor de Burgers de componentes  $b_x$ ,  $b_y$  e  $b_z$  e com vetor de linha de componentes  $t_x$ ,  $t_y$  e  $t_z$  submetida a um estado de tensões completamente geral contendo as componentes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{zx}$  e  $\sigma_{zy}$ . Neste caso a força  $F$  será dada por:

$$F = (t_z G_y - t_y G_z)i + (t_x G_z - t_z G_x)j + (t_y G_x - t_x G_y)k$$

onde

$$G_x = \sigma_{xx} b_x + \sigma_{xy} b_y + \sigma_{xz} b_z ;$$

$$G_y = \sigma_{yx} b_x + \sigma_{yy} b_y + \sigma_{yz} b_z \text{ e}$$

$$G_z = \sigma_{zx} b_x + \sigma_{zy} b_y + \sigma_{zz} b_z.$$

A força  $F$  pode também ser obtida pela expressão abaixo:

$$F = \begin{vmatrix} i & j & k \\ G_x & G_y & G_z \\ t_x & t_y & t_z \end{vmatrix} = G \times t$$

A força  $F$  é sempre perpendicular à linha de discordância, devido ao produto vetorial.

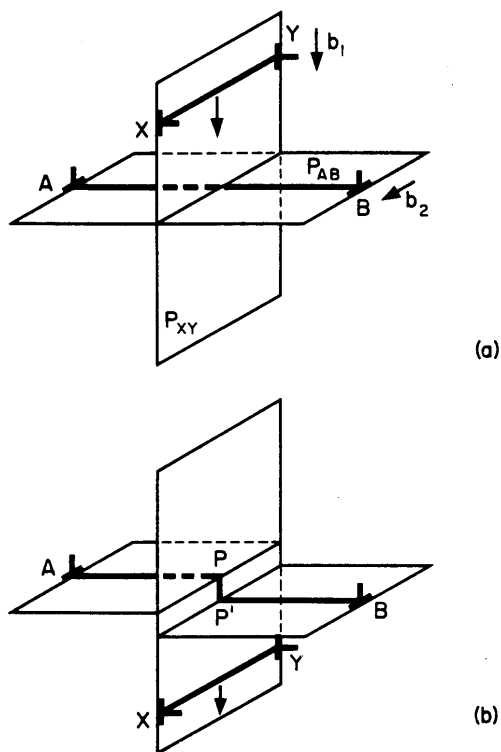
## Intersecção de discordâncias

Considere uma discordância movimentando-se em um plano de deslizamento de um cristal e que o plano de deslizamento em questão seja interceptado ou “furado” por discordâncias perpendiculares a este plano. Estas discordâncias realmente existem e são denominadas *discordâncias floresta* (“forest dislocations”). Neste item será discutida a intersecção destas discordâncias.

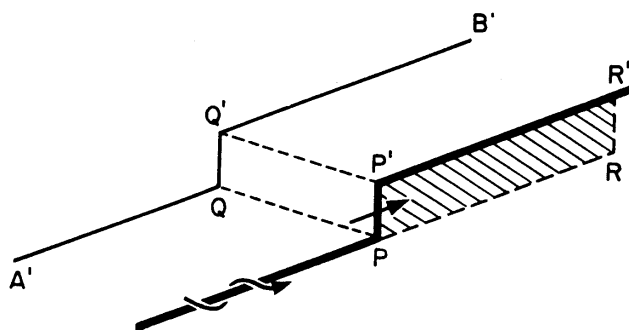
A figura 9.16 ilustra a intersecção de duas discordâncias em cunha movimentando-se em planos ortogonais. O vetor de Burgers ( $b_2$ ) da discordância AB é paralelo à discordância XY, enquanto o vetor de Burgers ( $b_1$ ) da discordância XY é perpendicular à discordância AB. Como resultado da intersecção, a discordância AB adquire um degrau (“jog”) PP’ paralelo ao vetor de Burgers  $b_1$ . Repare que o plano de deslizamento do degrau PP’ é diferente do plano de deslizamento da discordância AB, mas não impede o movimento da mesma. De uma maneira geral, a presença de degraus em discordâncias em cunha puras não afeta o posterior movimento deste tipo de discordância. O mesmo não ocorre com as discordâncias em hélice.

A figura 9.17 apresenta uma discordância em hélice contendo um degrau com caráter de cunha. O plano de deslizamento do degrau é PRR’P’. Se a discordância em hélice se deslocar no plano P’Q’B’R’, o movimento do degrau no plano PQQ’P’ não será conservativo e requer a ocorrência de escalada. Portanto, conforme já foi mencionado, a mobilidade de discordâncias em hélice contendo degraus é restringida. Pode-se imaginar que durante a deformação plástica as discordâncias vão adquirindo degraus e a sua mobilidade vai se tornando cada vez mais dificultada. Esta explicação foi proposta por P. B. Hirsch e N. F. Mott, no início da década de 1960, para explicar o aumento da resistência de uma material a medida que ele vai sendo deformado (*encruamento*).

O movimento de discordâncias em hélice contendo degraus é um dos mecanismos responsáveis pela geração de lacunas (e de intersticiais) durante a deformação plástica, conforme ilustra a figura 9.18. No capítulo anterior, onde foram discutidos os defeitos puntiformes, vimos que pode-se criar e reter em baixa temperatura este tipo de defeito por meio de resfriamento

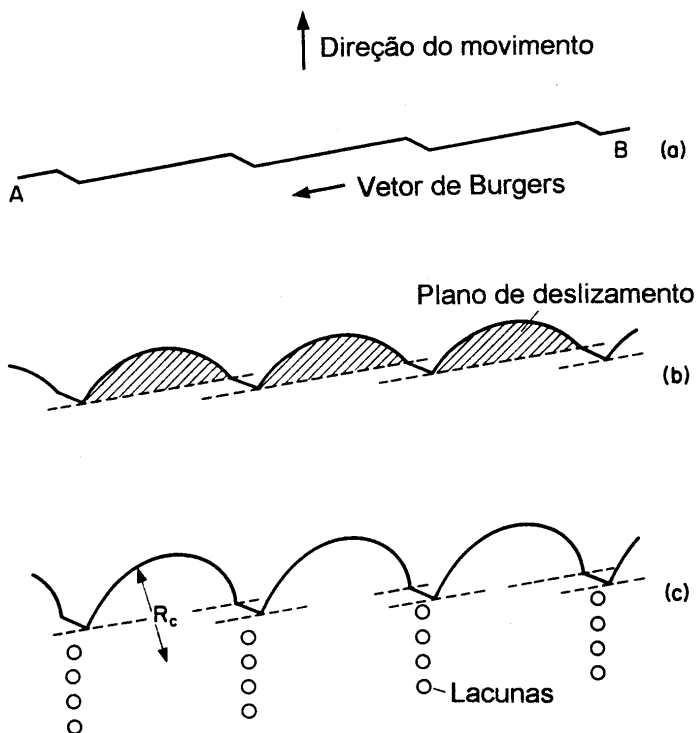


**Figura 9.16** — Intersecção de discordâncias e formação de degraus.



**Figura 9.17** — Discordância em hélice contendo um degrau com caráter de cunha.

rápido a partir de altas temperaturas. Duas outras possibilidades são: irradiar o cristal com partículas de alta energia (por exemplo nêutrons, elétrons e íons) ou deformá-lo plasticamente.



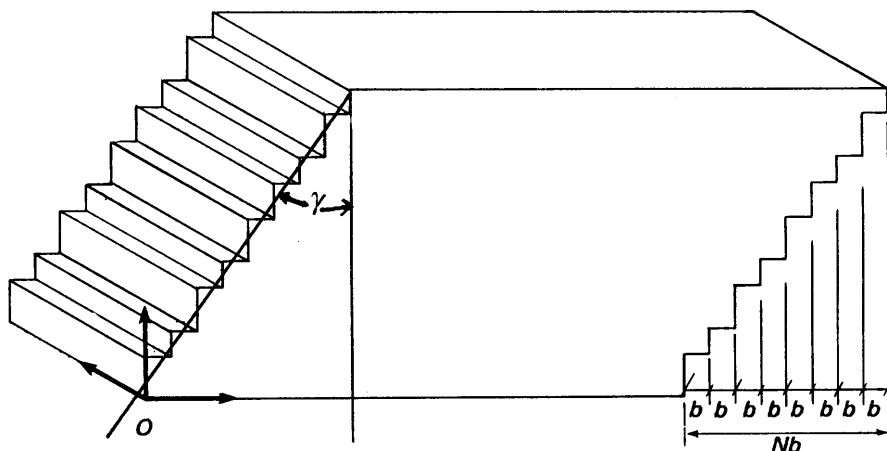
**Figura 9.18** — Movimento de uma discordância em hélice contendo degraus. (a) Discordância retilínea na ausência de tensão aplicada. (b) Discordância se curva sob ação da tensão de cisalhamento aplicada. (c) Movimento da discordância e emissão de lacunas pelos degraus (segundo D. Hull e D.J. Bacon).

## Multiplicação de discordâncias

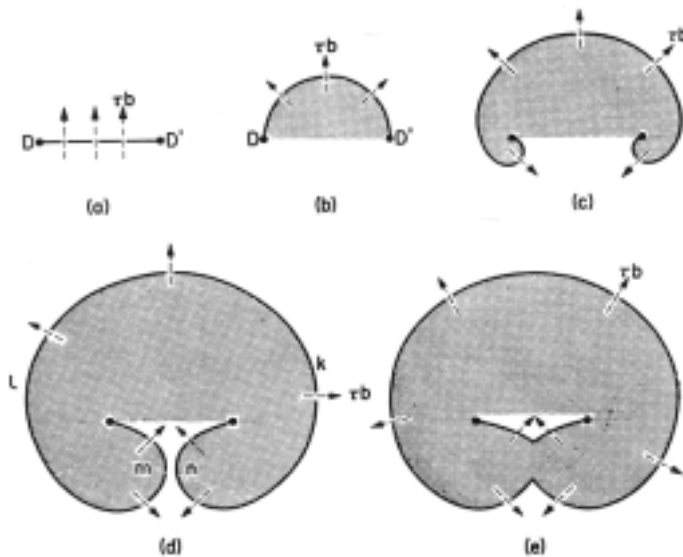
Antes de discutirmos os mecanismos de multiplicação de discordâncias, vamos demonstrar com um cálculo relativamente simples a necessidade de sua ocorrência durante a deformação plástica.

Suponha um cristal recozido de cobre (estrutura cristalina CFC, com parâmetro de rede  $a = 3,607 \text{ \AA}$ ) com geometria cúbica e volume de  $1 \text{ cm}^3$ .

Este cristal recozido deve conter cerca de  $10^6$  cm/cm<sup>3</sup> de discordâncias. Considere que estas discordâncias são retilíneas e estão contidas em planos paralelos do tipo (111). Como o espaçamento entre estes planos é  $a/\sqrt{3}$ , ou seja, 2,08 Å, existem cerca de  $4,8 \cdot 10^7$  planos (111) paralelos em um cristal CFC de 1 cm<sup>3</sup>. Portanto, podemos imaginar uma única discordância em cada plano e ainda sobram muitos planos sem discordância. Imagine agora que estas discordâncias se movimentam, deixando o cristal e causando deformação plástica, conforme mostra a figura 9.19. A deformação total  $\gamma$  é dada pela tangente do ângulo, ou seja  $Nb/1$ , onde  $N$  é o número de discordâncias e  $b$  é o vetor de Burgers. O vetor de Burgers neste caso é o módulo do vetor  $\frac{a}{2}$  [110], ou seja  $2,55 \cdot 10^{-8}$  cm, conforme será tratado no próximo item. O produto da densidade de discordâncias pelo vetor de Burgers dividido pela aresta do cristal leva a um valor de  $\gamma = 0,025$ , ou seja, apenas 2,5%. Os cristais metálicos recozidos, em particular os de cobre, podem ser deformados plasticamente mais de 10 vezes que o valor que acabamos de calcular. Portanto, durante a deformação plástica, além das discordâncias abandonarem o cristal, elas se multiplicam. Isto pode ser confirmado medindo-se a densidade de discordâncias após a deformação. A densidade de discordâncias dos cristais deformados plasticamente é várias ordens de grandeza maior que a densidade inicial no cristal recozido. Estes cálculos e considerações mostram a necessidade da ocorrência de multiplicação de discordâncias durante a deformação plástica, caso contrário não conseguimos, por exemplo, justificar a alta plasticidade dos metais.



**Figura 9.19** — Deformação cisalhante causada pela passagem de  $N$  discordâncias com vetor de Burgers  $b$ .



**Figura 9.20** — Fonte de Frank-Read.

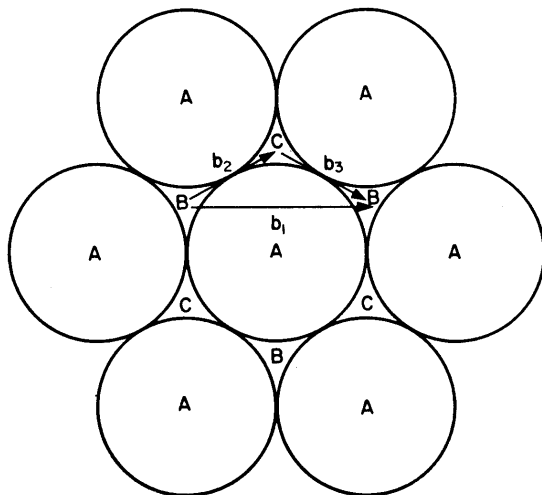
Em 1950, em uma conferência em Pittsburgh, nos EUA, F. C. Frank e W.T. Read propuseram independentemente um mecanismo de multiplicação de discordâncias. Este mecanismo, que ficou conhecido com a denominação de *fonte de Frank-Read*, é apresentado na figura 9.20. Embora existam vários outros mecanismos propostos para justificar a multiplicação de discordâncias, a fonte de Frank-Read é provavelmente o mais conhecido e aceito.

## Discordâncias na estrutura CFC

Um cristal CFC pode ser “obtido” por meio do empilhamento de planos de máxima densidade atômica do tipo  $\{111\}$ , sendo que a sequência de empilhamento é do tipo ABCABCABC.....

A passagem de uma discordância por um plano deste tipo causa deformação plástica e não deve causar alteração da estrutura original do cristal. Este tipo de discordância é denominada *discordância unitária* ou perfeita. Quando a estrutura original não é mantida, a discordância é denominada *discordância parcial* ou imperfeita. O processo de deformação plástica de um cristal CFC está representado na figura 9.21.

A figura 9.21 mostra que a passagem de uma discordância unitária com vetor de Burgers  $b_1 = \frac{a}{2} [110]$  não altera a sequência de empilhamento. No



**Figura 9.21** — Deformação plástica de um cristal CFC.

entanto, o mesmo resultado final pode ser obtido de maneira mais fácil, desde que o movimento seja feito em duas etapas, em ziguezague. Neste caso, o deslocamento é representado por duas discordâncias parciais, denominadas *parciais de Shockley*, com vetor de Burgers  $b_2 = \frac{a}{6} [211]$  e  $b_3 = \frac{a}{6} [12\bar{1}]$ , respectivamente. O processo todo pode ser representado pela seguinte reação de discordâncias:

$$b_1 \rightarrow b_2 + b_3 \text{ ou seja } \frac{a}{2} [110] \rightarrow \frac{a}{6} [211] + \frac{a}{6} [12\bar{1}]$$

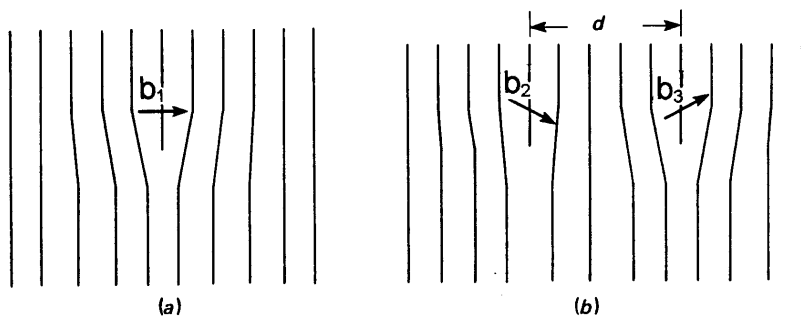
A decomposição de uma discordância unitária em parciais de Shockley é representada na figura 9.22.

As parciais de Shockley se repelem com uma força

$$F = G \frac{b_2 \cdot b_3}{2\pi d}$$

onde

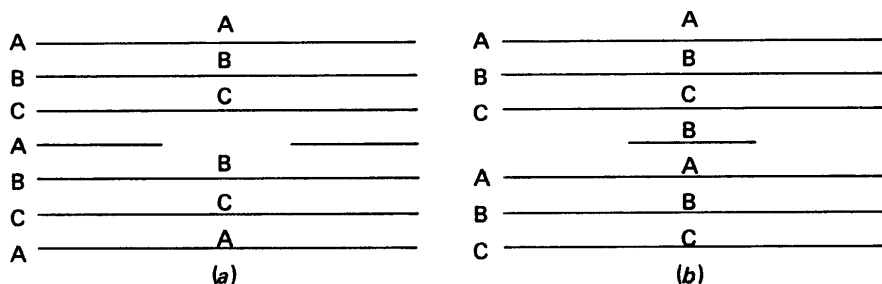
$b_2 \cdot b_3$  é o produto escalar e  
 $d$  é a distância entre as parciais.



**Figura 9.22** — Decomposição de uma discordância unitária em duas parciais.

Se as parciais mantiverem-se separadas (dissociadas), a sequência de empilhamento na região externa às parciais será ABCABCABC.... e numa faixa, dentro das parciais, a sequência de empilhamento será alterada para ABCACABC..... Esta região é denominada *defeito de empilhamento*. O defeito de empilhamento é um defeito bidimensional e será discutido no próximo capítulo.

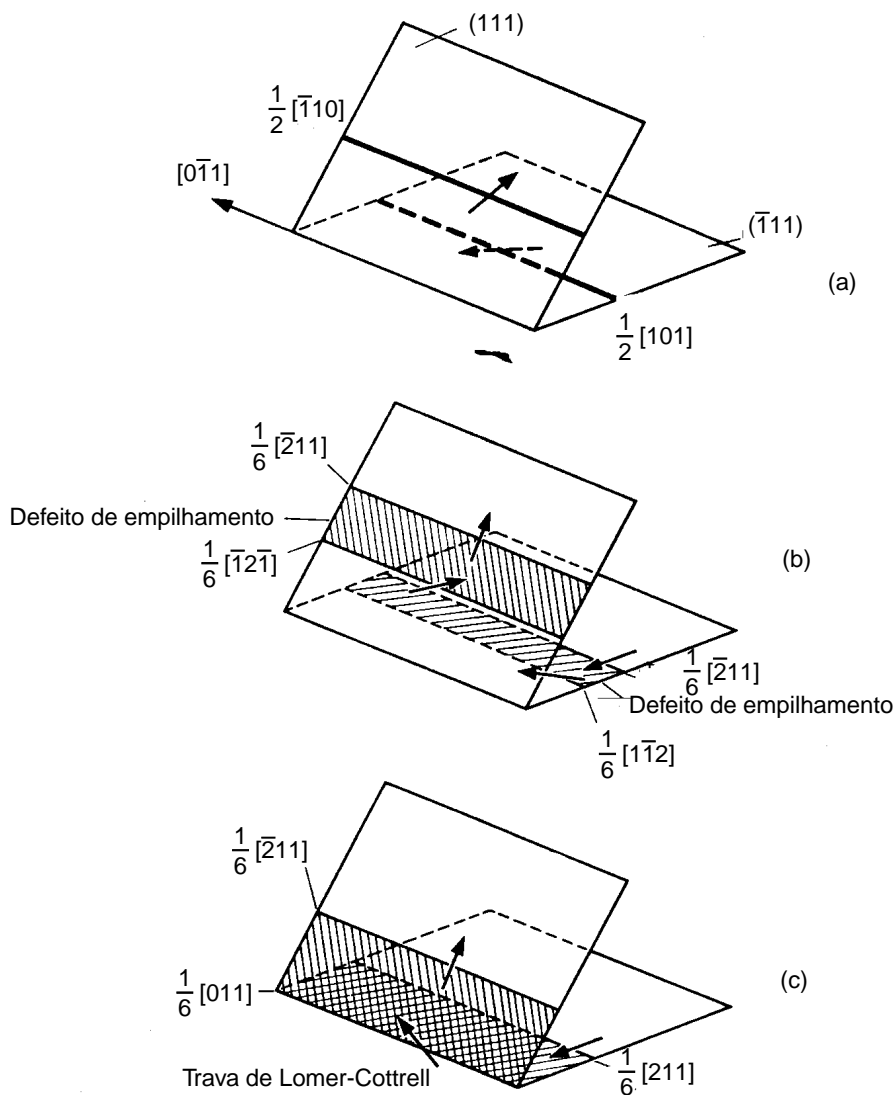
Outro tipo de discordância parcial são as chamadas *parciais de Frank*. As discordâncias parciais de Frank podem ser criadas pela remoção ou pela inserção de um plano de átomos do tipo  $\{111\}$ , conforme ilustra a figura 9.23. A sequência de empilhamento será alterada nos dois casos.



**Figura 9.23** — Discordâncias parciais de Frank: (a) intrínseca ou simples; (b) extrínseca ou dupla.



O defeito de empilhamento é delimitado pela discordância parcial. O vetor de Burgers deste tipo de discordância é normal ao plano  $\{111\}$  e tem módulo igual ao espaçamento entre estes planos, ou seja  $a/\sqrt{3}$ , isto é, o vetor de Burgers destas discordâncias é do tipo  $a/3 [111]$ . Como o vetor de Burgers não está no plano de deslizamento, estas discordâncias são imóveis.



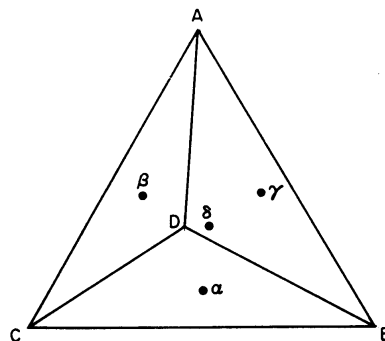
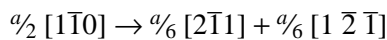
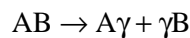
**Figura 9.24** — Formação de uma barreira de Lomer-Cottrell.

Um tipo de reação entre discordâncias muito importante é o que leva à formação das *barreiras ou travas de Lomer-Cottrell*. Considere duas discordâncias unitárias contidas em planos do tipo  $\{111\}$  e paralelas à linha de intersecção entre os dois planos, conforme ilustra a figura 9.24 (a).

Estas duas discordâncias unitárias podem dissociar-se em parciais, as quais delimitam defeitos de empilhamento, conforme ilustra a figura 9.24 (b). Se duas destas parciais reagirem, conforme ilustra a figura 9.24 (c), a discordância parcial formada é do tipo cunha, situa-se na intersecção dos planos, tem vetor de Burgers fora dos dois planos e não pode movimentar-se neles. Esta discordância é uma barreira (ou trava) ao movimento das outras discordâncias. O encruamento dos metais e ligas com estrutura CFC também pode ser atribuído à formação de barreiras de Lomer-Cottrell durante a deformação plástica.

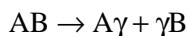
As discordâncias do sistema CFC e suas reações podem ser mais facilmente representadas e estudadas com o auxílio de um tetraedro proposto por N. Thompson, em 1953. Neste tetraedro regular de vértices A (0,1,1), B (1,0,1), C (1,1,0) e D (0,0,0), todas as faces são planos do tipo  $\{111\}$  e as arestas são direções do tipo  $\langle 110 \rangle$ . Os centros das faces opostas recebem as letras  $\alpha$  (oposta ao vértice A),  $\beta$  (oposta ao vértice B),  $\gamma$  (oposta ao vértice C) e  $\delta$  (oposta ao vértice D), conforme mostra a figura 9.25.

Por exemplo, no tetraedro de Thompson, a discordância unitária  $\frac{a}{2} [1\bar{1}1]$  corresponde a AB. Ela pode ser decomposta em parciais conforme a reação:



**Figura 9.25** — Tetraedro de Thompson (vide texto).

Outra alternativa para a decomposição da discordância unitária AB é:



De maneira similar, podemos decompor as unitárias BC, AC, AD, BD e CD em parciais de Shockley.

No tetraedro de Thompson, as discordâncias parciais de Frank são representadas por  $A\alpha$ ,  $B\beta$ ,  $C\gamma$  e  $D\delta$ .

A sequência de eventos que leva à formação da barreira de Lomer-Cottrell (vide figura 9.24) também pode ser descrita com auxílio do tetraedro de Thompson. As discordâncias unitárias DA e BD dissociam-se nos planos  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente:



Duas destas parciais de Shockley reagem para formar a parcial de Lomer-Cottrell segundo a reação:



## Discordâncias no sistema HC

Nos metais HC, tais como magnésio, zinco e cádmio, os planos de máxima densidade atômica são do tipo  $\{0001\}$ , denominado plano basal, e as direções mais compactas são do tipo  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . A deformação plástica ocorre principalmente pela movimentação de discordâncias de vetor de Burgers  $\frac{a}{3} [11\bar{2}0]$  nos planos basais. Este modo de deformação tem sido observado em todos os metais com estrutura HC.

Outros sistemas de escorregamento (sistema de escorregamento = plano de escorregamento + direção de escorregamento) são ativados quando o escorregamento no plano basal é dificultado ou em outras situações especiais. Nestas situações, o escorregamento também pode ocorrer em planos piramidais,  $(10\bar{1}1) [\bar{1}2\bar{1}0]$ , e em planos prismáticos,  $(10\bar{1}0) [\bar{1}2\bar{1}0]$ .

## Discordâncias no sistema CCC

Os metais CCC, tais como ferro, molibdênio, tungstênio, cromo, vanádio, nióbio, tântalo, sódio e potássio, não dispõe de planos de máxima densidade atômica como os planos {111} dos metais CFC e os planos {0001} dos metais HC. O escorregamento nos metais CCC ocorre nas direções de máxima densidade atômica do tipo  $\langle 111 \rangle$ . O vetor de Burgers é do tipo  $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ .

Vários planos de deslizamento têm sido observados: {110}; {112} e {123}. Estes planos contém a direção de deslizamento. É interessante destacar que três planos do tipo {110}, três do tipo {112} e seis do tipo {123} se interceptam ao longo de uma mesma direção  $\langle 111 \rangle$ . Isto facilita a ocorrência de escorregamento com desvio.

## Discordâncias em materiais não metálicos

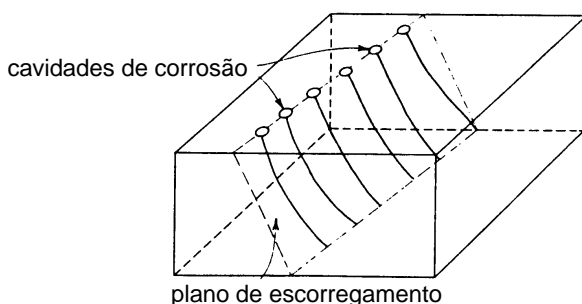
Os materiais cristalinos não metálicos, tenham eles caráter iônico ou covalente predominante, apresentam em geral plasticidade muito baixa. Em geral, eles rompem de maneira frágil, por clivagem, na temperatura ambiente. Nestas condições, a densidade de discordâncias nestes materiais é muito baixa. Em temperaturas altas e principalmente se a velocidade de deformação for baixa, vários materiais cerâmicos apresentam considerável plasticidade. Este é o caso, por exemplo, do óxido de magnésio. Nestas condições, a densidade de discordâncias é quase tão alta como em um metal deformado. As fases intermetálicas apresentam comportamento mecânico mais parecido com os materiais cerâmicos do que com os materiais metálicos. Os cristais orgânicos poliméricos também apresentam baixa plasticidade, embora discordâncias possam ser encontradas no seu interior.

## Técnicas experimentais utilizadas para observar discordâncias

As discordâncias, além de serem as principais responsáveis pela deformação plástica dos cristais, têm efeito marcante nas suas propriedades. Desta maneira, a densidade de discordâncias (e até a sua distribuição) está relacio-

nada e pode ser estimada por meio da variação de numerosas propriedades tais como limite de escoamento, limite de resistência, dureza, resistividade elétrica e várias outras.

Materiais cristalinos bem recozidos, isto é, contendo relativamente poucos defeitos cristalinos, podem ter suas densidades de discordâncias determinadas pela técnica de cavidades de corrosão (“etch pits”). Neste caso, faz-se a contagem da quantidade de locais onde as discordâncias “furam” a superfície do cristal. Estes locais são regiões de alta energia, que são corroídos preferencialmente por determinados reagentes químicos. A figura 9.26 ilustra esta técnica.

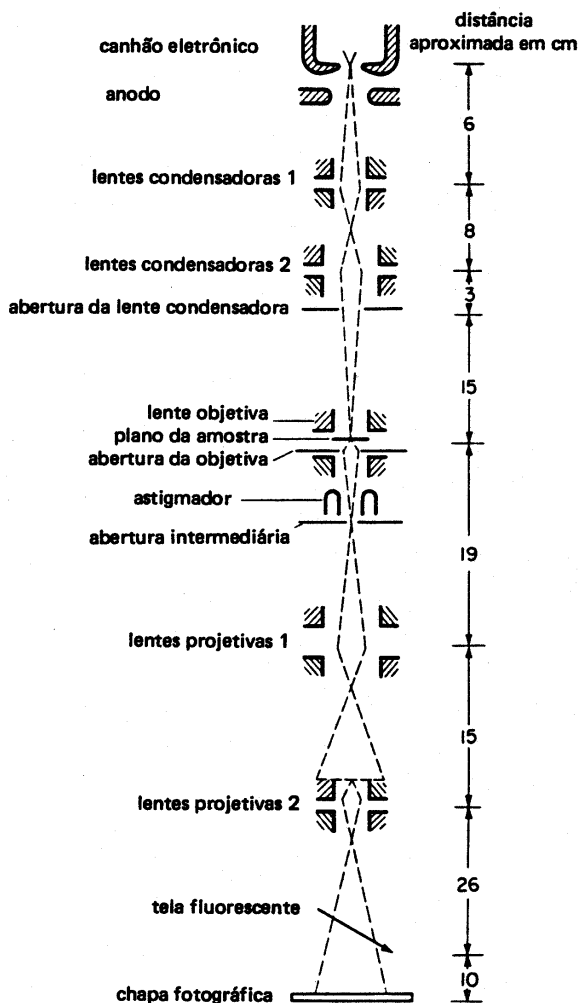


**Figura 9.26** — Revelação de discordâncias pela técnica de cavidades de corrosão.

A principal técnica utilizada para observar discordâncias é a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de  $10^{-5}$  mm de Hg. A figura 9.27 mostra a secção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 100 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe de elétrons.

Um microscópio de transmissão moderno possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra.



**Figura 9.27** — Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.

As amostras utilizadas em MET devem ter uma espessura de 500 a 5000 Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada) e superfície polida e limpa dos dois lados. Existem várias técnicas de afinamento de amostras para MET.

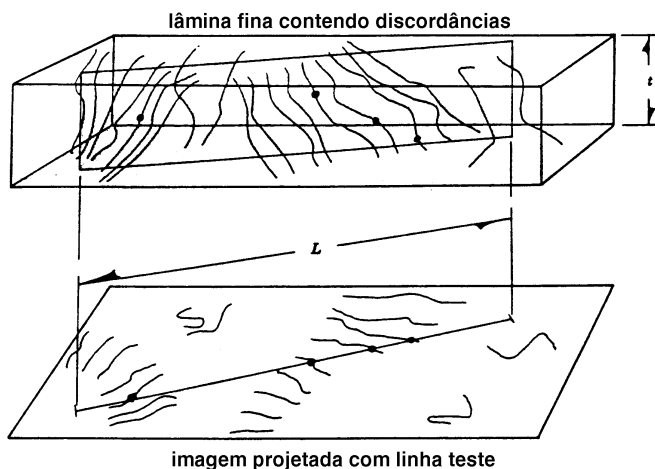
Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidades e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos da amostra. Em seguida, a

lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para observação na tela ou na chapa fotográfica.

Deve-se destacar que, embora existam em operação no mundo alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais dispõe de tensão máxima de aceleração na faixa de 100 a 200 kV.

A figura 9.28 apresenta esquematicamente uma lâmina fina contendo discordâncias e sua imagem projetada. Quando uma linha-teste de comprimento  $L$  é colocada sobre a imagem projetada, é equivalente a amostrar a estrutura tridimensional com um plano-teste de dimensões  $L \times t$ , onde  $t$  é a espessura da lâmina. A densidade de discordâncias (comprimento total de linhas de discordâncias por unidade de volume da amostra) de um material pode ser determinada com auxílio de relações da estereologia quantitativa (também conhecida como metalografia quantitativa) contando-se o número de discordâncias interceptadas pela linha-teste e conhecendo-se a espessura da amostra.

Finalmente, deve-se mencionar que a resolução de um microscópio eletrônico de transmissão está por volta de  $3 \text{ \AA}$  e permite observar a maioria dos defeitos cristalinos.



**Figura 9.28** — Equivalência entre uma linha-teste na imagem projetada em MET e um plano de teste na lâmina fina.

## Exercícios

1. Existe uma concentração (“densidade”) de discordâncias de equilíbrio para cada temperatura como no caso das lacunas? Justifique.
2. Como você explica que um lingote de aço com dimensões de metros seja transformado por deformação plástica em chapas com espessura de milímetros sem perder sua estrutura cristalina?
3. Determine os índices de Miller de uma discordância em cunha que tem vetor de Burgers  $\frac{a}{2} [0\bar{1}1]$  e está contida no plano (111).
4. O que é escorregamento com desvio (“cross-slip”) de discordâncias?
5. Considere uma discordância em hélice com vetor de Burgers  $\frac{a}{2} [\bar{1}01]$  contida no plano (111) de um cristal CFC.
  - a) Pode esta discordância sofrer escorregamento com desvio? Justifique.
  - b) Em caso positivo, indique um plano da família {111} no qual o escorregamento com desvio pode ocorrer.
6. O que é escalada (“climb”) de discordâncias ?
7. Considere uma discordância em cunha com vetor de Burgers  $\frac{a}{2} [110]$  contida no plano ( $\bar{1}11$ ) de um cristal CFC.
  - a) Pode esta discordância sofrer escalada? Justifique.
  - b) Em caso positivo, indique o plano no qual a escalada pode ocorrer.
8. Qual a origem da energia das discordâncias?
9. O que é força de Peierls-Nabarro?
10. Como varia a velocidade média das discordâncias com a tensão externa aplicada e com a temperatura de deformação?
11. Apresente e explique a expressão geral de Peach-Koehler para forças externas agindo sobre discordâncias.
12. O que é tensão de linha de uma discordância?
13. Justifique a necessidade da ocorrência de multiplicação de discordâncias durante a deformação plástica de um metal.
14. Explique, com auxílio da regra da mão direita, o funcionamento de uma fonte de Frank-Read.
15. Qual a origem dos degraus (“jogs”) nas discordâncias?
16. Como a presença de degraus nas discordâncias afeta o seu movimento?
17. Apresente um mecanismo que justifique a formação de lacunas durante a deformação plástica.



18. Quando a reação entre discordâncias é possível?

19. Verifique se a reação de dissociação de uma discordância unitária em parciais em um cristal CFC apresentada abaixo está vetorialmente correta e se ela é energeticamente favorável.

$$\frac{a}{2} [1\ 0\ \bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6} [2\ \bar{1}\ \bar{1}] + \frac{a}{6} [1\ 1\ \bar{2}]$$

20. Represente a reação do exercício anterior no tetraedro de Thompson de vértices:

$$A(0,1,1) ; B(1,0,1) ; C(1,1,0) \text{ e } D(0,0,0).$$

21. O que é uma barreira ou trava de Lomer-Cottrell?

22. Em metais e ligas com estrutura CFC e baixa energia de defeito de empilhamento, tais como prata, ouro e latão alfa, as discordâncias têm maior dificuldade de sofrer escorregamento com desvio e escalada. Justifique.

23. Considere três cristais de cobre puro: i) um praticamente livre de discordâncias (“whisker”); ii) um cristal recozido contendo  $10^5$  cm/cm<sup>3</sup> de discordâncias e iii) um cristal deformado a frio contendo  $10^{11}$  cm/cm<sup>3</sup> de discordâncias.

a) qual dos cristais apresentará maior resistência ao início da deformação plástica?

b) qual dos cristais apresentará menor resistência ao início da deformação plástica?

24. Como você determinaria a densidade de discordâncias dos cristais do exercício anterior?

## Bibliografia consultada

D. HULL & D. J. BACON; *Introduction to dislocations*, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1984.

JOHANNES WEERTMAN & JULIA R. WEERTMAN; *Elementary dislocation theory*, Oxford University Press, New York, 1992.

W. T. READ, Jr.; *Dislocations in crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica, Capítulo 6: Defeitos de linha*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.

## Defeitos Bidimensionais ou Planares

Os materiais de engenharia apresentam vários tipos de defeitos bidimensionais. Os principais defeitos bidimensionais que ocorrem em materiais cristalinos são contornos de grão, contornos de subgrão, contornos de macla, defeitos de empilhamento e interfaces entre fases diferentes. Além destes, deve-se mencionar as superfícies externas dos cristais, que também são defeitos bidimensionais. Caso o material apresente uma fase ordenada, geralmente ocorre a presença de fronteiras entre as regiões ordenadas e as regiões desordenadas. Este tipo de defeito é denominado contorno de antifase. Se o material apresentar magnetismo, ou melhor, domínios magnéticos, um outro tipo de defeito, denominado fronteira de domínio, deve estar presente na microestrutura.

Em seguida, todos os defeitos bidimensionais mencionados acima serão discutidos individualmente.

### Superfície externa

A superfície externa dos cristais e dos policristais é o defeito cristalino que causa maior distúrbio na estrutura e portanto apresenta maior energia por unidade de área. Esta energia por unidade de área pode ser entendida como uma tensão superficial ou interfacial entre as fases sólido e vapor (no caso a atmosfera). Esta energia está associada com as ligações rompidas ou insatisfeitas na superfície, ou seja, os átomos do cristal localizados na superfície têm número de coordenação que é aproximadamente a metade do número de coordenação no interior do cristal. Embora seu valor absoluto seja alto, sua importância relativa é pequena, pois a quantidade de superfície por unidade de volume nos componentes é praticamente desprezível. Em algumas áreas, tais como metalurgia do pó e processamento de materiais cerâmicos, a quan-

tidade de superfície por unidade de volume é alta e a energia de superfície desempenha um papel importante. A tabela 10.1 apresenta valores de energia de superfície para alguns materiais. De uma maneira geral, quanto maior for o ponto de fusão do material, maior será sua energia de superfície.

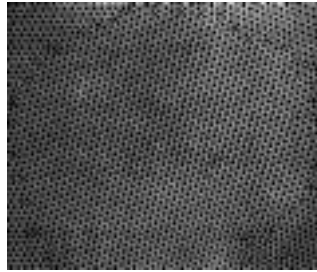
**Tabela 10.1** — Energia de superfície de alguns materiais.

Material	Energia de superfície (mJ/m <sup>2</sup> )
Alumínio	1100
Ouro	1400
Cobre	1750
Ferro (CCC)	2100
Ferro(CFC)	2200
Platina	2100
Tungstênio	2800
Magnésia(MgO)	1200
Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2500 a 3000

## Contornos de grãos

A grande maioria dos materiais cristalinos utilizados em engenharia é policristalina. O agregado policristalino consiste de pequenos cristais, denominados grãos, com dimensões de poucas dezenas de micrômetros, arranjados de maneira a preencher todo o espaço (sem deixar vazios).

Contornos de grãos são as fronteiras bidimensionais que separam cristais de diferentes orientações em um agregado policristalino. As diferenças de orientação entre grãos vizinhos são de dezenas de graus. Por esta razão, este tipo de defeito é denominado contorno de alto ângulo. Estas grandes diferenças de orientação impedem que este tipo de contorno possa ser descrito ou representado por arranjos convenientes de discordâncias, pois, neste caso, elas estariam muito próximas, a ponto de ocorrer interações entre seus núcleos. Por outro lado, várias observações com auxílio de microscopia eletrônica mostram a existência de discordâncias nos contornos de grão. A região do contorno tem uma espessura de aproximadamente duas a cinco distâncias interatômicas e é bastante defeituosa. Pode-se dizer que os átomos do



**Figura 10.1** — Simulação de contornos de grão em um modelo de bolhas (segundo W.T. Read).

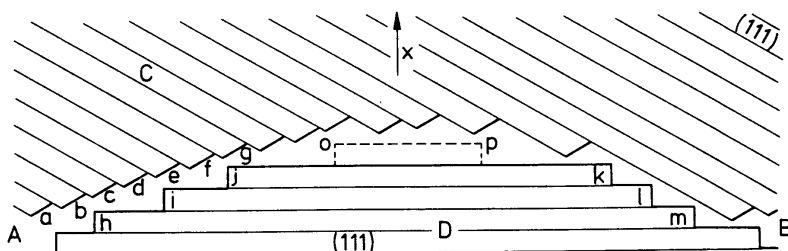
contorno apresentam um número de coordenação menor do que os átomos no interior dos grãos. A figura 10.1 apresenta contornos de grão simulados por um modelo de bolhas.

Existem alguns modelos que tentam descrever os contornos de grão em agregados policristalinos, apesar disto, o conhecimento de sua estrutura é bastante limitado. Um dos primeiros modelos propostos para descrever os contornos de grão foi o modelo do cimento amorfo, apresentado em 1900, por J. A. Ewing e W. Rosenhain. Segundo eles, os contornos de grão são regiões não cristalinas ou amorfas, que envolvem os diferentes cristais ou grãos mantendo-os unidos. Atualmente, um dos modelos mais aceitos é o proposto pelo pesquisador alemão H. Gleiter, apresentado na figura 10.2. Note neste modelo a presença de degraus (“ledges”) nos contornos de grão. Degraus em contornos de grão são uma característica importante dos contornos de alto ângulo. Observações recentes utilizando microscopia de alta resolução sugerem que os contornos de alto ângulo consistem de grandes regiões em que a adaptação atômica entre os dois grãos é relativamente boa separadas por regiões de má adaptação. Os degraus estão associados com estas regiões de má adaptação. De uma maneira geral, pode-se afirmar que a quantidade (ou densidade) de degraus aumenta com o aumento da diferença de orientação entre grãos vizinhos.

O contorno de grão tem a ele associado uma energia por unidade de área ou tensão superficial. Esta energia é praticamente uma constante do material, embora existam alguns contornos especiais de menor energia, denominados contornos de alta coincidência ou simplesmente contornos de coincidência. A tabela 10.2 apresenta uma coletânea de energias de contornos de grão para diversos materiais.

**Tabela 10.2** — Energia de contorno de grão de alguns materiais.

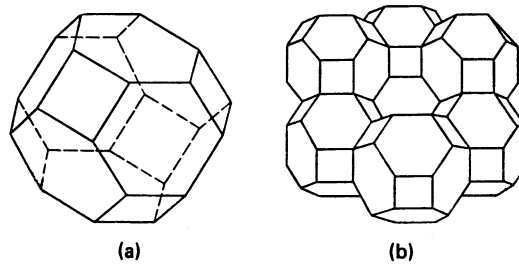
Material	Energia de contorno (mJ/m <sup>2</sup> )
Alumínio	600
Ouro	400
Cobre	530
Ferro (CCC)	800
Ferro(CFC)	790
Platina	780
Tungstênio	1070
Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1900

**Figura 10.2** — Modelo de contorno de grão contendo degraus (segundo H. Gleiter).

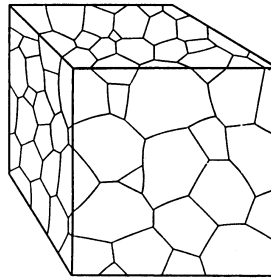
A energia dos contornos de grão está relacionada com a energia da superfície externa (vide exercício 16, no final deste capítulo). De um modo geral, a energia média de contorno de grão é cerca de 0,45 a 0,75 da energia de superfície de um material.

É importante destacar que um grão em um agregado policristalino é um poliedro que deve preencher todo o espaço (sem deixar vazios), satisfazer o equilíbrio de tensões superficiais e, é claro, satisfazer as relações entre o número de vértices, arestas e faces (teorema de Euler). O poliedro que mais se aproxima destas exigências é o ortotetracaidecaedro, apresentado na figura 10.3.

A figura 10.4 apresenta diferentes secções de um material policristalino monofásico, conforme observadas por microscopia ótica.



**Figura 10.3** — Forma provável dos grãos de um material policristalino:  
(a) ortotetracaidecaedro (24 vértices, 36 arestas e 14 faces);  
(b) arranjo tridimensional (sem vazios) destes poliedros.



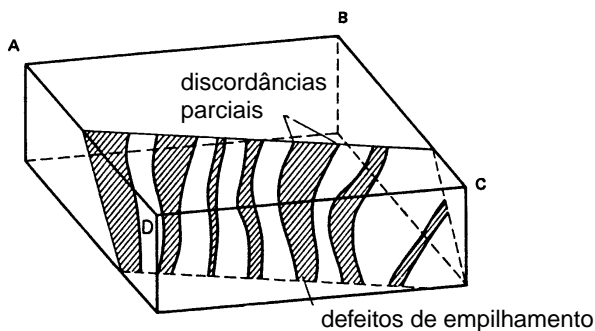
**Figura 10.4** — Microestrutura monofásica policristalina.

O número de faces, arestas e vértices dos grãos em um agregado policristalino pode ser determinado experimentalmente. Tomemos, por exemplo, um pedaço de alumínio puro com grãos grandes (isto pode ser obtido fazendo-se um tratamento térmico em altas temperaturas, quando ocorre crescimento de grão). Se o alumínio policristalino for colocado em contato com gálio líquido (ponto de fusão  $40^{\circ}\text{C}$ ), ocorre difusão preferencial dos átomos de gálio pelos contornos de grão do alumínio e a concentração de gálio nestas regiões é bastante aumentada. A presença de gálio nos contornos (*segregação*) diminui a força de coesão entre os grãos, tornando o material frágil (*fragilização por metal líquido*). Sob aplicação de pequenas tensões, os grãos se desagregam por fratura intergranular, como fossem os grãos de uma romã. Se os números de faces, arestas e vértices de vários grãos forem determinados, os valores médios serão muito próximos aos do ortotetracaidecaedro.

## Defeitos de empilhamento

Em capítulos anteriores, foi mencionado que uma determinada estrutura cristalina pode ser obtida por meio do empilhamento de planos arranjados em uma sequência regular. Estas sequências regulares podem ser localmente alteradas por deformação plástica e aglomerados de defeitos puntiformes criados por irradiação do material com partículas pesadas de alta energia ou por têmpera, dando origem a defeitos de empilhamento. Os defeitos de empilhamento são limitados por discordâncias parciais, conforme mostra esquematicamente a figura 10.5. Estas discordâncias parciais se repelem.

Quanto maior for a energia por unidade de área do defeito de empilhamento, mais próximas estarão as discordâncias parciais, de modo a minimizar a área defeituosa. A energia de defeito de empilhamento (EDE) pode ser determinada experimentalmente medindo-se a distância entre as discordâncias parciais com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além deste método, existem vários outros, a maioria envolvendo MET, utilizados na determinação da EDE. A EDE é um dos mais importantes parâmetros indicativos das propriedades dos materiais. Por exemplo, um material com energia de defeito de empilhamento baixa apresenta após deformação plástica maior densidade de discordâncias, distribuição mais uniforme de discordâncias e maior energia armazenada na deformação, do que um material com energia de defeito de empilhamento alta e deformado nas mesmas condições. Além disto, os materiais com baixa EDE geralmente apresentam maior taxa de encruamento, maior resistência à fluência e maior suscetibilidade à corrosão sob tensão que materiais com alta EDE. A tabela 10.3 apresenta energias de defeito de empilhamento de alguns materiais.



**Figura 10.5** — Discordâncias parciais delimitando defeitos de empilhamento.

**Tabela 10.3** — Energia de defeito de empilhamento (EDE) de alguns metais e ligas.

<b>Material</b>	<b>Estrutura</b>	<b>EDE (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
Tungstênio	CCC	1860
Molibdênio	CCC	1450
Tântalo	CCC	942
Nióbio	CCC	537
Níquel	CFC	220
Alumínio	CFC	163
Cobre	CFC	62
Ouro	CFC	50
Prata	CFC	22
AISI 304L	CFC	19
Latão (30% Zn)	CFC	12
Zinco	HC	140
Magnésio	HC	125
Cádmio	HC	175

A grande maioria das determinações de EDE foram realizadas na temperatura ambiente. As determinações de EDE acima da temperatura ambiente apresentam dificuldades experimentais. Os poucos resultados experimentais disponíveis sugerem que a EDE da maioria dos materiais aumenta com o aumento da temperatura.

## Células de discordâncias

A distribuição das discordâncias em um metal ou liga deformado plasticamente depende de vários fatores: estrutura cristalina, energia de defeito de empilhamento, temperatura e velocidade de deformação. Por exemplo, quando um metal com estrutura CFC e baixa EDE é deformado por métodos usuais (ensaio de tração, laminação ou forjamento), suas discordâncias têm baixa mobilidade devido ao fato das discordâncias parciais estarem muito afastadas entre si. Isto implica em dificuldade para ocorrência de fenômenos de escor-



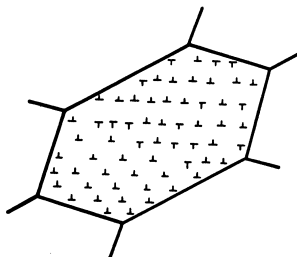
regamento com desvio (“cross-slip”) e escalada (“climb”) de discordâncias. Uma vez tendo baixa mobilidade, as discordâncias geradas na deformação tenderão a ter uma distribuição plana (homogênea) na microestrutura, conforme mostra esquematicamente a figura 10.6.

Por outro lado, metais e ligas com estrutura CCC, ou metais e ligas com estrutura CFC e alta EDE, deformados plasticamente por métodos habituais na temperatura ambiente, apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, facilitando a ocorrência de escorregamento com desvio e de escalada. Isto implica em discordâncias com alta mobilidade, que tendem a se localizar em planos cristalinos de baixos índices de Miller, assim como aniquilar-se com discordâncias vizinhas de sinal oposto. Devido a estes fatores, metais e ligas com alta EDE tendem a apresentar uma distribuição heterogênea de discordâncias, como mostra a figura 10.7. Na figura 10.7 é representado esquematicamente um grão com células de discordâncias ou células de deformação no seu interior. As discordâncias concentram-se preferencialmente nas paredes de célula e o interior das células permanece praticamente livre de discordâncias. A diferença de orientação entre células vizinhas é em geral muito pequena, menor que  $2^\circ$ .

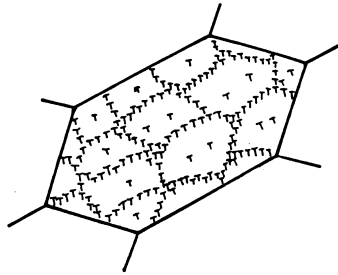
Aumentos na temperatura de deformação e/ou diminuição na velocidade de deformação favorecem a formação de estrutura celular.

## Contornos de subgrãos ou subcontornos

Um monocristal ou um grão em um agregado policristalino pode estar subdividido em regiões (*subgrãos*) que têm entre si pequenas diferenças de orientação, em geral menores que  $5^\circ$ . A fronteira que separa os dois subgrãos é denominada contorno de pequeno ângulo ou subcontorno. Em geral, os



**Figura 10.6** — Arranjo de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado (esquemático).



**Figura 10.7** — Arranjo celular de discordâncias em grão encruado (esquemático).

contornos de pequeno ângulo podem ser descritos por arranjos convenientes de discordâncias. Um tipo particular de subcontorno é o contorno inclinado puro, composto apenas de discordâncias em cunha (vide figura 10.8). A diferença de orientação é dada neste caso pelo ângulo  $\theta$ , em radianos, que pode ser calculado pela relação:

$$\theta = \frac{b}{D}$$

onde

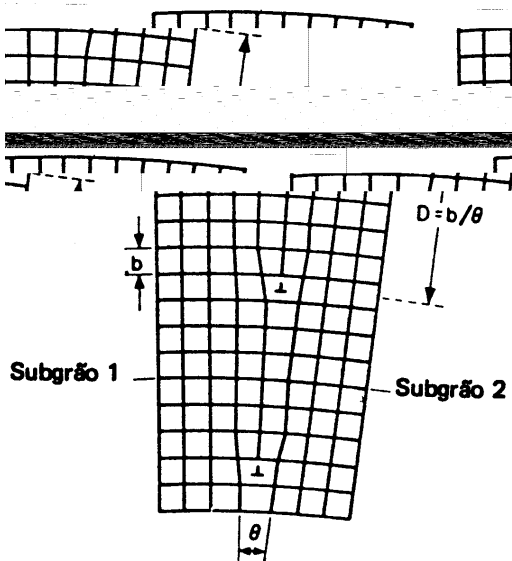
$b$  é o vetor de Burgers e

$D$  é o espaçamento médio entre discordâncias.

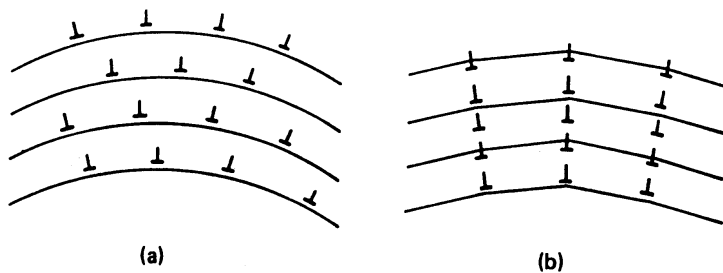
Note que as discordâncias neste tipo de arranjo minimizam a energia devida aos seus campos de tensão. Embora subcontornos do tipo inclinado puro realmente existam, a maioria dos subcontornos é mais geral e contém vários tipos de discordâncias.

Um mecanismo de formação destes subcontornos foi proposto pelo pesquisador inglês R. W. Cahn, em 1950. Segundo o modelo de Cahn, durante o aquecimento de um metal deformado plasticamente, as discordâncias são reagrupadas, havendo aniquilação de discordâncias de sinais opostos e rearranjo das restantes minimizando seus campos de tensão elástica (vide figura 10.9). Este mecanismo é denominado *poligonização*, devido ao facetamento da superfície externa do cristal. O conceito de poligonização pode ser ampliado de modo a descrever a formação de subgrãos em monocristais e policristais.

Durante o aquecimento de um metal deformado plasticamente e que apresenta subestrutura celular, ocorre o “aperfeiçoamento” das paredes de



**Figura 10.8** — Arranjo de discordâncias em cunha



**Figura 10.9** — Representação esquemática do mecanismo de poligonização: (a) distribuição ao acaso de discordâncias em um monocristal deformado por flexão; (b) rearranjo das discordâncias ativado termicamente originando os subcontornos (poligonização).

células (formadas por emaranhados de discordâncias) que se transformam em subcontornos de grão.

Os materiais com baixa EDE, que não apresentam subestrutura celular após a deformação a frio, também apresentam formação de subgrãos (poligonização) no posterior recozimento.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que mesmo monocristais bem recozidos podem apresentar subgrãos.

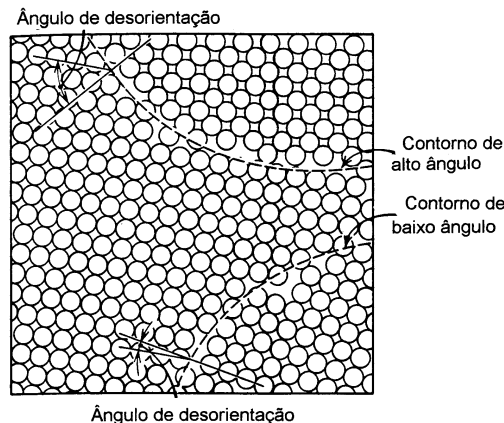
A diferenciação entre células de deformação e subgrãos é um tanto arbitrária. O principal critério para diferenciá-los é o grau de ativação térmica envolvido na sua formação, já que ambos são constituídos de arranjos de discordâncias e a diferença de orientação entre regiões vizinhas que eles separam é da mesma ordem de grandeza. Em geral, um subcontorno é mais aperfeiçoado que uma parede de célula, pois a subestrutura de subgrãos envolve uma considerável ativação térmica durante sua formação, o que permite o rearranjo das discordâncias.

A energia dos subcontornos depende fortemente da diferença de orientação, ao contrário da energia dos contornos de grão. Esta energia depende também da natureza do subcontorno, ou seja, do tipo e do arranjo de discordâncias do subcontorno. A figura 10.10 compara os arranjos atômicos nas vizinhanças de contornos de baixo e de alto ângulo.

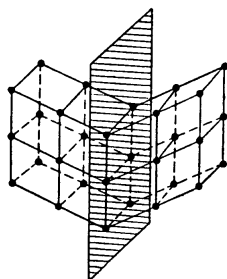
## Contornos de macla

Contornos de macla são imperfeições bidimensionais que separam duas regiões do cristal ou do grão que são imagens especulares uma da outra, conforme mostra a figura 10.11.

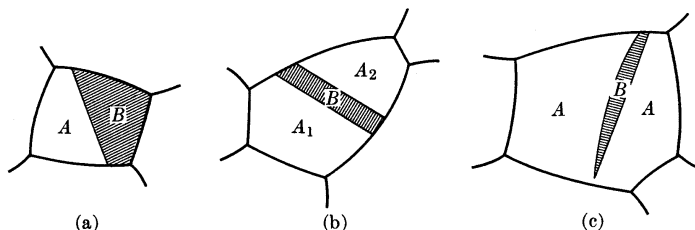
Este tipo de defeito pode ocorrer durante a solidificação, deformação plástica, recristalização ou durante o crescimento de grão. Normalmente,



**Figura 10.10** — Comparação entre contornos de baixo e de alto ângulo (segundo W.D. Callister, Jr.).



**Figura 10.11** — Arranjo dos átomos em torno de uma macla no reticulado cúbico simples.

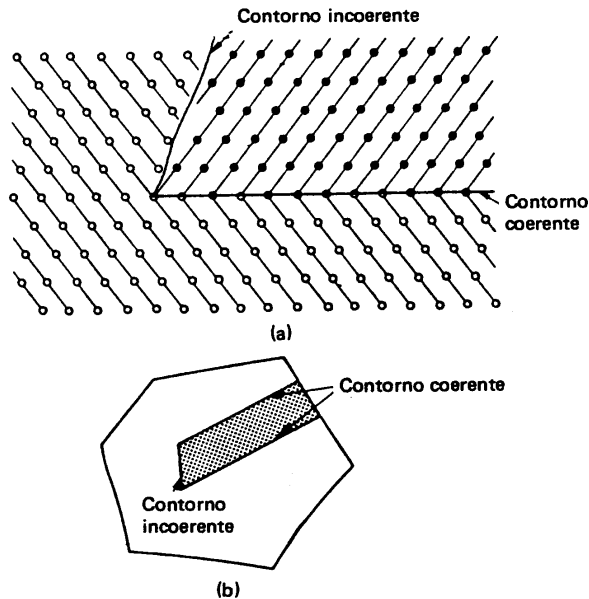


**Figura 10.12** — Grãos maclados: (a) e (b) maclas de recozimento em materiais com estrutura CFC; (c) macla de deformação em materiais com estrutura HC.

distinguem-se dois tipos de macla conforme a origem: macla de recozimento e macla de deformação. Embora os dois tipos mencionados sejam cristalograficamente idênticos na mesma estrutura, as maclas de recozimento, formadas em altas temperaturas, apresentam contornos retilíneos, enquanto as maclas de deformação, formadas durante a deformação a frio, apresentam contornos lenticulares (vide figura 10.12).

As maclas de recozimento ocorrem mais freqüentemente durante a recristalização e/ou durante o crescimento de grão. Elas são mais freqüentes em materiais com baixa energia de defeito de empilhamento. A energia do contorno coerente de macla é aproximadamente a metade da energia de defeito de empilhamento. Desta maneira, é esperado que materiais com baixa EDE apresentem alta frequência de maclas de recozimento. Por exemplo, as maclas de recozimento são raríssimas em alumínio, ferro-alfa, nióbio, molibdênio e tungstênio, mas são muito freqüentes em cobre, prata, ouro, latão e em aços inoxidáveis austeníticos. As maclas de recozimento são raras no estado bruto de fundição, mesmo em materiais de baixa EDE. Isto mostra que sua formação ocorre principalmente durante a recristalização e o cresci-

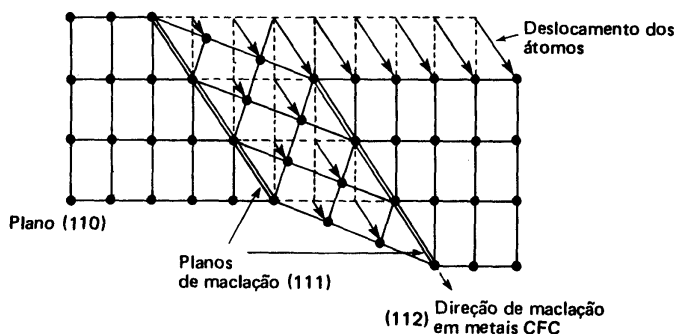
mento de grão, quando ocorre migração de contornos de alto ângulo. Frequentemente, as maclas de recozimento terminam no interior do grão. Neste caso, aparece um contorno incoerente de macla (vide figura 10.13). A energia por unidade de área destes contornos incoerentes de macla é comparável a energia dos contornos de grão.



**Figura 10.13** — Contornos coerentes e incoerentes de macla: (a) arranjo atômico; (b) aspecto observado em metalografia.

A maclação mecânica (maclas de deformação) é uma maneira alternativa de deformação plástica, conforme mostra a figura 10.14.

Como este modo de deformação plástica exige o movimento coordenado de muitos átomos, embora os deslocamentos sejam pequenos, ele ocorre principalmente em situações em que a deformação plástica por deslizamento de planos é muito difícil. A maclação mecânica ocorre, por exemplo, em metais HC, devido ao baixo número de sistemas de escorregamentos nesta estrutura. Em metais CCC, quando deformados abaixo a temperatura ambiente ou com altas velocidades de deformação, também ocorre maclação mecânica. Este mecanismo de deformação plástica não tem muita importância em metais e ligas com estrutura CFC.



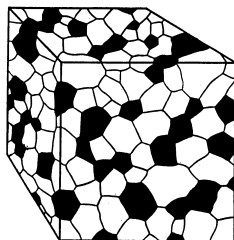
**Figura 10.14** — Maclação mecânica em metais CFC  
(segundo M.A. Meyers e K.K. Chawla).

A maclação mecânica não envolve difusão, exige o movimento coordenado de átomos e este movimento envolve pequenos deslocamentos. Estas características são comuns às transformações martensíticas ou “militares”.

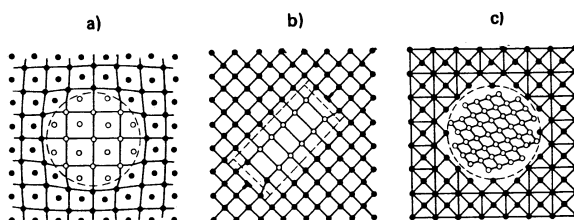
## Interfaces

A grande maioria dos materiais de engenharia apresenta na sua microestrutura mais de uma fase, isto é, eles são polifásicos. Frequentemente, as fases presentes na microestrutura de um material polifásico apresentam diferentes composições e estruturas, embora também ocorram casos em que a estrutura cristalina é a mesma mas a composição é diferente e vice-versa. A fronteira que separa as duas fases é denominada interface. A figura 10.15 apresenta uma microestrutura policristalina e bifásica vista em três dimensões.

Dependendo das relações de orientação entre as duas fases, as interfaces podem ser classificadas como coerentes, semicoerentes ou incoerentes. As interfaces coerentes são mais raras e só ocorrem quando as duas fases apresentam mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede quase idênticos. Além disto, uma das fases deve estar dispersa na outra (matriz) e ter dimensões muito pequenas, em geral, menores que  $0,1 \mu\text{m}$ . As interfaces semicoerentes são mais frequentes e podem ocorrer mesmo quando as duas fases tem diferentes estruturas cristalinas. Neste caso, o ajuste dos reticulados das duas fases pode ser facilitado pela presença de discordâncias na interface. As interfaces incoerentes são muito mais frequentes e representam o caso geral. Os três tipos de interface mencionados são apresentados na figura 10.16.



**Figura 10.15** — Microestrutura policristalina e bifásica vista em três dimensões.



**Figura 10.16** — Arranjo dos átomos ao redor das interfaces: (a) coerente; (b) semicoerente e (c) incoerente (segundo E. Hornbogen).

Quanto mais diferentes forem as duas fases entre si e principalmente quanto maior for o grau de desajuste entre as suas estruturas tanto maior será a energia da interface. A tabela 10.4 apresenta as energias de interface para alguns sistemas.

**Tabela 10.4** — Energias de interface de alguns sistemas.

Sistema	Tipo de interface	Desorientação (%)	Energia (mJ/m <sup>2</sup> )
Ni-Al	coerente	0,5	14
Cu-Co	coerente	1,8	18-21
Fe $\alpha$ /Fe $\gamma$	incoerente	—	560
Fe/Fe <sub>3</sub> C	incoerente	—	740
Ni/ThO <sub>2</sub>	incoerente	—	1500

Os valores da tabela 10.4 mostram que a energia por unidade de área de uma interface coerente é comparável com a energia de subcontornos e contornos coerentes de macla. Por outro lado, a energia das interfaces incoerentes é comparável com a energia dos contornos de grão.

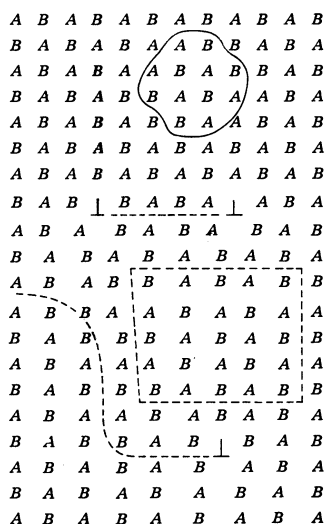


## Contornos de antifase

Conforme já foi mencionado em capítulo anterior, algumas fases apresentam reação do tipo ordem-desordem. Em geral, as regiões ordenadas tem o mesmo tipo de estrutura cristalina que a matriz. Vamos considerar o caso do latão  $\beta$ , com concentração equiatômica de cobre e zinco. Em altas temperaturas predomina a estrutura CCC, com os átomos de cobre e de zinco ocupando as posições do centro da célula e dos vértices indistintamente e sem preferência. Diz-se nesta situação que a fase é desordenada. Em temperaturas mais baixas, os átomos de cobre têm preferência pelas posições do centro da célula enquanto os átomos de zinco ocupam as posições do vértice do cubo. Diz-se nesta situação que a fase é ordenada.

Uma liga ou uma fase que sofre ordenação apresenta regiões em que o tipo de ordem difere. A fronteira entre estas regiões é denominada contorno de antifase. A figura 10.17 apresenta este tipo de defeito bidimensional.

A passagem de uma discordância por uma fase ordenada pode criar um contorno de antifase. Por esta razão, as discordâncias atravessam as fases ordenadas aos pares. Enquanto a discordância “à frente” desordena, a discordância “de trás” reconstitui a ordem. Este par de discordâncias é denominado *superdiscordância*.

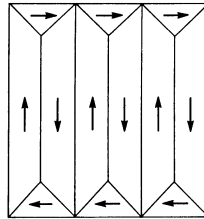


**Figura 10.17** — Estrutura ordenada bidimensional apresentando contornos de antifase (segundo M.A. Meyers e K.K. Chawla).

## Fronteiras de domínio

Em muitas fases ocorre o alinhamento dos spins eletrônicos dando origem a domínios magnéticos. As fronteiras que separam estes domínios são denominadas fronteiras de domínio ou fronteiras de Weiss, em homenagem ao físico francês P. Weiss, que sugeriu pela primeira vez a existência de domínios magnéticos, em 1907. A figura 10.18 apresenta uma representação esquemática de domínios magnéticos em um cristal de metal ferromagnético. As direções de magnetização são representadas na figura 10.18 por flechas.

Existem nos materiais magnéticos outros tipos de domínio e de fronteiras de domínio que não foram abordados neste texto, mas podem ser encontrados em livros especializados sobre magnetismo e materiais magnéticos.



**Figura 10.18** — Ilustração de fronteiras de domínio (esquemático).

## Exercícios

1. Por que a superfície externa de um cristal é um defeito?
2. O que é um contorno de baixo ângulo (também conhecido como subcontorno ou contorno de subgrão)?
3. Os contornos de grão são também chamados de contornos de alto ângulo. Podem eles serem descritos em termos de arranjos de discordâncias? Justifique.
4. Um grão pode ser descrito como sendo um poliedro. Que fatores determinam o tipo de poliedro?
5. Quais as principais diferenças entre um contorno de grão e um subcontorno?
6. Contornos inclinados de pequenos ângulo têm normalmente ângulo de desorientação menor que  $5^\circ$  e são constituídos apenas por discordâncias em cunha. Calcule o espaçamento entre as discordâncias de um contorno inclina-

do puro com diferença de orientação (ou ângulo de desorientação) de  $2^\circ$  em um cristal de cobre. Quais os índices de Miller do plano do contorno? Considere que as discordâncias do subcontorno são unitárias do tipo  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$  e que o parâmetro de rede do cobre é  $3,615 \text{ \AA}$ .

7. Relacione a energia de defeito de empilhamento com a distância entre as discordâncias parciais em um cristal com estrutura CFC.

8. Discuta a formação de defeitos de empilhamento nos metais e soluções sólidas com estrutura CFC.

9. Quais as principais diferenças e semelhanças entre maclas de recozimento e maclas de deformação?

10. Dois corpos de prova metalográficos, um de prata e outro de alumínio puros e policristalinos, ambos no estado recozido, foram misturados após embutimento, polimento e ataque. Como você poderia diferenciá-los?

11. Por que as maclas de recozimento são freqüentes nos aços inoxidáveis austeníticos e muito raras nos aços inoxidáveis ferríticos?

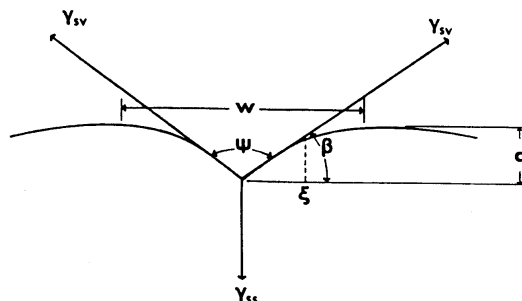
12. Em que situações a deformação plástica por maclação é favorecida?

13. Quais as principais diferenças entre um contorno de grão e uma interface?

14. Na sua opinião, a energia por unidade de área de um contorno de antifase é mais próxima da energia de um contorno coerente de macla ou de um contorno de grão?

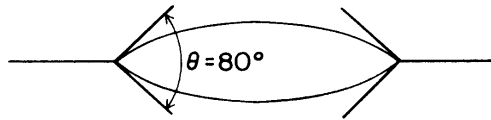
15. Coloque em ordem crescente de energia os seguintes defeitos planares do cobre: contorno de grão, superfície externa, contorno de subgrão, defeito de empilhamento e contorno coerente de macla.

16. Quando um contorno de grão de um policristal intercepta a superfície externa e o material é exposto à temperaturas maiores que metade da sua temperatura de fusão em graus Kelvin, forma-se uma fenda térmica (“thermal groove”) ao longo da linha de intersecção, conforme a figura abaixo.



A razão da formação da fenda é a redução da energia livre total do sistema. Calcule a razão entre a energia de superfície e a energia do contorno de grão em função do ângulo da fenda ( $\Psi$ ).

17. O esquema da figura abaixo mostra uma partícula de inclusão não metálica no contorno de grão de um aço baixo carbono. A energia de contorno de grão deste aço é  $780 \text{ mJ/m}^2$ . Estime a energia da interface entre a inclusão e a matriz. Esta inclusão é coerente ou incoerente?



## Bibliografia consultada

- MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica, capítulo 7: Defeitos planares*, Editora Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 1982.
- W. T. READ, Jr.; *Dislocations in crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- D. HULL & D. J. BACON; *Introduction to dislocations*, Third edition, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- R. E. REED-HILL; *Physical metallurgy principles*, Second edition, D. Van Nostrand Company, New York, 1973.
- ANGELO FERNANDO PADILHA & FRANCISCO AMBROZIO FILHO; *Técnicas de análise microestrutural*, Editora Hemus, São Paulo, 1985.
- ANGELO FERNANDO PADILHA & FULVIO SICILIANO, Jr.; *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*, segunda edição, ABM, São Paulo, 1996.

## Sólidos Amorfos

Numerosos materiais de engenharia não apresentam estrutura cristalina, ou seja, são amorfos. Podem ser encontrados exemplos de sólidos amorfos nos três grupos de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos), embora os três grupos apresentem diferentes propensões ao “estado cristalino”. Em princípio, existem duas possibilidades para se obter um sólido no “estado amorfo”. A primeira delas é também a mais utilizada de se obter um sólido amorfo é evitar a sua cristalização durante a solidificação. A outra possibilidade é destruir, geralmente por meios mecânicos, a cristalinidade do material tornando-o amorfo.

### Evitando a cristalização

No capítulo IV (vide figura 4.1) foi mostrado que do ponto de vista estrutural não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido. Este comportamento sugere que a passagem do estado líquido para o estado sólido não apresenta descontinuidade. Em contraposição a este comportamento, durante a cristalização ocorrem profundas modificações na distribuição e organização dos átomos.

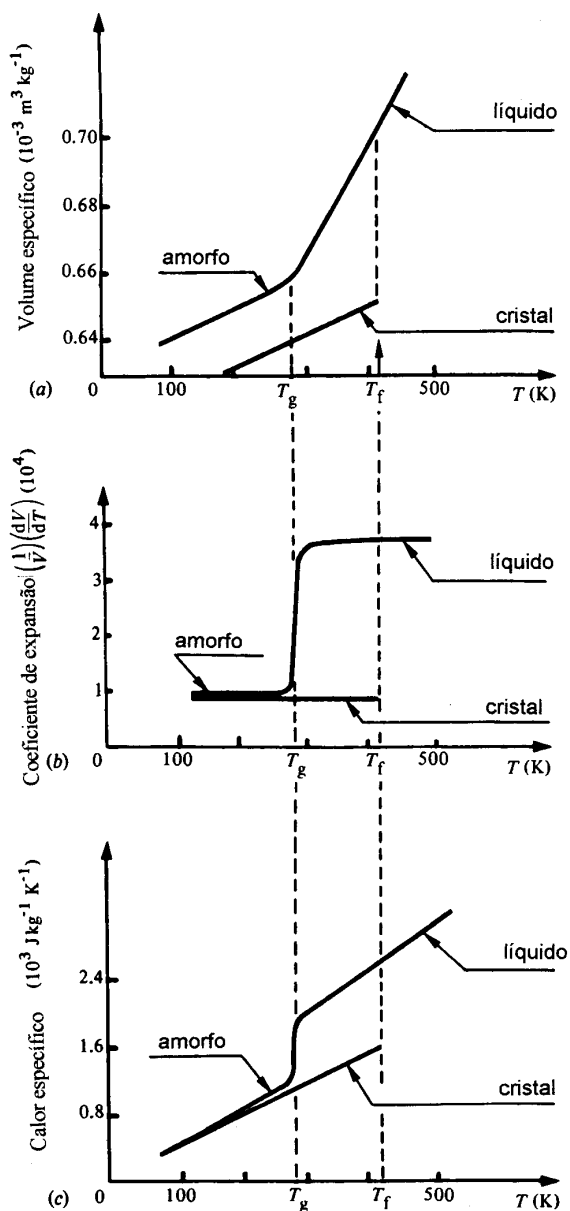
Em muitas substâncias é possível evitar a cristalização, por exemplo, por meio de resfriamento rápido a partir do líquido. Um exemplo típico de substância que pode ser obtida tanto no estado cristalino como no estado amorfo é a glicose. A figura 11.1 apresenta os comportamentos da glicose cristalina e amorfa em função da temperatura. Na figura 11.1 (a) é apresentada a variação do volume específico em função da temperatura. O ponto de fusão da glicose é 415 K e quando ocorre a cristalização observa-se uma contração de aproximadamente 7% . Por outro lado, a variação do volume específico com a temperatura é relativamente uniforme, no caso de formação

de um sólido amorfo. No entanto, no caso de formação de um sólido amorfo ocorre uma mudança de inclinação na curva de volume específico versus temperatura. Em outras palavras, a curva não apresenta descontinuidade mas a taxa de variação do volume específico com a temperatura não é uniforme. A temperatura em que ocorre a mudança de inclinação é denominada *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$  ou  $T_V$ ). Em termos estruturais, pode-se afirmar que acima da temperatura de transição vítrea ocorrem rearranjos das moléculas enquanto abaixo dela isto não é mais possível e a contração remanescente é causada pela redução das vibrações térmicas com a diminuição da temperatura. Na figura 11.1 (b) é apresentada a variação do coeficiente de expansão com a temperatura. Observa-se neste caso a ocorrência de uma variação brusca no coeficiente de expansão térmica do sólido amorfo na temperatura de transição vítrea. O mesmo tipo de comportamento é observado na curva de variação do calor específico em função da temperatura; figura 11.1 (c).

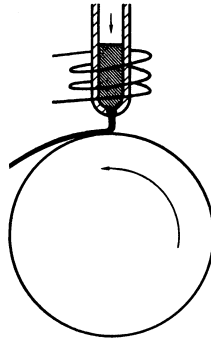
A temperatura de transição vítrea não é uma grandeza termodinâmica, como as temperaturas de fusão e de ebulição. Quanto mais lento for o resfriamento mais baixa será a temperatura de transição vítrea. Em outras palavras, a temperatura de transição vítrea é uma característica importante de um sólido amorfo ou de uma fase amorfa dentro de um material parcialmente cristalino, mas não é uma constante e varia numa faixa.

A solidificação ultra-rápida a partir do líquido é talvez a maneira mais utilizada para obter sólidos amorfos. Um aparato muito utilizado é mostrado esquematicamente na figura 11.2. Um material metálico é fundido por indução dentro de um tubo de quartzo ou de alumina. O tubo tem um furo na sua extremidade inferior. O metal líquido é pressionado através do furo por um gás inerte (normalmente, argônio). Um filete de metal incide sobre uma roda polida de cobre refrigerada e em movimento. O filete de metal líquido solidifica-se ultra-rapidamente formando uma fita com algumas dezenas de micrometros de espessura. A roda de cobre pode estar encerrada em uma câmara contendo gás inerte (normalmente, hélio). Este aparato é muito conhecido pela sua designação em inglês (“melt-spinning”) e com ele pode se obter velocidades de resfriamento na faixa de  $10^5$  a  $10^7$  K/s. Este método é muito utilizado para obtenção de materiais metálicos amorfos.

Existem outras maneiras de evitar a cristalização e obter sólidos amorfos. Uma delas é partir da fase vapor ao invés do líquido. O vapor, por sua vez, pode ser obtido pelo aquecimento de um sólido cristalino ou de um líquido ou até bombardeando a superfície de um sólido com íons (“cathode sputtering”). O vapor é então resfriado ultra-rapidamente pelo contato com uma superfície fria. A temperatura baixa reduz a mobilidade atômica e difi-



**Figura 11.1** — Variação de propriedades da glicose com a temperatura tanto no caso de ocorrência de cristalização como no caso de formação de fase amorfa: (a) volume específico; (b) coeficiente de expansão térmica; (c) calor específico (segundo A. Guinier).



**Figura 11.2** — Aparato para obtenção de fitas amorfas por solidificação ultra-rápida (“melt-spinning”). Vide descrição no texto.

culta a cristalização. Desta maneira é possível obter filmes finos amorfos, com espessura menor que  $1\ \mu\text{m}$ .

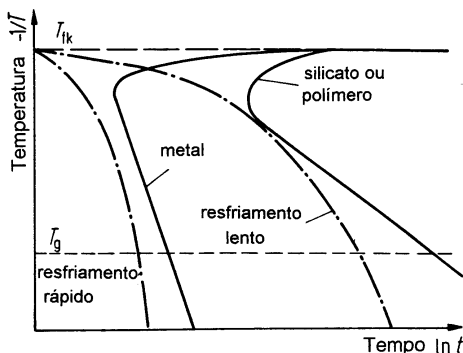
Além do método mencionado acima, existe ainda a possibilidade de se obter um sólido amorfo pela precipitação resultante da reação entre dois líquidos. Um exemplo típico deste método é a redução de um sal de níquel por hipofosfito de sódio. Como resultado obtêm-se sobre uma peça ou objeto imerso na solução uma camada fina de um precipitado duro e brilhante. Este precipitado é uma liga amorfa de níquel e fósforo. Este processo é utilizado industrialmente e apresenta vantagens com relação à niquelação eletroquímica.

A cinética de cristalização é geralmente representada em um diagrama tempo-temperatura-transformação, denominado diagrama TTT. As curvas de início de cristalização tem a forma de um C. Esta forma é característica das transformações que ocorrem por nucleação e crescimento. A figura 11.3 apresenta curvas esquemáticas de início de cristalização para um material metálico e para um silicato ou polímero.

## Destruindo a estrutura cristalina

Em 1881, o pesquisador alemão S. Kalisher, trabalhando com chapas de zinco, sugeriu que a deformação plástica “destruía a cristalinidade” do zinco, mas o recozimento posterior a restaurava. Nascia aí o termo técnico *recristalização*. Mais tarde, foi demonstrado experimentalmente que a deformação plástica dos materiais cristalinos por processos convencionais (laminação,





**Figura 11.3** — Diagrama TTT esquemático de cristalização de diferentes materiais (segundo E. Hornbogen).

forjamento, extrusão e trefilação), embora introduza muitos defeitos cristalinos, não é suficiente para destruir a cristalinidade dos materiais.

Por outro lado, existem processos especiais de deformação que podem destruir a cristalinidade de numerosos materiais. Por exemplo, a moagem por tempo longo em moinhos de alta energia (“attritor”) pode destruir a cristalinidade de um material. Uma outra possibilidade é irradiação com altas doses de íons pesados e de alta energia.

## Materiais metálicos amorfos

Os átomos metálicos comportam-se como fossem esferas rígidas. Os metais puros têm grande propensão à cristalização e cristalizam-se com estruturas relativamente simples. Por esta razão, a grande maioria dos metais não pode ser obtida como sólidos amorfos. Uma exceção é o molibdênio, que quando solidificado a partir do vapor em uma superfície refrigerada com hélio líquido (abaixo de 5 K) produz um filme fino amorfo. Uma reação química especial pode produzir um pó muito fino de ferro amorfo. Nos dois casos, a tendência a cristalização é muito grande e ocorre rapidamente se os metais amorfos forem aquecidos. Por outro lado, a solidificação ultra-rápida de numerosos sistemas metálicos produz sólidos amorfos, também denominados *vidros metálicos*. A maioria dos vidros metálicos contém átomos não metálicos como silício, boro ou carbono. Estes átomos, menores que os metá-

licos, estabilizam os buracos atômicos da estrutura amorfa ou vítrea. Exemplos típicos de vidros metálicos deste tipo são: Au-Si; Pd-Si; Fe-B; Fe-B-C; Fe-Ni-P-B; Ni-B-Si. Por outro lado, é possível obter vidros metálicos em sistemas contendo apenas átomos metálicos. Exemplos típicos de vidros metálicos deste tipo são: Zr-Cu; Zr-Ni; Nb-Ni e Ta-Ni.

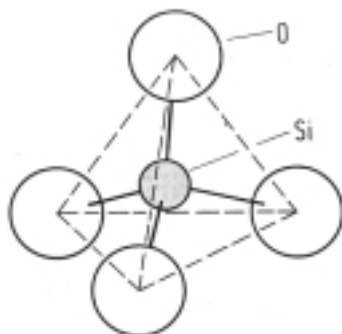
A grande maioria dos sistemas metálicos não apresenta fase amorfa, mesmo quando solidificada ultra-rapidamente. Nestes casos, os metais puros e ligas apresentam grãos com dimensões de poucos micrometros (*materiais microcristalinos*). Além disto, estes materiais microcristalinos apresentam pouca ou nenhuma segregação e maior solubilidade que os valores de equilíbrio, previstos nos respectivos diagramas de fases.

Os vidros metálicos apresentam algumas propriedades e características interessantes. Uma delas é a isotropia de propriedades, devida à ausência de estrutura cristalina. A ausência de simetria cristalina também faz dos vidros metálicos excelentes materiais magnéticos moles. Eles apresentam alta resistividade elétrica e baixas perdas acústicas. A densidade de um vidro metálico é cerca de 2% menor que a da liga correspondente no estado cristalino. Os módulos de elasticidade e de cisalhamento também são menores no estado amorfo. Por outro lado, suas resistência mecânica e tenacidade são em geral excelentes. Sua homogeneidade química confere a eles melhor resistência à corrosão que as ligas cristalinas tradicionais. Apesar de apresentarem propriedades e características tão interessantes, os vidros metálicos ainda não encontraram muitas aplicações. A principal limitação é a forma em que eles são obtidos: pós, filmes finos e fitas finas. Além disto, eles apresentam uma enorme tendência à cristalização, o que pode ocorrer durante o aquecimento.

## **Materiais cerâmicos amorfos**

Os materiais cerâmicos iônicos do tipo composto estequiométrico, como o NaCl, à exemplo dos metais puros, têm uma enorme propensão à cristalização. A cristalização é neste caso uma maneira eficiente do sólido manter a neutralidade elétrica e estes materiais praticamente inexistem na forma amorfa.

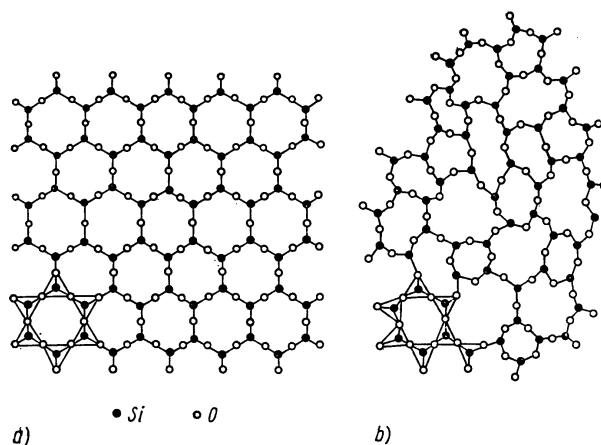
Os materiais cerâmicos com forte caráter covalente têm maior propensão à formação de fase amorfa do que os iônicos. Este é, por exemplo, o caso da sílica. A sílica cristalina consiste de tetraedros, onde predominam fortes ligações covalentes (vide figura 11.4).



**Figura 11.4** — Estrutura tetraédrica do quartzo.

A sílica fundida é obtida aquecendo-se o quartzo acima de  $1700^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura, o coeficiente de viscosidade da sílica é cerca de  $10^8$  vezes maior que o da água líquida. Isto se deve às fortes ligações covalentes. No estado líquido, algumas ligações são quebradas e outras distorcidas, mas o líquido preserva alguma rigidez. Durante o resfriamento à partir do estado líquido, os embriões de fase cristalina têm dificuldades de crescer e a cristalização pode ser evitada obtendo-se um sólido amorfo. A fase amorfa da sílica pode ser obtida com velocidades de resfriamento relativamente baixas.

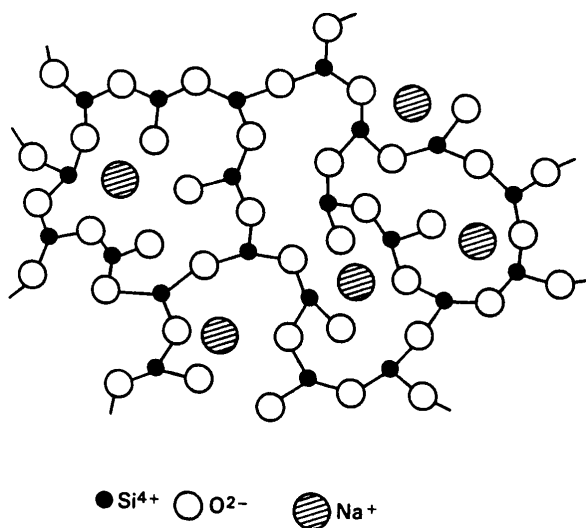
A figura 11.5 mostra uma representação bidimensional da sílica cristalina e da sílica amorfa.



**Figura 11.5** — Representação bidimensional da sílica:  
a) cristalina e b) amorfa.

Uma maneira muito eficiente de diminuir o ponto de fusão da sílica e também diminuir a viscosidade do líquido é a adição de óxidos de sódio, cálcio e chumbo. Por exemplo, a adição de cerca de 25% em moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ , diminui o ponto de fusão da mistura para temperaturas abaixo de  $900^\circ\text{C}$ . Além disto, os cátions  $\text{Na}^+$  dificultam a cristalização e facilitam a formação de fase vítrea, conforme ilustra a figura 11.6.

Os compostos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  apresentam alta energia de ligação (80 kcal/mol) e são denominados *formadores de rede*. Os óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  apresentam baixa energia de ligação (< 40 kcal/mol) e são denominados modificadores de rede. A tabela 11.1 apresenta a composição, propriedades e usos de alguns vidros mais comuns.



**Figura 11.6** — Ação do cátion  $\text{Na}^+$  na formação de fase vítrea da sílica.

**Tabela 11.1** — Composição, propriedades e usos de alguns vidros (segundo R.A.Higgins).

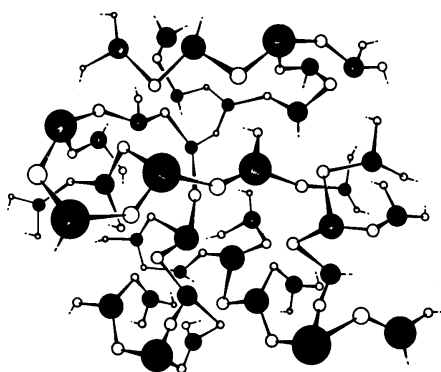
Tipo de vidro	Composição aprox. (%)	Propriedades e utilizações
Vidro de carbonato de sódio	72 SiO <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> O 9 CaO 4 MgO	Janelas, vidro para espelhos, garrafas e outros recipientes.
Vidros de chumbo	60 SiO <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O 25 PbO	Têm uma elevada resistência elétrica — usado para lâmpadas, válvulas etc.
	40 SiO <sub>2</sub> 7,5Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O 47,5PbO 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alto índice refrativo e poder de dispersão — utilizado para lentes e outros produtos óticos. Também para baixelas de vidro “cristal”.
Vidros de boro-silicato	70 SiO <sub>2</sub> 7 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Baixa expansão e boa resistência a agentes químicos — utilizado para louça resistente ao calor (“Pyrex”) e aparatos de laboratório. Pode ser fundido com um certo número de metais.
Vidros de alumínio-silicato	35 SiO <sub>2</sub> 30 CaO 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 MgO	Têm uma faixa alta de amolecimento com $T_V$ da ordem de 800°C.

Na produção de vidros, as matérias primas, tais como areia especial, sulfato, calcáreo, dolomita, barrilha, feldspato e hematita são misturadas e levadas ao forno de fusão por correias transportadoras. Um forno de fusão de vidros tem várias zona de aquecimento, na faixa de 1500 a 1200°C. Na produção de vidros planos, a temperatura de saída do material do forno está entre 1100 e 1000°C. Uma camada fluida de vidro flutua (“floating”) sobre estanho líquido. A temperatura de saída da zona de “floating” situa-se por volta de 600°C. Os vidros planos tem temperatura de transição vítrea entre 540 e 520°C.

## Materiais orgânicos amorfos

Os materiais orgânicos são freqüentemente constituídos de enormes cadeias ou macromoléculas. As ligações químicas no interior da cadeia são geralmente ligações covalentes muito fortes. As ligações intercadeias são em geral ligações secundárias fracas. Além disto, deve-se mencionar que as ligações covalentes são direcionais. Pelas razões mencionadas, pode-se esperar que os materiais orgânicos tenham enorme dificuldade de cristalização. Em alguns casos, as macromoléculas têm um arranjo tridimensional e totalmente amorfo, conforme ilustra a figura 11.7. Este é o caso dos polímeros termorígidos. Os polímeros termoplásticos também podem ser obtidos completamente amorfos, mas apresentam maior propensão à cristalização. Eles serão discutidos no próximo capítulo (sólidos parcialmente cristalinos).

A temperatura de fusão de um polímero termoplástico como o polietileno situa-se entre 140 e 100°C, dependendo do grau de cristalinidade e sua temperatura de transição vítrea situa-se entre -90 e -110°C. No caso do politetraflúoretileno (PTFE) a temperatura de fusão situa-se por volta de 327°C e a temperatura de transição vítrea situa-se por volta de -90°C. Alguns termoplásticos amorfos, tais como o poliestireno (74 a 105°C) e o PMMA (85 a 105°C) apresentam temperaturas de transição vítrea mais altas.



**Figura 11.7** — Arranjo tridimensional da baquelite. Os círculos escuros representam o  $C_6H_4OH$  e os círculos claros representam o  $CH_2$ .

## Exercícios

1. A ocorrência de sólidos amorfos na natureza é muito freqüente ou pouco freqüente? Dê exemplos.
2. Você espera que um vidro metálico seja transparente à luz? Justifique sua resposta.
3. Quais as principais diferenças entre o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$  ou  $T_v$ )?
4. Os difratogramas de sólidos amorfos em geral apresentam alguns picos muito largos, sendo que um deles é muito mais intenso que os outros. Justifique fisicamente a presença deste pico mais intenso nos sólidos amorfos.
5. Suponha que você dispõe de um difratômetro de raios x que permite a obtenção de difratogramas em várias temperaturas. Existem diferenças significativas entre os difratogramas de um sólido amorfo obtidos um pouco acima de  $T_g$  e um pouco abaixo da referida temperatura ?
6. De um modo geral, os metais puros têm maior propensão à cristalização que as ligas metálicas. Justifique.
7. De um modo geral, os polímeros termoplásticos têm maior propensão à cristalização que os polímeros termorígidos ou termofixos. Justifique.
8. Deseja-se produzir uma corrida de 120 Kg de vidro de sílica, cal e soda com a seguinte composição em peso: 80% de  $\text{SiO}_2$ , 15% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 5% de  $\text{CaO}$ . A soda e a cal são adicionadas ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) na forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente. Durante o aquecimento estas matérias primas se decompõem liberando  $\text{CO}_2$ . Calcule as massas das matérias primas necessárias. Suponha conhecidas as massas atômicas dos elementos envolvidos.
9. Discuta os efeitos do  $\text{Na}_2\text{O}$  no ponto de fusão, na viscosidade e na estrutura da sílica.
10. Um vidro quando aquecido tende a se cristalizar. Este processo de cristalização é chamado de *devitrificação*. Por exemplo, um vidro de janela se aquecido acima de  $500^\circ\text{C}$  sofre devitrificação. A devitrificação de um vidro é desejável ou indesejável?
11. As fibras de vidro têm resistência mecânica muito maior que os vidros comuns e por esta razão elas são freqüentemente utilizadas como reforço na obtenção de materiais compósitos de matriz polimérica. Considere uma fibra de vidro com a mesma composição química que uma placa de vidro de janela. Justifique a enorme diferença de resistência mecânica entre a fibra e a placa.

12. O que é vidro temperado?
13. Apresente três maneiras de aumento de resistência mecânica dos vidros inorgânicos tradicionais.
14. Por que geralmente os vidros de sílica, cal e soda são frágeis e os vidros metálicos são tenazes?
15. Os vidros metálicos são relativamente pouco utilizados em engenharia. Justifique.
16. A densidade dos vidros metálicos é cerca de (apenas) 2% menor do que a das ligas cristalinas correspondentes, enquanto a variação de densidade dos vidros não metálicos é da ordem de 10%. Justifique a diferença.
17. Considere uma liga metálica que pode ser obtida tanto no estado cristalino como no amorfo. Compare as propriedades mecânicas, elétricas e químicas dos dois materiais.

## **Bibliografia consultada**

- ANDRÉ GUINIER; *The structure of matter*, Edward Arnold, London, 1984.
- VERNON B. JOHN; *Engineering Materials*, Macmillan, London, 1990.
- ARTHUR E. WOODWARD; *Understanding polymer morphology*, Hanser, Munich, 1995.
- RAYMOND A. HIGGINS; *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*, DIFEL, São Paulo, 1982.
- ERHARD HORNBÖGEN; *Werkstoffe*, Fünfte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1991.



## Sólidos Parcialmente Cristalinos

A microestrutura de um material parcialmente cristalino consiste em uma mistura de fases cristalinas e regiões amorfas. Esta mistura de fases cristalinas e amorfa representa, em praticamente todos os casos conhecidos, um equilíbrio metaestável. Os materiais parcialmente cristalinos também são relativamente freqüentes e ocorrem nos três grupos de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos).

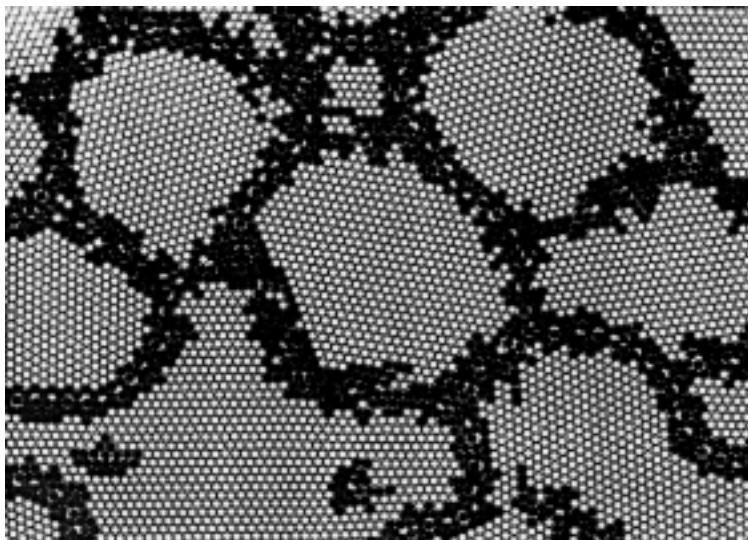
É importante chamar a atenção do leitor para o fato de que materiais parcialmente cristalinos não devem ser confundidos com materiais quase-cristalinos, discutidos no capítulo IV.

### Materiais metálicos parcialmente cristalinos

Conforme já foi mencionado várias vezes neste texto, os materiais metálicos têm enorme propensão à cristalização e são disponíveis predominantemente como sólidos cristalinos, ou melhor, policristalinos. Por outro lado, alguns materiais metálicos podem ser obtidos no estado completamente amorfo, conforme discutido no capítulo anterior. Estes materiais amorfos, quando aquecidos, iniciam o processo de cristalização. Em um estado intermediário deste processo pode-se obter uma mistura de fases cristalinas e amorfas.

Uma classe especial de materiais parcialmente cristalinos é formada pelos *nanocristais*. De uma maneira simplificada, os materiais nanocristalinos são policristais com grãos muito pequenos, com dimensões de nanômetros, conforme ilustra a figura 12.1.

Nesta classe de materiais, a quantidade de material nas vizinhanças dos contornos de grão pode atingir valores muito altos, da ordem de dezenas de por cento. Em materiais com tamanho de grão “normal”, digamos, com diâ-



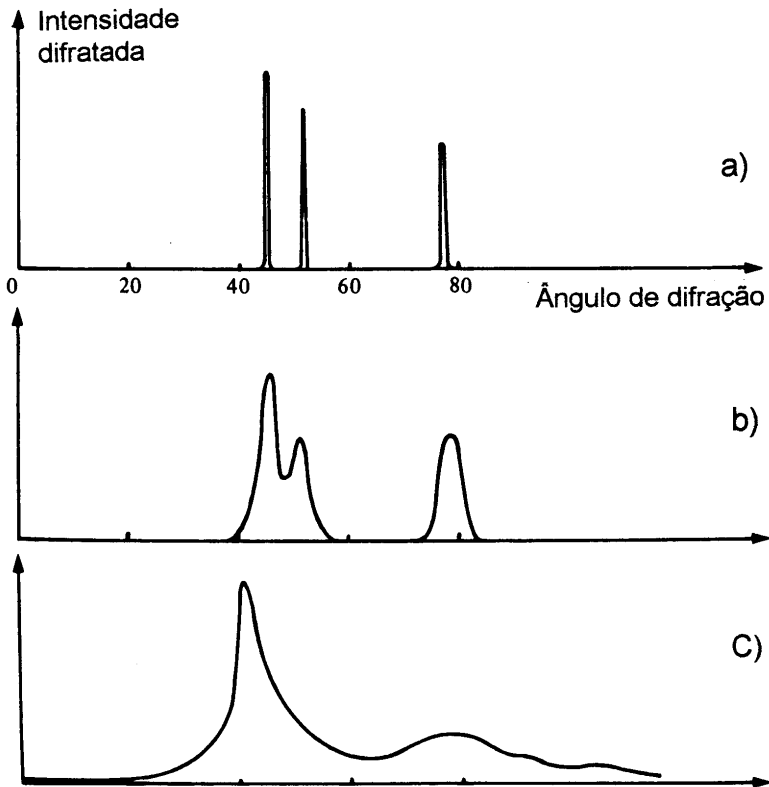
**Figura 12.1** — Modelo bidimensional para um material nanocristalino (segundo H. Gleiter).

metro médio da ordem de dezenas de micrometros, a quantidade de átomos “pertencentes” aos contornos de grão é menor que 0,0001%. Conforme foi mencionado no capítulo X, as regiões do contorno de grão podem ser consideradas amorfas e por conseqüência os materiais nanocristalinos podem ser considerados como materiais parcialmente cristalinos.

Os materiais nanocristalinos podem ser obtidos por meio de diversas técnicas, destacando-se entre elas a condensação sob atmosfera inerte, mecanossíntese (“mechanical alloying”) e cristalização de ligas obtidas por solidificação ultra-rápida.

Os nanocristais apresentam propriedades bastante diferentes dos seus correspondentes cristalinos e amorfos. A presença de uma grande quantidade de contornos de grão facilita a movimentação atômica (difusão) no seu interior. Estas altas difusividades facilitam a deformação plástica e possibilitam, por exemplo, a obtenção de materiais cerâmicos com excelentes ductilidade e tenacidade. Os materiais nanocristalinos são também muito reativos.

A figura 12.2 compara os difratogramas de raios x de uma mesma substância em três condições: policristalina, nanocristalina e amorfa.



**Figura 12.2** — Difractogramas esquemáticos de uma mesma substância em diversas condições: a) cristais com cerca de 1  $\mu\text{m}$ ; b) cristais com cerca de 5 nm e c) sólido amorfo (segundo A. Guinier).

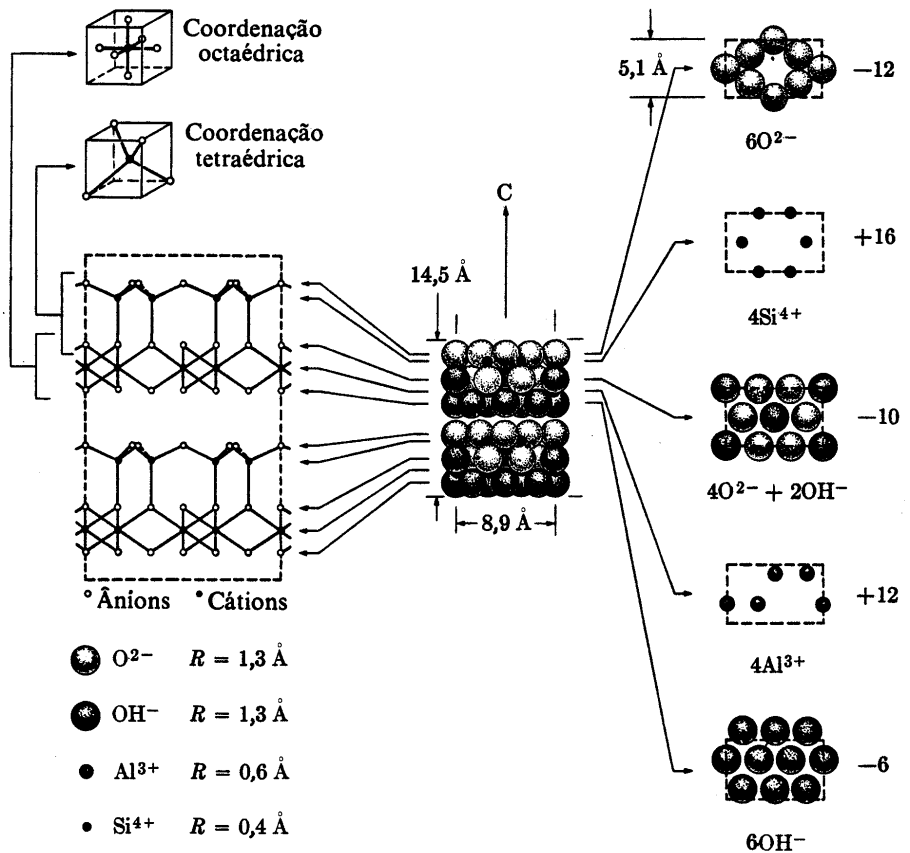
## Materiais cerâmicos parcialmente cristalinos

Os materiais cerâmicos avançados, tais como óxidos, carbonetos e nitretos, são em geral totalmente cristalinos. Eles são fabricados a partir de matérias primas sintéticas e puras. A presença de fase vítrea nesta classe de materiais, que às vezes ocorre nos contornos de grão, é indesejável, pois compromete suas propriedades.

Os materiais cerâmicos tradicionais utilizados na fabricação de louças, azulejos, sanitários, pisos e revestimentos refratários, são obtidos na natureza, não têm composição definida e são muito impuros. A tabela 12.1 apresenta alguns argilo-minerais mais comuns.

**Tabela 12.1** — Argilo-minerais mais comuns utilizados em cerâmica tradicional (fórmulas ideais).

caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
haloisita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
pirofilita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2$
montmorilonita	$(\text{Al}_{1,67}\text{Na}_{0,33} \text{ ou } \text{Mg}_{0,33})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$
mica	$\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
ilita	$\text{Al}_{2-X}\text{Mg}_X \text{ K}_{1-X-Y}(\text{Si}_{1,5-Y}\text{Al}_{0,5+Y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$



**Figura 12.3** — Estrutura cristalina da caulinita (segundo L. H. Van Vlack).

Grande parte dos argilo-minerais da tabela 12.1 formam uma estrutura cristalina em camadas, como é o caso da caulinita (vide figura 12.3).

Estes argilo-minerais quando misturados com a água adquirem plasticidade, que possibilita sua conformação. A água funciona como lubrificante entre as camadas que são mantidas unidas por forças eletrostáticas.

Após a secagem, os objetos conformados são queimados, isto é, sinterizados. Durante a sinterização ocorre a formação de fases vítreas, que mantêm unidas as partículas e facilita a sinterização. Por esta razão, a temperatura de queima de uma cerâmica tradicional é em geral muito mais baixa que a temperatura de queima de uma cerâmica avançada.

A microestrutura das cerâmicas tradicionais é constituída de fases cristalinas, fases vítreas e poros. As quantidades de fase vítrea e poros variam de caso para caso, mas são em geral superiores a 10% . Por exemplo, os tijolos refratários têm, em geral, porosidade aparente na faixa de 10 a 22%. A quantidade de poros de uma cerâmica avançada é muito baixa, freqüentemente menor que 1% . A quantidade de fase vítrea nas cerâmicas avançadas é na maioria dos casos muito baixa, formam filmes muito finos nos contornos de grão, que só podem ser detectados por técnicas especiais de microscopia eletrônica de transmissão.

Do exposto acima, pode-se concluir que as cerâmicas tradicionais são predominantemente materiais parcialmente cristalinos que contém grande quantidade de poros. Outra característica da microestrutura das cerâmicas tradicionais é a larga distribuição do tamanho das partículas, ou seja, elas apresentam microestruturas bastante heterogêneas. Por outro lado, as cerâmicas avançadas, em cujo processamento é feito um rigoroso controle do tamanho de partículas, apresentam microestruturas relativamente homogêneas.

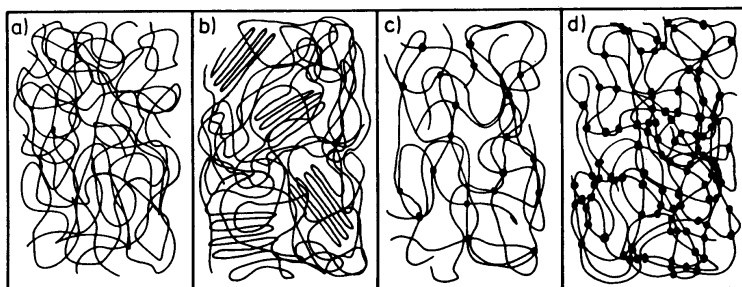
## **Materiais orgânicos parcialmente cristalinos**

Os materiais poliméricos totalmente cristalinos são muito raros e têm pouco significado econômico. Por exemplo, é possível obter-se pequenos cristais de polietileno por meio da precipitação em toluol, causada pelo abaixamento de temperatura.

Conforme foi mencionado no capítulo anterior, os polímeros termorrígidos são totalmente amorfos. Por outro lado, os termoplásticos apresentam-se freqüentemente parcialmente cristalinos, embora existam termoplásticos totalmente amorfos. A figura 12.4 apresenta diversas microestruturas, ou seja,

possibilidades de arranjo das macromoléculas nos polímeros. O termo técnico *microestrutura* é pouco utilizado pelos especialistas em materiais poliméricos. Eles preferem o termo técnico *morfologia*.

O grau de cristalinidade de um polímero depende muito da distribuição geométrica dos radicais méricos no espaço. Os radicais méricos podem, em princípio, estar arranjados no espaço de três maneiras, conforme ilustra a figura 12.5. Quando o radical localiza-se sempre do mesmo lado da cadeia diz-se que o arranjo é *isotático*. Se o radical localiza-se dos dois lados da cadeia de maneira organizada e repetitiva, diz-se que o arranjo é *sindiotático*. Quando não existe regularidade na distribuição dos radicais, o arranjo é denominado *atático*. A propensão à cristalização é maior nos arranjos isotáticos, razoável nos arranjos sindiotáticos e pequena nos arranjos atáticos. Na realidade, os polímeros raramente apresentam um único tipo de arranjo e sim uma mistura deles, podendo-se definir um *grau de taticidade*.

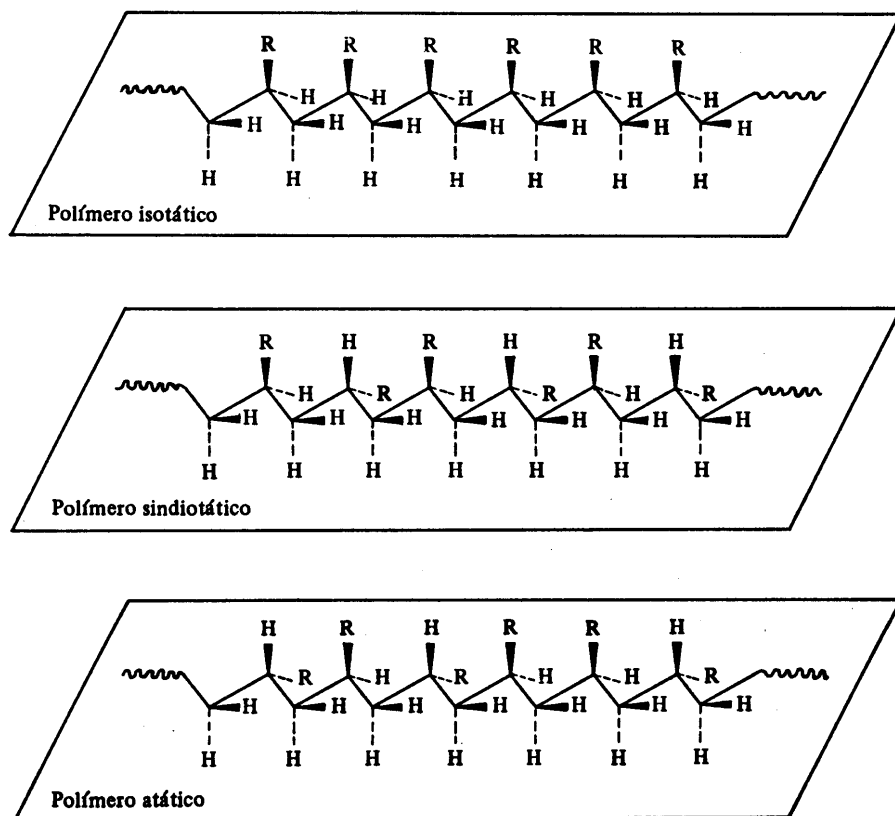


**Figura 12.4** — Microestruturas ou morfologias esquemáticas dos materiais poliméricos: a) termoplástico amorfo; b) termoplástico parcialmente cristalino; c) elastômero e d) termorígido (segundo E. Macherauch).

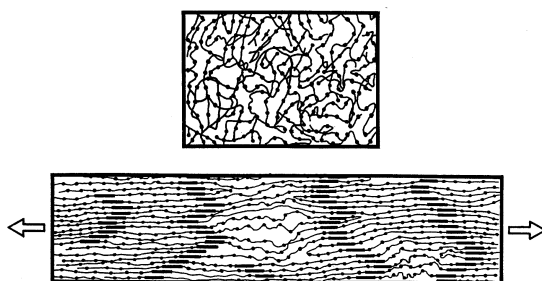
Em alguns materiais poliméricos, como a borracha, a cristalização pode ser facilitada ou induzida pela aplicação de tensões externas, conforme ilustra a figura 12.6.

A distribuição das regiões cristalinas em um polímero parcialmente cristalino ainda é objeto de pesquisa, mas algumas morfologias já estão relativamente estabelecidas. É o caso, por exemplo, das microestruturas lamelar e esferulítica, ilustradas na figura 12.7.

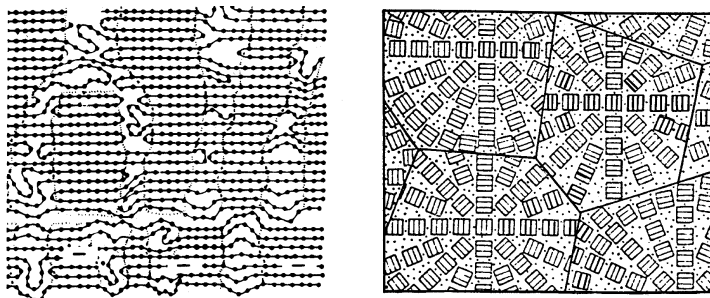
A morfologia esferulítica, que consiste de uma distribuição com simetria radial de pequenos cristais em uma matriz amorfa, ocorre frequentemente quando o polímero cristaliza-se em repouso. Os esferulitos, com sua aparên-



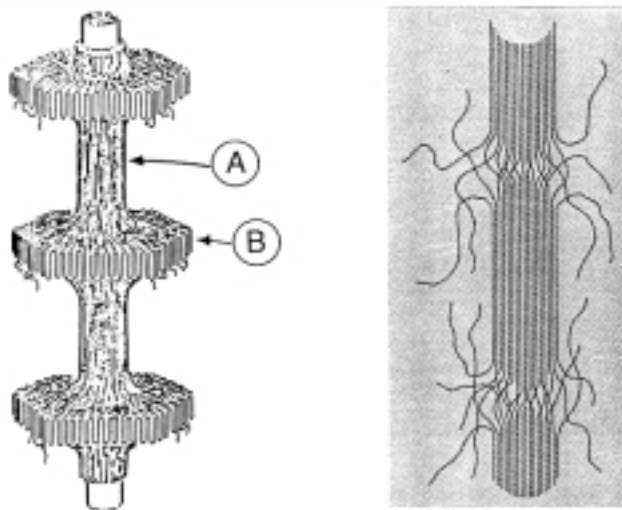
**Figura 12.5** — Figura 12.5 Tipos de arranjos espaciais dos radicais méricos na macromolécula de um polímero ou formas isoméricas configuracionais resultantes de reações de polimerização (segundo E. B. Mano).



**Figura 12.6** — Cristalização induzida por tensão em uma borracha.



**Figura 12.7** — Morfologias lamelar (esquerda) e esferulítica (direita) em um polímero parcialmente cristalino (segundo E. Macherauch).



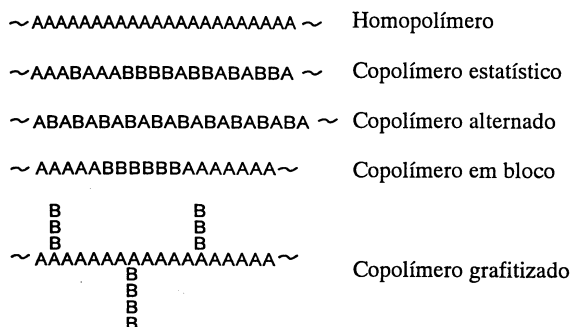
**Figura 12.8** — Morfologia do tipo “shish-kebab”, com regiões fibrilares (A) e regiões lamelares (B).

cia típica de cruz de malta, podem ser observados por microscopia óptica de transmissão utilizando-se luz polarizada. Por outro lado, os pequenos cristais não são visíveis ao microscópio óptico, mas podem ser observados por microscopia eletrônica de transmissão.

Quando o polímero cristaliza-se sob ação de tensões cisalhantes, que atuam durante o processamento, a morfologia resultante é freqüentemente do tipo “shish-kebab” (vide figura 12.8).

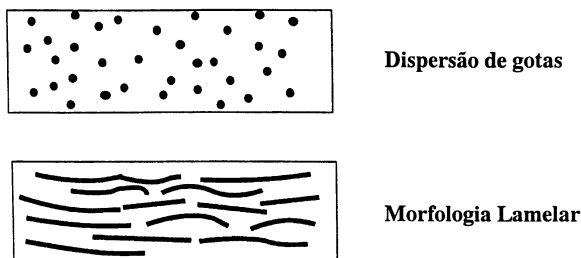


Quando a macromolécula do polímero é constituída de um único tipo de mero, o polímero é denominado *homopolímero*. Quando ela é constituída de mais de um tipo de mero, ele é denominado *copolímero*. A figura 12.9 ilustra diversos arranjos possíveis de copolímeros.



**Figura 12.9** — Diversos tipos de arranjo de meros em copolímeros.

As blendas poliméricas são misturas físicas de homopolímeros ou copolímeros, combinando propriedades de diferentes componentes e resultando em materiais com propriedades especiais. A morfologia das blendas poliméricas depende de vários fatores tais como: miscibilidade dos componentes e suas propriedades reológicas, composição da mistura e condições de processamento. A figura 12.10 apresenta as duas morfologias mais frequentemente encontradas nas blendas poliméricas.



**Figura 12.10** — Morfologias típicas das blendas poliméricas (segundo Nicole R. Demarquette).

## Exercícios

1. Uma liga metálica contendo elementos como o silício, o boro e o carbono tem maior tendência à formação de fase vítrea que um metal puro. Justifique.
2. Na superfície de ligas metálicas “tratadas” com Laser ocorre frequentemente a formação de fases amorfas. Justifique.
3. Quais as principais diferenças entre uma alumina utilizada como substrato de circuitos eletrônicos (cerâmica avançada) e um tijolo refratário de alumina (cerâmica tradicional) do ponto de vista microestrutural?
4. Por que ocorre frequentemente a formação de fase vítrea na microestrutura dos objetos e peças de cerâmicas tradicionais?
5. Quais as principais diferenças (do ponto de vista microestrutural) entre um polímero termorrígido e um termoplástico?
6. Relacione a capacidade com a propensão à cristalização de um polímero.
7. Quais as principais diferenças entre um copolímero e uma blenda polimérica?
8. O que é a *vulcanização* da borracha?
9. Quais as principais diferenças entre um esferulito e um grão?
10. Quais as diferenças estruturais entre um cristal, um policristal, um nanocristal e um quase-cristal?

## Bibliografia consultada

- LAWRENCE H. VAN VLACK; *Propriedades dos materiais cerâmicos*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973.
- ARTHUR E. WOODWARD; *Understanding polymer morphology*, Hanser, Munich, 1995.
- E. MACHERAUCH; *Praktikum in Werkstoffkunde*, 10. Auflage, Vieweg, Karlsruhe, 1992.
- ELOISA BIASOTTO MANO; *Introdução a polímeros*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985.
- HERBERT GLEITER; *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*, Zeitschrift für Metallkunde, vol. 86, pag. 78-83, 1995.
- NICOLE R. DEMARQUETTE; *Misturas poliméricas: revisão e perspectivas*, Metalurgia & Materiais, vol. 50, pag. 848-857, 1994.

## Classificação e Quantificação das Microestruturas

Nos capítulos anteriores, a estrutura das fases e os defeitos cristalinos foram descritos e estudados individualmente. A microestrutura de um material é constituída das fases presentes e dos defeitos cristalinos (no caso da fase não ser amorfa) existentes na mesma.

Muitas propriedades dos materiais são fortemente dependentes da sua microestrutura. Um exemplo típico é a influência do tamanho de grão no limite de escoamento dos sólidos policristalinos. De uma maneira geral, as propriedades fortemente dependentes da microestrutura são determinadas pela quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases e dos defeitos cristalinos.

Outras propriedades são pouco dependentes da microestrutura. Um exemplo típico de propriedade pouco dependente da microestrutura é a densidade. Ela depende basicamente da natureza ( natureza dos átomos e tipo de ligação química e de estrutura cristalina) e da quantidade das fases presentes. O tamanho, a forma, a distribuição das fases praticamente não influenciam a densidade de um material. A tabela 13.1 relaciona algumas propriedades fortemente dependentes da microestrutura, assim como outras que dependem fracamente da mesma.

### Classificação das microestruturas

As microestruturas dos materiais (totalmente cristalinos ou não) são muitas vezes consideravelmente complexas. Apesar disto, existem algumas tentativas de classificá-las. Uma destas tentativas de classificar as microestruturas é devida ao cientista de materiais alemão Erhard Hornbogen (1930-).

**Tabela 13.1** — As diferentes dependências das propriedades com a microestrutura dos materiais (segundo F. Jeglitisch).

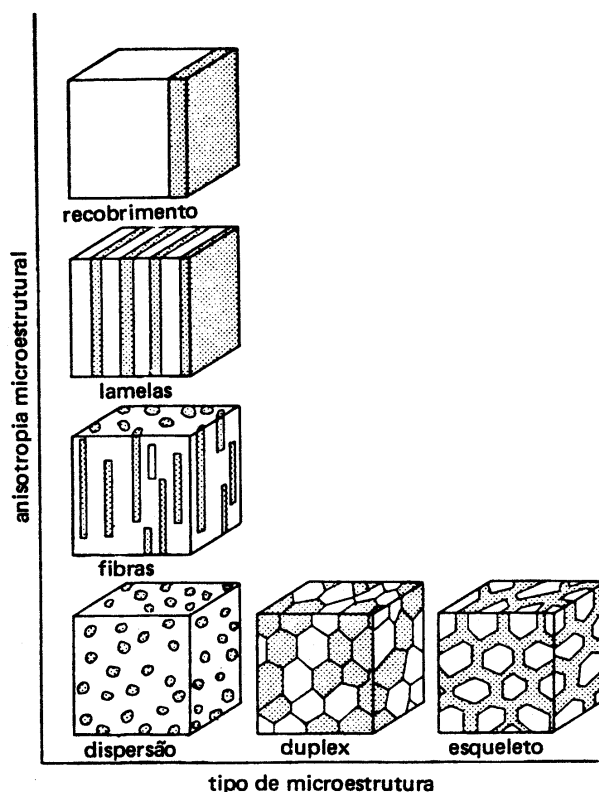
<b>Propriedades fortemente dependentes da microestrutura</b>	<b>Propriedades pouco dependentes da microestrutura</b> (fração volumétrica das fases mantida constante)
<ul style="list-style-type: none"> <li>— Limite de escoamento;</li> <li>— Limite de resistência;</li> <li>— Alongamento;</li> <li>— Tenacidade;</li> <li>— Temperatura de transição dúctil-frágil;</li> <li>— Resistência ao impacto;</li> <li>— Condutividade elétrica;</li> <li>— Força coerciva;</li> <li>— Resistência à corrosão;</li> <li>— Resistência ao desgaste.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Módulo de elasticidade;</li> <li>— Módulo de cisalhamento;</li> <li>— Coeficiente de Poisson;</li> <li>— Módulo de compressibilidade;</li> <li>— Densidade;</li> <li>— Calor específico;</li> <li>— Coeficiente de dilatação térmica.</li> </ul>

Ele classifica as microestruturas em função principalmente da forma (morfologia) e da distribuição das fases presentes. Esta classificação é ilustrada na figura 13.1. Este tipo de classificação, embora extremamente esquemático, auxilia muito o estudo e a quantificação das microestruturas.

## A quantificação das microestruturas

Ao observar-se uma microestrutura no microscópio tem-se uma descrição qualitativa das diferentes fases e defeitos presentes. Conforme já foi exaustivamente mencionado neste texto, muitas propriedades dos materiais dependem de suas microestruturas. Portanto, são necessários parâmetros que quantifiquem de alguma maneira as microestruturas dos materiais. Estes parâmetros são na maioria dos casos tridimensionais. Exemplos típicos são a fração volumétrica (para quantificar a quantidade) e o diâmetro médio (para quantificar o tamanho).

A maioria dos materiais é opaca. Portanto, as determinações visando quantificar a microestrutura são realizadas em superfícies opacas. A partir de determinações feitas em duas dimensões são obtidos parâmetros tridimensionais. Esta parte da matemática chama-se *estereologia quantitativa* e é muito utilizada em biologia, geologia e ciência dos materiais. Os metalurgistas



**Figura 13.1** — Classificação das microestruturas (segundo E. Hornbogen).

denominam esta área do conhecimento de *metalografia quantitativa*. Portanto, as medidas de metalografia quantitativa são feitas em superfícies opacas (ou projeções no caso de análise de lâminas finas) e a partir destas medidas devem ser obtidos parâmetros que caracterizem tridimensionalmente a microestrutura. Muitos dos parâmetros tridimensionais podem ser obtidos de maneira exata por meio de medidas realizadas em duas dimensões. Por outro lado, relações exatas entre parâmetros medidos em superfícies opacas e parâmetros tridimensionais não são disponíveis em todos os casos. Algumas vezes, a metalografia quantitativa utiliza parâmetros que não representam com exatidão os valores reais em três dimensões, mas caracterizam a microestrutura relativamente bem. Este é o caso, por exemplo, do diâmetro médio de grão. Em seguida serão apresentados e discutidos os parâmetros mais comuns utilizados em metalografia quantitativa.

## Terminologia e notação dos parâmetros

A terminologia e notação utilizadas neste texto são as encontradas com maior frequência na literatura (vide tabela 13.2).

**Tabela 13.2** — Principais parâmetros de metalografia quantitativa.

Símbolo	Unidade	Definição
$P$	—	número de pontos.
$P_P$	—	fração de pontos. Número de pontos incidentes no objeto de interesse pelo número total de pontos da grade.
$P_L$	$\text{m}^{-1}$	número de intersecções por unidade de linha-teste.
$P_A$	$\text{m}^{-2}$	número de pontos por unidade de área-teste.
$P_V$	$\text{m}^{-3}$	número de pontos por unidade de volume-teste.
$L$	m	comprimento de elementos lineares ou linha-teste.
$L_L$	m/m	fração linear. Comprimento dos interceptos lineares por unidade de comprimento de linha-teste.
$L_A$	$\text{m}/\text{m}^2$	comprimento dos interceptos lineares por unidade de área-teste.
$L_V$	$\text{m}/\text{m}^3$	comprimento dos interceptos lineares por unidade de volume-teste.
$A$	$\text{m}^2$	área plana dos objetos interceptados ou área-teste.
$S$	$\text{m}^2$	área superficial ou interfacial (não necessariamente plana).
$A_A$	$\text{m}^2/\text{m}^2$	fração de área. Área dos objetos interceptados por unidade de área-teste.
$S_V$	$\text{m}^2/\text{m}^3$	área superficial por unidade de volume-teste.
$V$	$\text{m}^3$	volume dos objetos tridimensionais ou volume-teste.
$V_V$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	fração volumétrica. Volume dos objetos por unidade de volume-teste.
$N$	—	número de objetos.
$N_L$	$\text{m}^{-1}$	número de objetos interceptados por unidade de comprimento de linha-teste.
$N_A$	$\text{m}^{-2}$	número de objetos interceptados por unidade de área-teste.
$N_V$	$\text{m}^{-3}$	número de objetos por unidade de volume-teste.
$\bar{L}$	m	comprimento médio de intercepto, $L_L/N_L$ .
$\bar{A}$	$\text{m}^2$	área plana média, $A_A/N_A$ .
$\bar{S}$	$\text{m}^2$	área superficial ou interfacial média, $S_V/N_V$ .
$\bar{V}$	$\text{m}^3$	volume médio, $V_V/N_V$ .

Os parâmetros de metalografia quantitativa são representados na maioria dos casos por símbolos compostos por duas letras, sendo uma delas subíndice. Os símbolos compostos são sempre uma fração em que o numerador representa uma quantidade microestrutural e o denominador uma quantidade de teste ou referência. Por exemplo,  $S_V$  é equivalente a  $S/V$ , onde  $S$  é a área da superfície que está sendo determinada contida num volume  $V$  de referência ou teste. Uma ilustração típica de  $S_V$  é a quantidade de área dos contornos de grão por unidade de volume. Outro exemplo é a fração de pontos de uma grade incidentes em uma região de interesse na microestrutura pelo número total de pontos da grade:  $P_P$ . Por outro lado,  $P_L$  representa o número de pontos (intersecções) gerados quando aplicamos na microestrutura uma linha teste de comprimento unitário  $L$ . Uma ilustração típica da determinação de  $P_L$  é na medida do tamanho de grão de materiais policristalinos. O número de pontos incidentes em uma região de interesse por unidade de área é representado por  $P_A$ . Já o número de pontos por unidade de volume é representado por  $P_V$ .

É importante destacar que na notação utilizada, a área  $S$  não precisa ser plana, enquanto a área  $A$  é necessariamente plana.

Equações básicas da metalografia quantitativa

Conforme já foi mencionado, as determinações de metalografia quantitativa são feitas em superfícies opacas. Os parâmetros determinados em duas dimensões são utilizados para, com auxílio de relações matemáticas, obter-se parâmetros tridimensionais. A tabela 13.3 ilustra este procedimento.

Tabela 13.3 — Relações entre parâmetros medidos em duas dimensões (○) e parâmetros tridimensionais calculados (□).

Espécie microestrutural	Dimensões expressas em metros			
	m <sup>0</sup>	m <sup>-1</sup>	m <sup>-2</sup>	m <sup>-3</sup>
pontos	○ <sub>P<sub>P</sub></sub>	○ <sub>P<sub>L</sub></sub>	○ <sub>P<sub>A</sub></sub>	□ <sub>P<sub>V</sub></sub>
linhas	○ <sub>L<sub>L</sub></sub>	○ <sub>L<sub>A</sub></sub>	□ <sub>L<sub>V</sub></sub>	—
superfícies	□ <sub>A<sub>A</sub></sub>	□ <sub>S<sub>V</sub></sub>	—	—
volumes	□ <sub>V<sub>V</sub></sub>	—	—	—

Para obtenção de parâmetros tridimensionais a partir de medidas realizadas no plano são utilizadas algumas equações básicas:

$$V_V = A_A = L_L = P_P$$

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A = 2 P_L$$

$$L_V = 2 P_A$$

$$P_V = \frac{1}{2} L_V S_V = 2 P_A P_L$$

As equações mencionadas acima são exatas e independem do tipo de microestrutura. Por exemplo, elas são válidas, mesmo para microestruturas orientadas, desde que as medidas sejam realizadas ao acaso.

## Alguns exemplos de determinação

Neste item serão discutidas os dois tipos mais freqüentes de determinação utilizados em ciências dos materiais: *fração volumétrica* das fases e *tamanho de grão*.

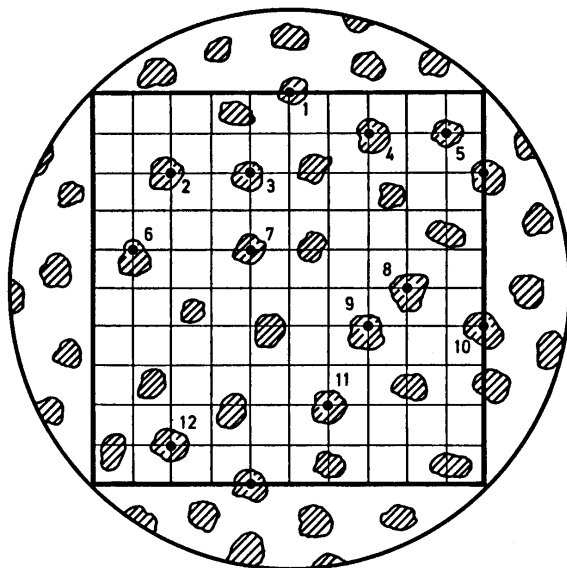
A quantidade das fases presentes em uma microestrutura é geralmente dada pelas suas frações volumétricas. A determinação da fração volumétrica pode ser realizada de diversas maneiras conforme indica a relação já mencionada anteriormente:

$$V_S = A_A = L_L = P_P$$

A maneira mais utilizada é a determinação da fração de pontos  $P_P$  incidentes em cada fase, conforme ilustra a figura 13.2.

O método de contagem de pontos consiste em sobrepor uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura. As maneiras mais usuais são colocar esta rede de pontos na ocular do microscópio (estas oculares são disponíveis comercialmente) ou então diretamente sobre a micrografia. O número de pontos que incide sobre as áreas de interesse (pode ser uma determinada fase ou porosidade) dividido pelo número total de pontos da grade fornece o valor de  $P_P$ . O processo deve ser repetido em diferentes regiões da amostra, para que a medida seja estatisticamente representativa.





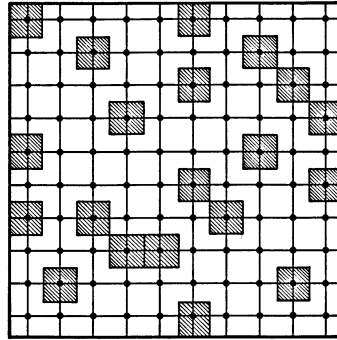
**Figura 13.2** — Determinação da fração volumétrica por meio de  $P_P$ .

Outra maneira para se determinar a fração volumétrica é a determinação da fração linear  $L_L$ . Neste procedimento, denominado análise linear, são determinados os comprimentos individuais interceptados pelas áreas de interesse (fases, poros e etc) que são divididos pelo comprimento total da linha teste.

A fração volumétrica pode também ser determinada por meio de análise de área determinando-se a fração de área  $A_A$ . Esta análise envolve a determinação das áreas relativas das diversas regiões de interesse, as quais devem ser divididas pela área total da região medida.

A figura 13.3 mostra esquematicamente a equivalência das três maneiras de determinação da fração volumétrica descritas anteriormente.

As medidas de tamanho de grão são realizadas com muita frequência tanto nas indústrias como nas instituições de pesquisa. O tamanho de grão é caracterizado pelo seu diâmetro médio. Conforme já foi mencionado no Capítulo X, a forma mais provável de um grão é o ortotetracaidecaedro. Em outras palavras, os grãos não são esféricos. Além disto, os grãos apresentam uma distribuição de tamanhos. O diâmetro médio de grão ( $d$ ) é determinado medindo-se o número de intersecções de uma linha teste com os contornos de grão ( $P_L$ ) em uma micrografia ou corpo de prova metalográfico, conforme



**Figura 13.3** — Diagrama esquemático mostrando a equivalência entre  $P_P$ ,  $L_L$  e  $A_A$  na determinação da fração volumétrica  $V_V$ .

ilustra a figura 13.4. As linhas testes não precisam ser necessariamente retas. A utilização de circunferências como linhas testes minimiza o efeito da orientação, o qual é muito freqüente nos materiais. No caso de um material policristalino monofásico valem as relações:

$$P_L = N_L$$

$$d = \frac{1}{P_L}$$

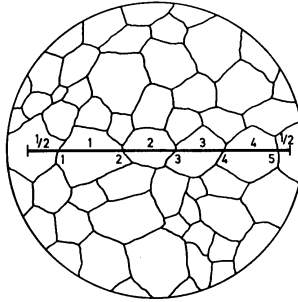
$$S_V = 2 P_L$$

Nas indústrias é muito comum referir-se ao tamanho de grão por meio de números da norma americana ASTM (que não são necessariamente inteiros). Por exemplo, um tamanho de grão ASTM 6 corresponde a um diâmetro médio de cerca de 40  $\mu\text{m}$ . O número (N) do tamanho de grão ASTM está relacionado com o diâmetro médio (d, em cm) por meio da seguinte equação:

$$N = -10,0 - 6,64 \log d$$

## Tipos de microestruturas bifásicas

Um material bifásico pode apresentar diferentes tipos de microestrutura, dependendo da quantidade, tamanho, distribuição e morfologia das fases.



**Figura 13.4** — Princípio de determinação do tamanho de grão.

Em seguida, procurar-se-á classificar as microestruturas bifásicas e caracterizá-las com auxílio de parâmetros de metalografia quantitativa. Mais uma vez, adotar-se-á a abordagem proposta por E. Hornbogen. Os principais tipos de microestruturas bifásicas (as duas fases estão designadas pelas letras  $\alpha$  e  $\gamma$ ) são apresentados na figura 13.5.

Para facilitar a caracterização dos quatro tipos de microestruturas da figura 13.5, serão definidos alguns parâmetros, utilizando grandezas determinadas ou obtidas por metalografia quantitativa:

Parâmetro duplex:

$$\Delta = \frac{S_V^{\gamma\gamma}}{S_V^{\alpha\alpha}}$$

Parâmetro de dispersão:

$$\delta = \frac{S_V^{\alpha\gamma}}{S_V^{\alpha\alpha}}$$

Contiguidade:

$$C_\alpha = \frac{2 \cdot S_v^{\alpha\alpha}}{2 \cdot S_v^{\alpha\alpha} + S_v^{\alpha\gamma}}; C_\gamma = \frac{2 \cdot S_v^{\gamma\gamma}}{2 \cdot S_v^{\gamma\gamma} + S_v^{\alpha\gamma}}$$

Razão de contiguidades:

$$\frac{C_{\alpha}}{C_{\gamma}} = \frac{S_V^{\alpha\alpha}}{S_V^{\gamma\gamma}} \cdot \frac{2 \cdot S_V^{\gamma\gamma} + S_V^{\alpha\gamma}}{2 \cdot S_V^{\alpha\alpha} + S_V^{\alpha\gamma}}$$

O parâmetro  $\Delta$  representa a razão entre a quantidade de contornos entre grãos da fase  $\gamma$  pela quantidade de contornos entre grãos da fase  $\alpha$ .

O parâmetro  $\delta$  representa a razão entre a quantidade de interfaces  $\alpha\gamma$  pela quantidade de contornos  $\alpha\alpha$  ( $\alpha$  é a fase matriz).

A contiguidade representa o grau de adjacência ou continuidade de cada fase.

Por exemplo, uma *microestrutura duplex ideal* deve apresentar os seguintes valores para os parâmetros definidos acima:

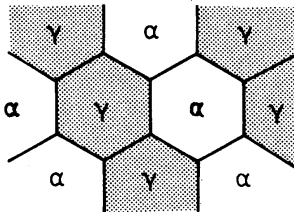
Fração volumétrica das fases  $V_V(\alpha) = V_V(\gamma) = 0,5$

Parâmetro duplex  $\Delta = 1$

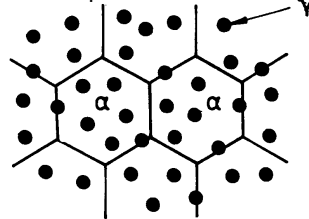
Parâmetro de dispersão  $\delta = 2$

Razão de contiguidades  $C_{\alpha}/C_{\gamma} = 1$

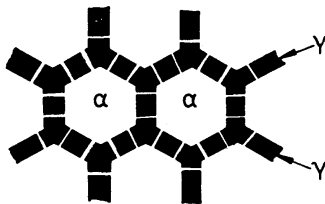
I. Duplex



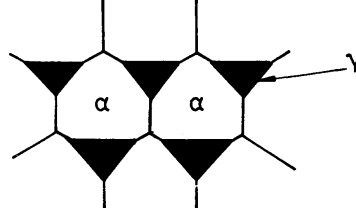
II. Dispersão



III. Esqueleto



IV. Dual



**Figura 13.5** — Tipos de microestruturas bifásicas (segundo E. Hornbogen).

Uma microestrutura do tipo *dispersão ideal* apresenta os seguintes valores para os parâmetros anteriormente definidos:

Fração volumétrica das fases	$0 < V_V(\gamma) < 1$
Parâmetro duplex	$\Delta = 0$
Parâmetro de dispersão	$\delta > 0$
Contiguidade	$C_\gamma = 0$
Razão de contiguidades	$C_\alpha/C_\gamma = \diamond$

Uma microestrutura do tipo *esqueleto ideal* apresenta os seguintes valores para os parâmetros anteriormente definidos:

Fração volumétrica das fases	$0 < V_V(\gamma) < 1$
Parâmetro duplex	$\Delta = \diamond$
Parâmetro de dispersão	$\delta = \diamond$ (ou $1/\delta = 0$ )
Contiguidade	$C_\gamma > 0$ e $C_\alpha = 0$
Razão de contiguidades	$C_\alpha/C_\gamma = 0$

Finalmente, uma microestrutura do tipo *dual* apresenta características dos três tipos (duplex, dispersão e esqueleto) mencionados acima. Ela apresenta números de grãos  $\alpha$  e  $\gamma$  aproximadamente idênticos, como no caso das microestruturas duplex. Por outro lado, os grãos da fase  $\gamma$  são isolados uns dos outros, como no caso das microestruturas do tipo dispersão. Finalmente, como no caso das microestruturas do tipo esqueleto, a fase  $\gamma$  encontra-se sempre nos contornos de grão da fase  $\alpha$  (matriz).

## Microestruturas contendo dispersão de partículas

Os materiais contendo dispersão de partículas são muito freqüentes. A determinação da fração volumétrica de partículas é relativamente simples e já foi descrita neste capítulo. Por outro lado, a determinação do tamanho médio das partículas é um dos problemas mais complexos de estereologia quantitativa. Uma das maneiras de se tratar o problema é fazendo-se hipóteses simplificadoras (geralmente muito fortes) sobre a forma e a distribuição das partículas. Por exemplo, para uma distribuição ao acaso de esferas (todas) de mesmo raio ( $r$ ) valem as seguintes relações:

$$r = \frac{2 N_L}{\pi N_A} = \frac{3 V_V}{4 N_L}$$

$$N_V = \frac{\pi (N_A)^2}{4 N_L}$$

$$V_V = \frac{8 (N_L)^2}{3 \pi N_A}$$

Para as mesmas hipóteses, o espaçamento médio entre partículas ( $\lambda$ ) e a distância média centro a centro ( $\sigma$ ) são dados pelas relações:

$$\sigma = \frac{1}{N_L}$$

$$\lambda = \frac{1 - V_V}{N_L}$$

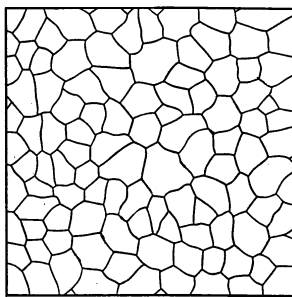
## Comentários finais

As microestruturas reais são freqüentemente combinações dos protótipos discutidos neste capítulo. Além disto, os materiais comerciais apresentam também com relativa freqüência mais de duas fases. Nestes casos, podem ocorrer combinações entre os diversos protótipos e as diversas fases. Por exemplo, em uma microestrutura duplex, dentro de uma das fases pode ocorrer uma dispersão de partículas de uma terceira fase. Não é raro que materiais comerciais apresentem microestruturas orientadas e não totalmente homogêneas. Geralmente, isto está relacionado com o processamento dos materiais e é praticamente inevitável, o que torna a quantificação da microestrutura ainda mais difícil.

## Exercícios

1. Determine a fração volumétrica da “fase” com morfologia quadrada que aparece na micrografia esquemática da figura 13.3.

2. Determine a fração volumétrica da “fase” com morfologia arredondada que aparece na micrografia esquemática da figura 13.2.
3. Suponha que a micrografia abaixo foi obtida com aumento de 450 vezes. Determine o diâmetro médio de grão e o respectivo número ASTM.



4. Suponha que a micrografia da figura 13.2 foi obtida com aumento de 1000 vezes. Estime o diâmetro médio das partículas, o número de partículas por unidade de volume e o espaçamento médio entre elas.
5. Suponha que na micrografia da figura 13.2 a matriz é policristalina. Calcule o tamanho de grão para o qual tem-se aproximadamente uma partícula contida em cada grão.
6. Como você determinaria a fração volumétrica de fase cristalina em um termoplástico parcialmente cristalino ?
7. Como você determinaria a fração volumétrica de poros em uma porcelana?

## Bibliografia consultada

- F.B.PICKERING; *The basis of quantitative metallography*, Institute of Metallurgical Technicians, Monograph N° 1, London, 1975.
- E. E. UNDERWOOD; *Quantitative stereology*, Addison-Wesley, Nova York, 1970.
- S. A. SALTYSKOV; *Stereometrische Metallographie*, VEB-Deutscher-Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- ANGELO FERNANDO PADILHA e FRANCISCO AMBROZIO FILHO; *Técnicas de análise microestrutural, Capítulo 5 : Fundamentos de metalografia quantitativa*, Editora Hemus, São Paulo, 1985.
- ERHARD HORNBÖGEN; *On the microstructure of alloys*, Acta Metallurgica, vol. 32, pag. 615-627, 1984.

## Principais Ensaios Mecânicos

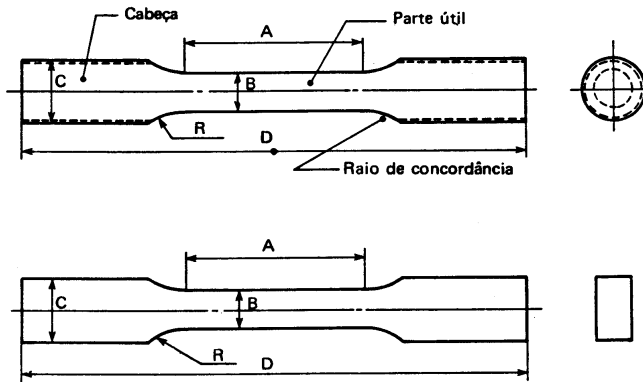
Neste capítulo serão apresentados os principais ensaios mecânicos utilizados na determinação das propriedades mecânicas dos materiais. Os seguintes ensaios serão descritos brevemente: ensaio de tração, ensaio de flexão, ensaios de dureza, ensaio de impacto, ensaio de fluência e ensaio de fadiga. É importante destacar que todos esses ensaios são normalizados e que antes de realizá-los o engenheiro deverá consultar as respectivas normas.

### Ensaio de tração

O ensaio de tração é um dos ensaios mais utilizados na determinação das propriedades mecânicas da maioria dos materiais. No ensaio de tração, um corpo de prova com formas e dimensões padronizadas (vide figura 14.1) é submetido à uma força de tração uniaxial que tende a esticá-lo ou alongá-lo.

A cabeça do corpo de prova é fixada nas garras de uma máquina de ensaio que aplica esforços crescentes na sua direção axial. Durante o ensaio, são medidas a força e a deformação correspondente. Em geral, o ensaio é realizado até a ruptura do corpo de prova. A figura 14.2 apresenta uma máquina de ensaio de tração esquemática. A figura 14.3 apresenta uma curva *força versus alongamento* típica de um metal dúctil. A curva da figura 14.3 é dependente das dimensões do corpo de prova. Para tornar os resultados do ensaio independentes das dimensões do corpo de prova, entre outras razões, é conveniente transformar a curva *força versus alongamento* obtida do registro da máquina em uma curva *tensão de engenharia versus alongamento de engenharia*.





**Figura 14.1** — Tipos mais usados de corpos de prova para ensaio de tração (segundo S.A. de Souza).

A tensão de engenharia,  $\sigma$ , é definida como:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

onde

$F$  é a força em cada ponto e

$A_0$  é a área inicial da secção transversal do corpo de prova.

O alongamento de engenharia,  $\varepsilon$ , é definido como:

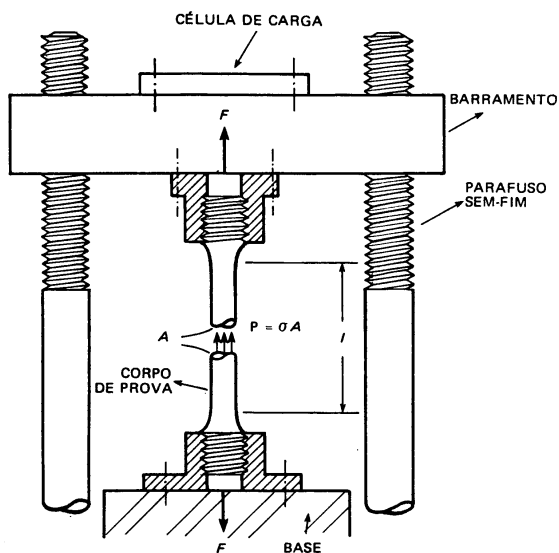
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

onde

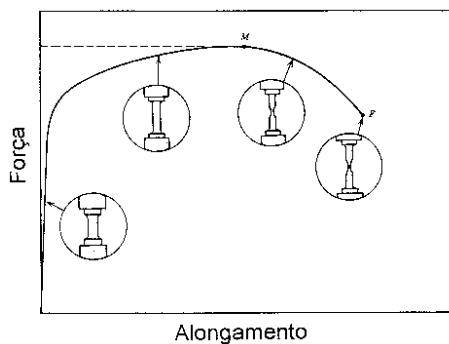
$l_0$  é o comprimento inicial do corpo de prova e

$l$  é o comprimento do corpo de prova durante o ensaio.

A tensão de engenharia não leva em conta a redução da secção reta do corpo de prova durante o ensaio. A forma da curva tensão de engenharia versus deformação de engenharia tem a mesma forma da curva força versus alongamento. O ponto de máximo nos dois casos está associado com o início da deformação localizada (não uniforme), denominada estricção.



**Figura 14.2** — Máquina de ensaio de tração esquemática (segundo M.A. Meyers e K.K. Chawla).



**Figura 14.3** — Curva força versus alongamento ( $\Delta l$ ) esquemática.

A tensão real,  $\sigma_r$ , é definida como:

$$\sigma_r = \frac{F}{A}$$

onde

$A$  é a área da secção reta do corpo de prova em cada instante.

Pode-se definir também uma deformação real,  $\epsilon_r$ , como:

$$\epsilon_r = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \left( \frac{l}{l_0} \right)$$

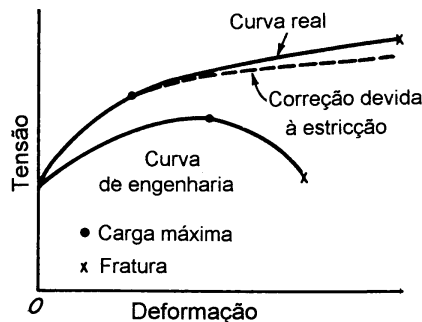
Supondo-se que a deformação ao longo do corpo de prova seja uniforme e admitindo-se volume constante pode-se demonstrar que:

$$\epsilon_r = \ln (1 + \epsilon) ; \sigma_r = \sigma (1 + \epsilon)$$

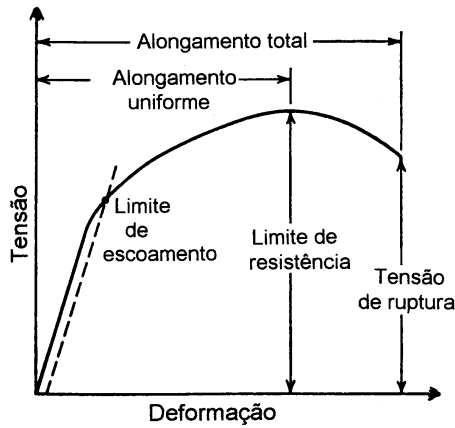
Para o regime elástico, a coincidência das duas curvas é quase completa, pois as deformações são pequenas (menores que 0,5%). À medida que aumenta a deformação plástica, as diferenças entre a curva de engenharia e a curva real se acentuam, conforme ilustra a figura 14.4.

Embora a curva real seja mais precisa, a curva de engenharia é a mais utilizada. Com auxílio da curva de engenharia (vide figura 14.5) pode-se definir vários parâmetros importantes:

- *Limite de escoamento.* É a tensão que separa o comportamento elástico do plástico. Como, em alguns casos, é difícil determinar-se a tensão máxima para a qual não há deformação residual plástica, define-se o limite de escoamento para uma deformação permanente de 0,2%.
- *Limite de resistência.* É a tensão (de engenharia) máxima que o corpo de prova resiste. A partir desta tensão, as tensões (de engenharia) caem, devido à estricção do corpo de prova.
- *Tensão de ruptura.* É a tensão (de engenharia) na qual ocorre ruptura.



**Figura 14.4** — Comparação entre as curvas tensão versus deformação de engenharia e real (segundo G.E. Dieter).



**Figura 14.5** — Alguns parâmetros importantes definidos com auxílio da curva tensão versus deformação de engenharia (segundo G.E. Dieter).

- *Alongamento uniforme.* É o alongamento (de engenharia) que ocorre até o início da estricção. Corresponde à deformação plástica que ocorre uniformemente no corpo de prova.
- *Alongamento total.* É o alongamento (de engenharia) que ocorre até a ruptura do corpo de prova.
- *Estricção.* É a diminuição porcentual da área da secção transversal do corpo de prova após a ruptura.

Finalmente, é importante destacar que o ensaio de tração é realizado com a temperatura constante e que a velocidade de deformação (velocidade de afastamento das garras) é mantida aproximadamente constante. O ensaio de tração pode ser realizado tanto em temperaturas muito baixas como em altas temperaturas. Para a grande maioria das aplicações, o ensaio é realizado na temperatura ambiente.

## Ensaio de flexão

Para os materiais frágeis, como os materiais cerâmicos, a determinação das propriedades mecânicas por meio do ensaio de tração é muito difícil experimentalmente.

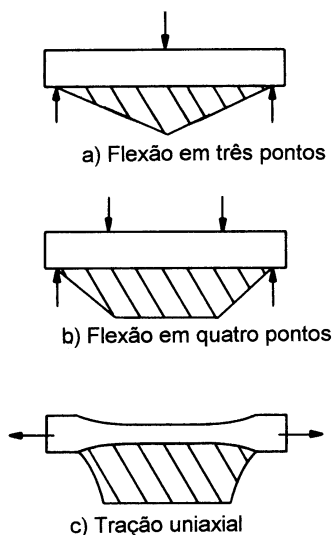
No caso de materiais frágeis, o ensaio mais utilizado é o ensaio de flexão. A figura 14.6 apresenta as duas modalidades mais utilizadas de ensaio de flexão, em comparação com o ensaio de tração.

A resistência à flexão é definida como a tensão máxima de tração na ruptura e é denominada freqüentemente como módulo de ruptura, designado na literatura em inglês como MOR (“modulus of rupture”). A resistência à flexão é calculada com auxílio de fórmulas, que podem ser encontradas em textos de resistência dos materiais. A figura 14.7 apresenta as fórmulas para corpos de prova de secção retangular.

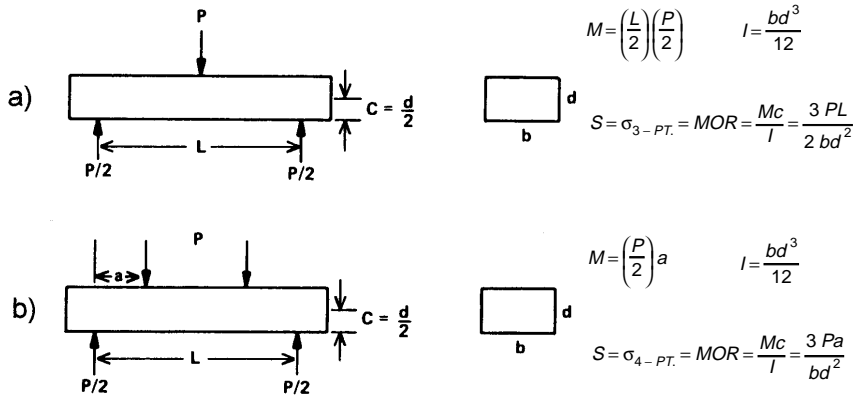
## Ensaio de dureza

O ensaio de dureza é provavelmente o ensaio mecânico mais freqüentemente utilizado, tanto em empresas como em universidades e centros de pesquisas.

Existem mais de uma dezena de ensaios de dureza. Estes ensaios podem ser classificados, conforme a maneira com que o ensaio é realizado, em três



**Figura 14.6** — Comparação entre os ensaios: a) flexão em três pontos; b) flexão em quatro pontos e c) ensaio de tração (segundo D.W. Richerson). A área hachurada representa a distribuição de tensões de tração ao longo do comprimento do corpo de prova.



**Figura 14.7** — Fórmulas para o cálculo do módulo de ruptura no ensaio de flexão em: a) três pontos e b) em quatro pontos (segundo D.W.Richerson).

tipos: por penetração; por choque e por risco. À propósito, a escala de dureza mais antiga é a escala Mohs, introduzida em 1822, e é baseada na capacidade de um material riscar o outro. Em seguida serão apresentadas brevemente três ensaios de dureza: dureza Brinell, dureza Vickers e dureza Rockwell.

A escala Brinell foi proposta em 1900 por J.A. Brinell. O ensaio consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço, de diâmetro  $D$ , sobre uma superfície plana por meio da aplicação de uma carga  $P$ . A compressão da esfera na superfície do material causa uma impressão permanente. Esta impressão tem a geometria de uma calota esférica, de diâmetro  $d$ . A dureza Brinell (HB) é calculada pelo quociente da carga pela área de contacto:

$$HB = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

A dureza Brinell tem unidade de tensão (pressão) e é normalmente dada em  $\text{kg/mm}^2$ .

A escala Vickers foi proposta em 1925 por Smith e Sandland. O nome Vickers é originário da empresa que fabricava as primeiras máquinas deste tipo de ensaio. Neste caso, o penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. A impressão, quando vista ao microscópio óptico, tem a geometria de um losango retangular de

diagonal  $l$ . A dureza Vickers ( $HV$ ) é dada pelo quociente da carga  $P$  pela área de contato:

$$HV = 2 P \frac{\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{l^2} = \frac{1,8544 P}{l^2}$$

A dureza Vickers também tem unidade de tensão e é normalmente dada em  $\text{kg/mm}^2$ .

A escala Rockwell foi introduzida em 1922 por Rockwell. Este ensaio utiliza a profundidade de penetração, sob ação de uma carga constante, como medida de dureza. O ensaio é muito rápido, pois o resultado é lido automaticamente. Os penetradores são do tipo esférico (esfera de aço temperado) ou cônico (diamante com  $120^\circ$  de conicidade). Ao contrário das escalas Brinell e Vickers, a dureza Rockwell não tem unidade. Existem vários tipos de dureza Rockwell. Os mais utilizados são: Rockwell B (penetrador esférico,  $\phi = 1,59$  mm, carga 100 kg) e Rockwell C (penetrador de diamante, carga 150 kg).

No caso dos materiais poliméricos, a escala Shore de dureza é muito utilizada. A dureza Shore é um tipo de ensaio dinâmico por choque que produz uma impressão na peça ou corpo de prova por meio de um penetrador. A escala Shore também é utilizada em materiais metálicos.

Finalmente, deve-se mencionar que os ensaios de dureza são geralmente realizados na temperatura ambiente. Para materiais cerâmicos, o ensaio de dureza realizado em temperaturas elevadas é bastante comum.

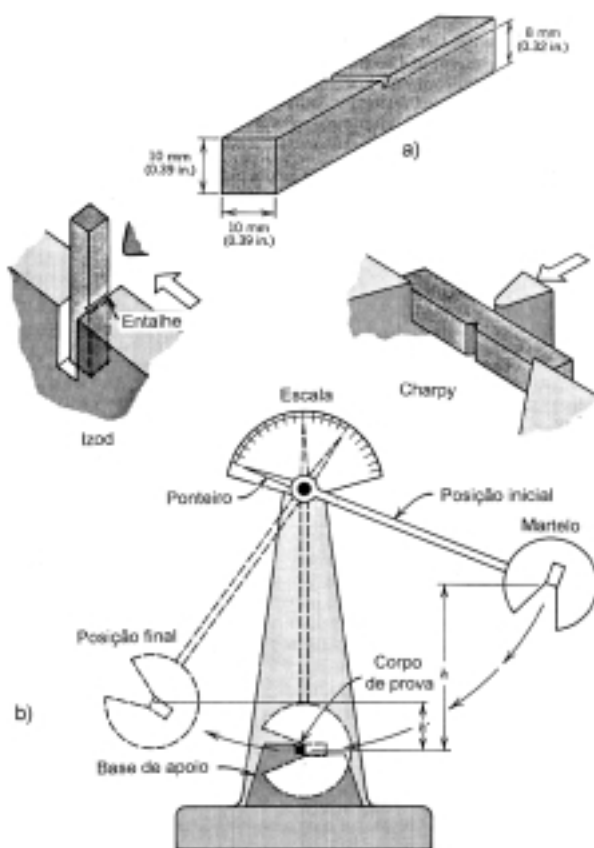
## Ensaio de impacto

Os tipos mais comuns de ensaio de impacto são: ensaio Charpy, ensaio Izod e ensaio de tração sob impacto. O mais utilizado deles é o ensaio Charpy. A figura 14.8 mostra o pêndulo de ensaios e os corpos de prova utilizados.

No ensaio Charpy, o corpo de prova é apoiado horizontalmente e recebe o impacto de um pêndulo de peso especificado. O corpo de prova sofre uma flexão sob impacto e fratura com uma alta taxa de deformação (aproximadamente  $10^3 \text{ s}^{-1}$ ). Na região próxima ao entalhe, aparece um estado triaxial de tensões. Este estado triaxial de tensões e a alta taxa de carregamento propiciam uma tendência para ocorrência de fratura frágil. A forma

mais frágil de fratura em materiais é a *clivagem*. Na clivagem, a propagação da trinca ocorre praticamente sem deformação plástica e a separação ocorre ao longo de planos cristalinos pelo rompimento das ligações químicas. A tendência à clivagem e à fratura frágil de um modo geral aumentam com o aumento da velocidade de deformação e com o abaixamento da temperatura de ensaio.

Os resultados do ensaio de impacto são geralmente apresentados como a energia absorvida no processo de fratura do corpo de prova. A energia absorvida no processo de fratura varia muito com a temperatura de ensaio. Por esta razão são realizados ensaios em várias temperaturas.



**Figura 14.8** — Ensaio de impacto: a) corpo de prova utilizado nos ensaios Charpy e Izod; b) pêndulo de ensaio (segundo W.D. Callister, Jr.).



## Ensaio de fluência

Quando um corpo de prova ou componente é submetido a um carregamento constante em alta temperatura ele deforma-se plasticamente em centenas ou milhares de horas, mesmo que a carga seja menor que o limite de escoamento do material nesta temperatura. Este fenômeno chama-se *fluência* (em inglês “creep”).

O ensaio de fluência é realizado em temperaturas altas (e constante) e com uma tensão aplicada constante. Como a secção do corpo de prova diminui durante o ensaio, dificultando a manutenção de uma tensão constante, é mais comum realizar-se o ensaio com carga constante. No ensaio de fluência, mede-se o alongamento do corpo de prova em função do tempo.

A fluência torna-se um fenômeno de importância na faixa de temperaturas entre  $0,4 T_f$  e o ponto de fusão, onde  $T_f$  é a temperatura de fusão em K. Nesta faixa de temperaturas, a difusão é significativa. A difusão, conforme já foi visto, é um fenômeno termicamente ativado e apresenta uma dependência exponencial com a temperatura. Abaixo de  $0,4 T_f$ , o coeficiente de difusão é tão baixo que qualquer mecanismo de deformação plástica por fluência é tão lento que pode ser desprezado.

A temperatura crítica para que a fluência comece a ser significativa varia de material para material. Por exemplo, enquanto o chumbo apresenta deformação por fluência na temperatura ambiente, para o ferro ela só se torna importante acima de cerca de  $600^{\circ}\text{C}$ .

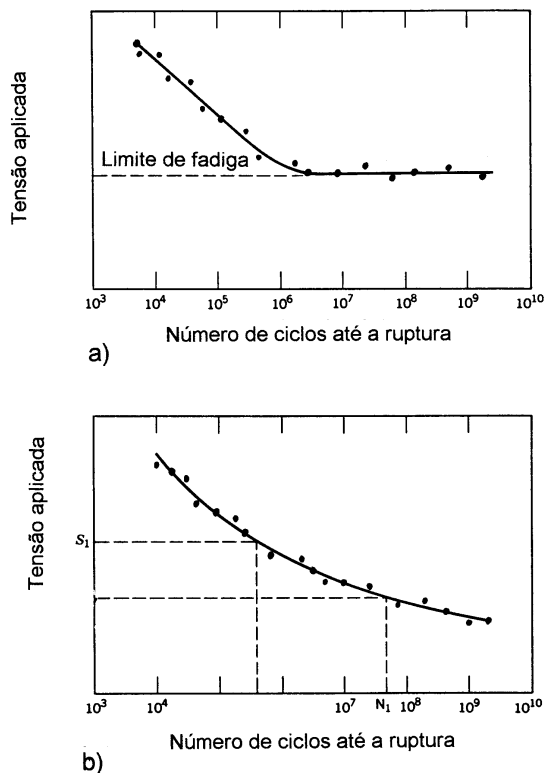
## Ensaio de fadiga

A falha por fadiga ocorre quando um material é submetido a carregamento cíclico. Em geral, quanto maior for o limite de resistência (determinado com auxílio de um ensaio de tração) do material maior será sua resistência à fadiga. Por outro lado, quando um corpo de prova ou componente é submetido a esforços dinâmicos, repetidos ou flutuantes, o mesmo pode romper-se com uma carga muito inferior ao limite de resistência do material. A falha por fadiga geralmente ocorre de forma repentina e catastrófica. Pontes, aeronaves e numerosos componentes de máquinas estão sujeitos à falha por fadiga. O termo *fadiga* é utilizado porque a falha geralmente ocorre após longos períodos de tempo após solicitação cíclica. Praticamente todos os tipos de materiais estão sujeitos à falha por fadiga. A ruptura por fadiga é de natureza

frágil, mesmo em metais dúcteis. As trincas de fadiga iniciam-se em defeitos superficiais ou próximos da superfície. Estes defeitos podem ser estruturais, tais como inclusões ou arranhões, mas também podem surgir durante o processo de deformação.

Existem várias possibilidades para aplicação de esforços cíclicos tais como ciclos envolvendo somente compressão, ou compressão/tração ou ainda flexão alternada.

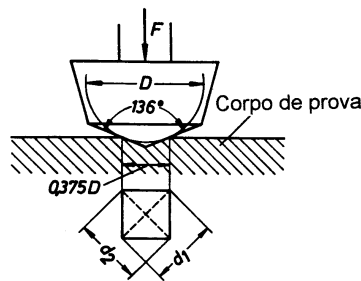
Os resultados do ensaio de fadiga são em geral representados na forma de curvas de tensão aplicada versus número de ciclos até a ruptura (curvas de Wöhler). Alguns materiais não se rompem por fadiga se a tensão aplicada for menor que um determinado valor, denominado *limite de fadiga*. Outros materiais não apresentam esta tensão limite. A figura 14.9 apresenta os dois tipos de comportamento mencionados.



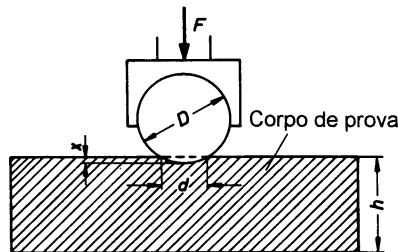
**Figura 14.9** — Curvas de Wöhler para: a) material que apresenta limite de fadiga; b) material que não apresenta limite de fadiga.

## Exercícios

1. Quais as principais diferenças entre os ensaios de tração e de fluência?
2. Quais as principais diferenças entre os ensaios de dureza Vickers e Rockwell C?
3. Com o auxílio da figura a seguir, relativa ao ensaio de dureza Vickers, calcule: a) a penetração em função da diagonal da impressão  $d$  (considere  $d = d_1 = d_2$ ), b) deduza a fórmula  $HV = 1,8544 F/d^2$ .



4. Com o auxílio da figura abaixo, relativa ao ensaio de dureza Brinell, calcule a penetração  $x$ , em função de  $D$  e  $d$ .

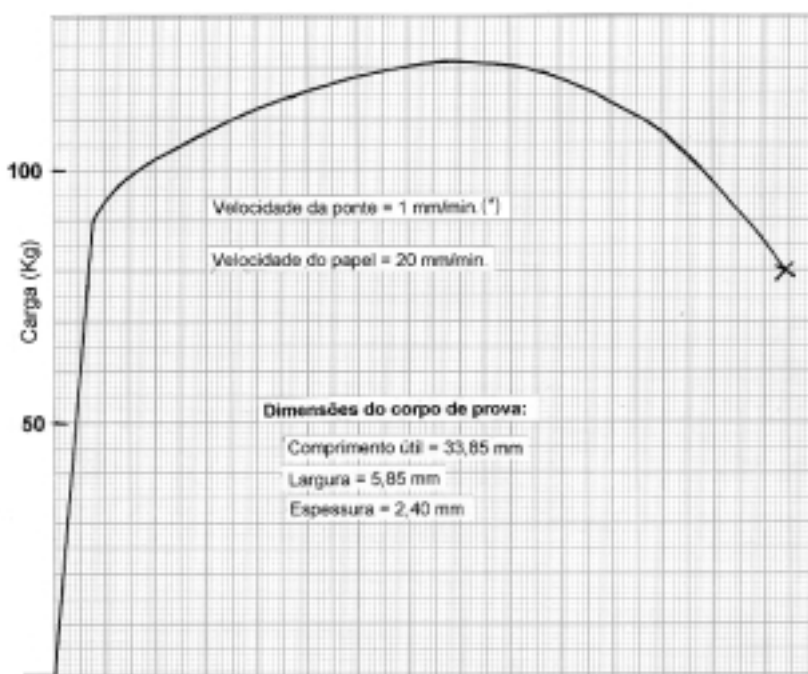


5. Uma amostra de alumínio recozido apresenta limite de escoamento por volta de 20 MPa . O módulo de elasticidade do alumínio é 69 GPa . Qual é a máxima deformação (em %) elástica que este alumínio pode sofrer ?
6. Repita o exercício anterior para o molibdênio, que apresenta limite de escoamento por volta de 565 MPa e módulo de elasticidade 324 GPa . Justifique a diferença.
7. Um aço inoxidável austenítico apresenta limite de escoamento 205 MPa e módulo de elasticidade 193 GPa . Um pedaço de arame deste aço com 50 cm de comprimento e diâmetro 1mm é tracionado. Qual o comprimento máximo

que o arame pode atingir no regime elástico ? Qual a força aplicada no arame exatamente no limite de escoamento ?

8. Determine no gráfico a seguir, referente ao ensaio de tração de um corpo de prova de secção retangular, os seguintes parâmetros: a) módulo de elasticidade; b) limite de escoamento; c) limite de resistência; d) alongamento uniforme; e) alongamento total. Transforme o limite de escoamento obtido em b) e o limite de resistência obtido em c) em termos de tensão real. Transforme o alongamento uniforme obtido em d) em termos de deformação real.

9. O que é clivagem?



(\*) Obs.: Velocidade da ponte é a designação popular da velocidade de afastamento das garras.

10. O que é tenacidade?

11. Consulte um livro sobre ensaios mecânicos (vide bibliografia consultada neste capítulo) e procure compreender quais as principais diferenças entre os seguintes conceitos ou parâmetros: ductilidade, tenacidade e resiliência.

12. A tendência à fratura frágil de um material se manifesta mais claramente em um ensaio de tração ou em um ensaio de impacto? Justifique.

## Bibliografia consultada

SÉRGIO AUGUSTO DE SOUZA; *Ensaaios mecânicos de materiais metálicos*, 5<sup>a</sup> edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

GEORGE E. DIETER; *Mechanical metallurgy*, Second Edition, McGraw-Hill, Tokyo, 1976.

MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.

DAVID W. RICHERSON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

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

## Propriedades Mecânicas

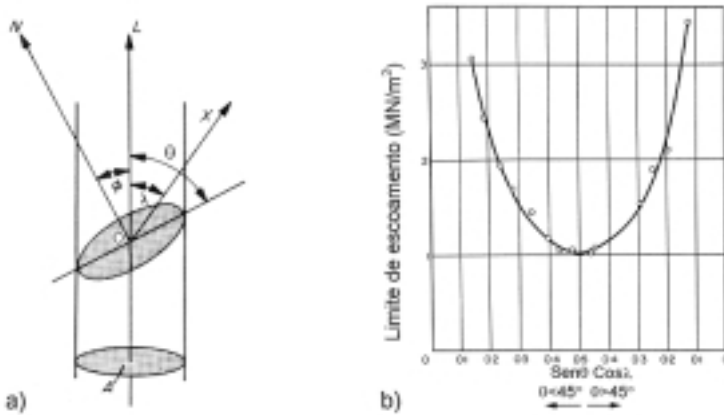
Neste capítulo serão discutidas as propriedades mecânicas dos quatro grupos de materiais: materiais metálicos, materiais cerâmicos, materiais poliméricos e materiais compósitos. O comportamento mecânico dos materiais será, na medida do possível, correlacionado com as respectivas microestruturas.

### Propriedades mecânicas dos materiais metálicos

Inicialmente, será discutida a deformação plástica de monocristais. Em seguida, serão abordados os principais mecanismos de aumento de resistência (*mecanismos de endurecimento*) operantes nos metais e ligas: endurecimento por deformação (encruamento), endurecimento por contornos de grão, endurecimento por solução sólida, endurecimento por dispersão de partículas incoerentes e endurecimento por precipitação coerente.

Em princípio, um material cristalino pode deformar-se plasticamente por quatro mecanismos: deslizamento de planos cristalinos causado pela movimentação de discordâncias, maclação mecânica, difusão e por transformações de fase. Dentre estes quatro mecanismos, o deslizamento ou escorregamento de planos cristalinos é muito mais significativo que os três outros mencionados.

Considere o *monocristal* cilíndrico da figura 15.1a, onde  $A$  é a área da secção reta do cristal,  $F$  é a força de tração aplicada e que causa uma tensão  $\sigma_T$ ,  $Ox$  é a direção de deslizamento,  $\lambda$  é o ângulo entre o eixo do cristal e a direção de deslizamento,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo do cristal e o plano de deslizamento e  $\phi$  é o ângulo entre o eixo do cristal e a normal  $ON$  ao plano de deslizamento.



**Figura 15.1** — a) Componentes da tensão no sistema de deslizamento;  
b) Variação do limite de escoamento com a orientação para um monocristal de magnésio (segundo R.W.K. Honeycomb).

A tensão no plano de deslizamento é:

$$F/A \sin\theta = \sigma_T \sin\theta$$

A tensão no plano e na direção de deslizamento é:

$$\sigma = \sigma_T \sin\theta \cos\lambda = \sigma_T \cos\phi \cos\lambda$$

O limite de escoamento de um monocristal varia muito com a orientação, conforme ilustra a figura 15.1b. Quando esta tensão (o limite de escoamento) é decomposta no plano e na direção de deslizamento, ela torna-se invariável. Em outras palavras, um cristal começa a deformar-se plasticamente quando a tensão no plano e na direção de deslizamento atinge um valor crítico  $\sigma_{ce}$ :

$$\sigma_{ce} = \sigma_e \sin\theta_e \cos\lambda_e$$

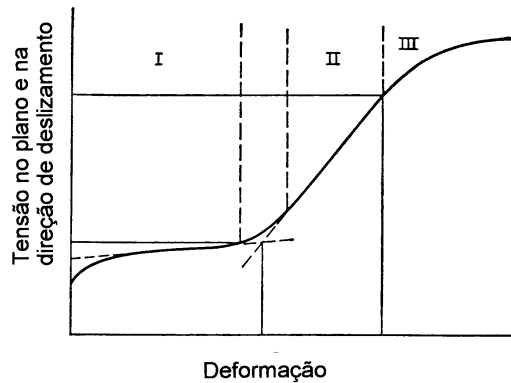
onde

$\sigma_{ce}$  é a tensão crítica de cisalhamento atuante no plano e na direção de deslizamento (“critical resolved shear stress”) e

$\sigma_e$  é a tensão necessária para ocorrência de deformação plástica (limite de escoamento).

A equação acima é conhecida como *lei de Schmid*.

A curva tensão versus deformação de um monocristal geralmente apresenta estágios característicos. Por exemplo, os cristais com estrutura cristalina CFC apresentam três estágios característicos, conforme ilustra a figura 15.2.



**Figura 15.2** — Curva tensão versus deformação típica de cristais CFC.

O estágio I na figura 15.2 é denominado estágio de *deslizamento fácil* (“easy glide”). Neste estágio, as discordâncias movem-se por longas distâncias, predominantemente em um único sistema de escorregamento, praticamente sem encontrar obstáculos e como consequência tem-se um pequeno encruamento.

O estágio II é denominado estágio de *endurecimento linear* (“linear hardening”). Neste estágio, outros sistemas de deslizamento são ativados e ocorre acentuada interação entre discordâncias, as quais formam emaranhados (“dislocation tangles”), ocasionando considerável encruamento.

O estágio III é denominado estágio de *endurecimento parabólico* (“parabolic hardening”). Neste estágio tem-se a ocorrência freqüente de escorregamento com desvio (“cross-slip”) e as discordâncias formam uma subestrutura celular (“dislocation cells”), caso o material tenha energia de defeito de empilhamento alta ou até média.



## Equações fundamentais da deformação plástica dos cristais

A deformação plástica dos cristais pode ser melhor entendida com o auxílio de três equações, as quais serão apresentadas e brevemente discutidas em seguida.

A primeira equação relaciona a velocidade média das discordâncias ( $V_m$ ) durante a deformação plástica em função da tensão cisalhante no plano e na direção de deslizamento ( $\sigma$ ) e da temperatura de deformação ( $T$ ):

$$V_m = K_1 \sigma^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

onde

$K_1$  e  $n$  são constantes que dependem do material;

$R$  é a constante dos gases e

$E$  é a energia de ativação ou barreira de ativação do processo.

A fórmula anterior mostra a forte dependência da velocidade média das discordâncias com a tensão aplicada (o valor de  $n$  é positivo e maior que 1) e com a temperatura de deformação.

A segunda equação, denominada equação de Orowan, relaciona a deformação ( $\epsilon$ ) com a densidade de discordâncias móveis ( $\rho$ ), e com o deslocamento médio ( $X_m$ ) e o vetor de Burgers ( $b$ ) das mesmas:

$$\epsilon = \rho b X_m$$

A equação acima é algumas vezes apresentada na forma derivada com relação ao tempo:

$$\dot{\epsilon} = \rho b V_m$$

Na diferenciação foi suposto que  $\rho$  não varia com o tempo e  $V_m$  é a velocidade média das discordâncias.

A terceira equação, denominada equação de Taylor, relaciona a tensão necessária para deformar o cristal ( $\sigma$ ) com a densidade de discordâncias:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G b \sqrt{\rho}$$

onde

- $\sigma_0$       é a tensão de cisalhamento para mover uma discordância na ausência de outras;
- $G$         é o módulo de cisalhamento e
- $\alpha$         é uma constante.

## Mecanismos de endurecimento

Neste tópico serão discutidos brevemente os principais mecanismos de endurecimento atuantes nos metais e ligas. Mecanismos de endurecimento são maneiras de aumentar a resistência mecânica de um material, ou seja, são modos de evitar a ocorrência de deformação plástica. Como nos metais e ligas, a deformação plástica ocorre predominantemente por movimentação de discordâncias, aumentar a resistência mecânica significa dificultar a movimentação de discordâncias.

O *endurecimento por deformação* ou *encruamento* (“strain-hardening ou work-hardening”) é o mais utilizado dentre os mecanismos de endurecimento, pois praticamente todo metal ou liga pode ser submetido a este tipo de endurecimento. Este foi provavelmente o primeiro mecanismo de endurecimento observado pelo homem. Em 1540, V. Biringuccio, no seu livro clássico *De La Pirotechnia*, já mencionava que os metais ao serem deformados tornavam-se mais resistentes à deformação. Em outras palavras, eles endureciam por deformação. Os obstáculos ao movimento das discordâncias são neste caso outras discordâncias. Durante a deformação plástica, as discordâncias movimentam-se, multiplicam-se, interagem entre si adquirindo degraus e formando emaranhados, de modo que a sua movimentação exige tensões crescentes. Existem várias teorias que tentam explicar o encruamento. A teoria de Taylor (*G.I.Taylor; Proc. Roy. Soc., vol. A145, pag. 362, 1934*) calcula a tensão necessária para mover uma discordância contra o campo de tensão oriundo das outras discordâncias. A teoria de Mott (*N.F.Mott, Proc. Roy. Soc.; vol. B64, pag. 729, 1951 e Phil. Mag. vol. 43, pag. 1151, 1952*) considera grupos de discordâncias empilhadas, em lugar de discordâncias individuais como fontes de tensões internas. A teoria de Seeger (*A.Seeger; J.Diehl; S.Mader; H.Rebstock, Phil. Mag. vol. 2, pag. 323, 1957*) considera que a tensão necessária para deformar um cristal é constituída de dois componentes: um componente atômico, de curto alcance, devido à interação com discordâncias que “furam” o plano de deslizamento (discordâncias floresta) e

de outro componente, termicamente ativado, de longo alcance, devido às discordâncias paralelas ao seu redor. A teoria de Mott e Hirsch (*N.F.Mott, Trans. AIME, vol. 218, pag. 962, 1960* e *P.B.Hirsch, Phil. Mag., vol. 7, pag. 67, 1962*) considera o encruamento como consequência da aquisição de degraus pelas discordâncias à medida que elas interceptam outras discordâncias durante sua movimentação. A teoria de Kuhlmann-Wilsdorf (*D.Kuhlmann-Wilsdorf, Trans. AIME, vol. 224, pag. 1047, 1962*) supõe que a tensão necessária para deformar um metal é controlada pela tensão necessária para encurvar as discordâncias contra a reação oposta pela tensão de linha. A teoria de Li (*J.C.M.Li, J. Appl. Phys., vol. 32, pag. 1873, 1961*) considera o campo de tensão proveniente das discordâncias emaranhadas em paredes, o qual se opõe à tensão externamente aplicada, reduzindo a tensão efetiva que age numa discordância em movimento. Nenhuma das teorias mencionadas, consegue isoladamente explicar totalmente o encruamento dos cristais. É razoável considerar que todas as teorias expostas são verdadeiras e seus mecanismos de encruamento atuam em alguma extensão, que varia de caso para caso. A equação mais utilizado do encruamento já foi apresentada no tópico anterior:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G b \sqrt{\rho}$$

Os materiais utilizados em engenharia são predominantemente policristalinos. Os contornos de grão são barreiras que dificultam a movimentação das discordâncias, pois uma discordância não consegue atravessá-los. Hall e Petch (*E.O.Hall, Proc. Phys. Soc., vol. B74, pag. 747, 1951* e *N.J.Petch, J. Iron Steel Inst., vol. 174, pag. 25, 1953*), independentemente, propuseram uma equação para o *endurecimento causado por refino de grão*:

$$\sigma = \sigma_0 + K_2 d^{-1/2}$$

onde

$K_2$  é uma constante e

$d$  é o diâmetro médio dos grãos do agregado policristalino.

Os átomos de impureza ou elementos de liga em solução sólida distorcem a rede cristalina e os campos de tensão ao seu redor interagem com as discordâncias, dificultando a sua movimentação. Além disto, os átomos de soluto podem diminuir a energia de defeito de empilhamento, tornando o material mais susceptível ao endurecimento por deformação. O endurecimen-

to causado por átomos de soluto em solução sólida é denominado *endurecimento por solução sólida* (“solid-solution hardening”) e pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 + K_3 G c^n$$

onde

$K_3$  é uma constante,

$c$  é a concentração de soluto e

$n$  é uma constante maior que 1/3 e menor que 1, sendo 0,5 o valor mais freqüente.

Os precipitados também são obstáculos ao movimento das discordâncias. Neste caso, deve-se considerar as relações de coerência entre o precipitado e a matriz. No caso do precipitado ser incoerente, não existe continuidade entre os planos cristalinos da matriz e os planos cristalinos do precipitado e as discordâncias em movimento terão que curvarem-se entre os precipitados. Este mecanismo de endurecimento é denominado *endurecimento por dispersão de partículas incoerentes* ou mecanismo de Orowan. Se o precipitado for coerente, as discordâncias em movimento poderão cortá-lo ou cisalhá-lo. Este mecanismo de endurecimento é denominado *endurecimento por precipitação coerente*. A ocorrência de precipitados incoerentes é muito mais freqüente que a de precipitados coerentes. Partículas incoerentes em uma matriz metálica podem ser obtidas por metalurgia do pó, por solidificação e por precipitação no estado sólido. Partículas coerentes ocorrem apenas em alguns poucos sistemas em que as relações de coerência entre o precipitado e a matriz são cristalograficamente possíveis. Neste caso, o aparecimento da partícula se dá por precipitação no estado sólido. Nos estágios iniciais da precipitação, os precipitados são completamente coerentes, com o decorrer do tempo de tratamento térmico tornam-se maiores e semi-coerentes e finalmente incoerentes.

A figura 15.3 apresenta o mecanismo de Orowan para o endurecimento por dispersão de partículas incoerentes.

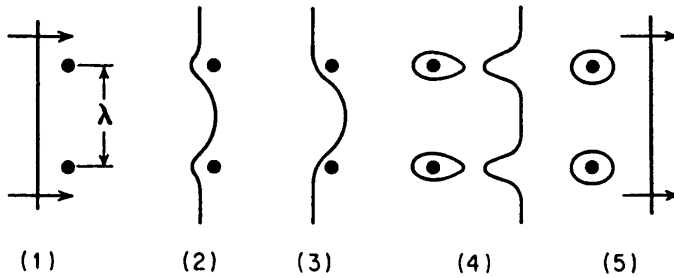
A equação que descreve o endurecimento pelo mecanismo de Orowan é a seguinte:

$$\sigma = \sigma_0 + K_4 G \frac{b}{\lambda}$$

onde

$K_4$  é uma constante e

$\lambda$  é o espaçamento médio entre as partículas.

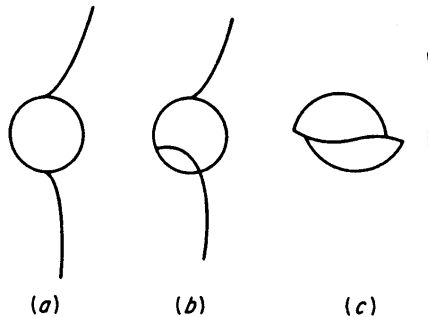


**Figura 15.3** — Mecanismo de Orowan para a interação de discordância com partículas incoerentes. Observe a formação de anéis ao redor das partículas.

O endurecimento por dispersão é proveniente do aumento de tensão necessária para encruvar a discordância entre os precipitados e a formação dos anéis é responsável pela alta taxa de encruamento das ligas com dispersão de precipitados.

A figura 15.4 ilustra de forma esquemática o cisalhamento de uma partícula causado pela passagem de uma discordância.

O endurecimento por precipitação coerente tem várias causas: aumento da área de interface causado pelo cisalhamento da partícula, criação de um contorno de antifase dentro da partícula (no caso da partícula ser uma fase ordenada), tensões de coerência, diferença de módulo de elasticidade entre a



**Figura 15.4** — Cisalhamento de uma partícula causado pela passagem de uma discordância.

matriz e o precipitado e diferença de força de Peierls-Nabarro na matriz e no precipitado. Para cada uma destas causas pode-se deduzir uma equação. Por outro lado, uma fórmula geral aproximada que engloba todos os efeitos mencionados é a seguinte:

$$\sigma = \sigma_0 + K_5 r^m (V_v)^n$$

onde

$K_5$ ,  $m$  e  $n$  são constantes positivas;

$r$  é o raio médio dos precipitados e

$V_v$  é a fração volumétrica dos mesmos.

Dentre os mecanismos de endurecimento mencionados, o mais efetivo é o endurecimento por precipitação coerente. Infelizmente, os sistemas que apresentam endurecimento por precipitação coerente são pouco freqüentes.

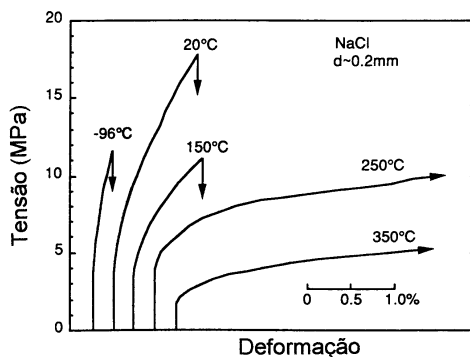
Finalmente, é importante destacar que a obtenção de ligas de alta resistência mecânica envolve a combinação de vários mecanismos de endurecimento.

## Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos, de uma maneira genérica, apresentam alto módulo de elasticidade, são frágeis e muito duros. A resistência à tração dos materiais frágeis é muito menor que as respectivas resistência à compressão e módulo de ruptura (MOR). O alongamento plástico da maioria dos materiais cerâmicos na temperatura ambiente é praticamente desprezível. Por outro lado, alguns monocristais como por exemplo NaCl, MgO e KBr apresentam considerável alongamento plástico quando ensaiados em flexão. O alongamento plástico dos materiais cerâmicos cresce com o aumento da temperatura de ensaio, conforme ilustra a figura 15.5.

Muitos materiais cerâmicos quando ensaiados em altas temperaturas e com cargas baixas (e constante) deformam-se plasticamente por fluência.

A presença de fase vítrea e porosidade nas cerâmicas tradicionais reduz consideravelmente a resistência mecânica. Por exemplo, a resistência mecânica da alumina contendo 25% em volume de poros é cerca de um terço da resistência mecânica da mesma alumina contendo 5% de porosidade.

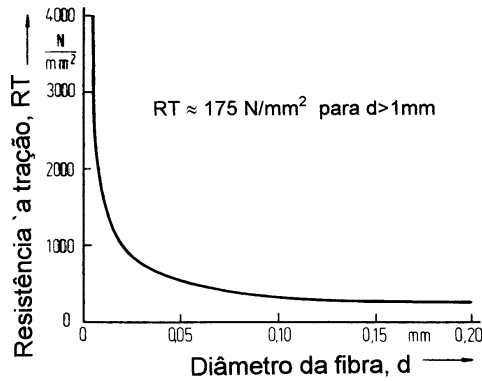


**Figura 15.5** — Efeito da temperatura na curva tensão versus deformação do cloreto de sódio policristalino com tamanho de grão constante ( $d = 200 \mu\text{m}$ ).

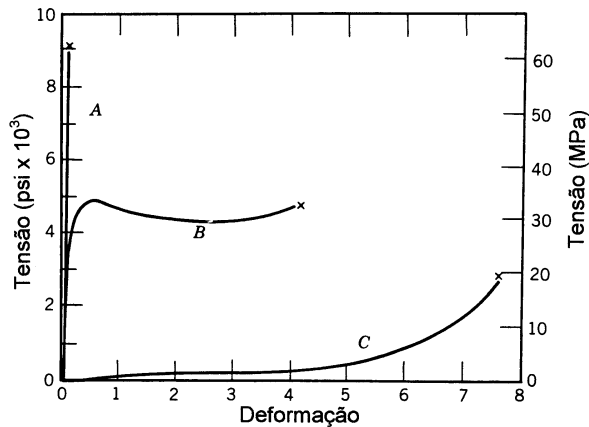
As fibras de vidro apresentam um comportamento mecânico pouco usual, quando comparado com amostras “normais”, isto é, com diâmetro superior a 1mm. A resistência mecânica das fibras aumenta acentuadamente com a diminuição do diâmetro das mesmas (vide figura 15.6). A explicação para este comportamento é que a diminuição da secção da fibra faz com que as dimensões e o número dos defeitos superficiais diminuam. Fibras com diâmetro por volta de  $1\mu\text{m}$  têm resistência mecânica próxima da resistência mecânica teórica. As fibras de vidro são muito utilizadas como reforço nos materiais compósitos de matriz polimérica. De uma maneira geral, os mecanismos de aumento de resistência dos vidros envolvem a diminuição de defeitos superficiais e a introdução de tensões de compressão na superfície.

## Propriedades mecânicas dos materiais poliméricos

Os materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico pouco uniforme. Por exemplo, um material termorígido ou um termoplástico vítreo (como o poliestireno) apresentam um comportamento tão frágil que lembra o comportamento mecânico de um material cerâmico. Por outro lado, os materiais termoplásticos parcialmente cristalinos apresentam curvas de tensão versus deformação no ensaio de tração que lembram os metais dúcteis. Já os elastômeros apresentam um comportamento atípico. Eles apresentam uma



**Figura 15.6** — Variação do limite de resistência em função do diâmetro para fibras de vidro (segundo E. Hornbogen).



**Figura 15.7** — Curvas tensão versus deformação obtidas no ensaio de tração de diferentes tipos de polímeros: comportamento frágil (A), comportamento dúctil (B) e comportamento elástico (C), (segundo W.D. Callister Jr.).

região elástica muito extensa. Além disto, esta região elástica não é totalmente linear, ao contrário da maioria dos sólidos. Estes três tipos de comportamento são ilustrados na figura 15.7. A curva A é típica de uma resina termorrígida, a curva B é típica de um termoplástico parcialmente cristalino e a curva C é típica de um elastômero. Além dos diferentes níveis de alongamento, o leitor deve observar os diferentes níveis de resistência dos três materiais.



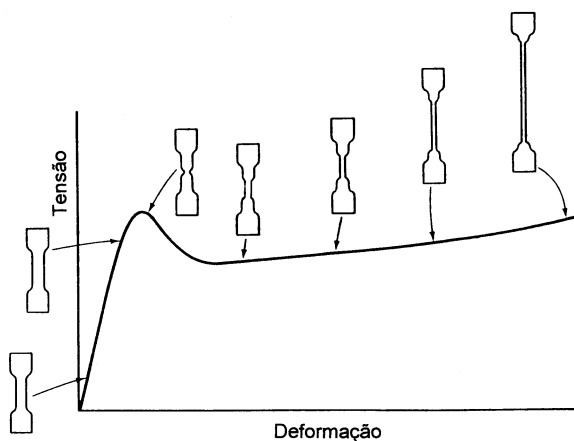
O comportamento mecânico dos polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos apresenta aspectos e particularidades que devem ser esclarecidos. A figura 15.8 apresenta uma curva tensão versus deformação típica deste tipo de material. Observe que o ponto de máximo está associado com o início da estrição, a qual propaga-se ao longo do corpo de prova à medida que o ensaio prossegue.

O início da estrição na curva da figura 15.8 está associado com a distribuição de tensões e com as condições de instabilidade ao longo do corpo de prova. Na região da estrição, as cadeias ficam orientadas e o material torna-se mais resistente à deformação.

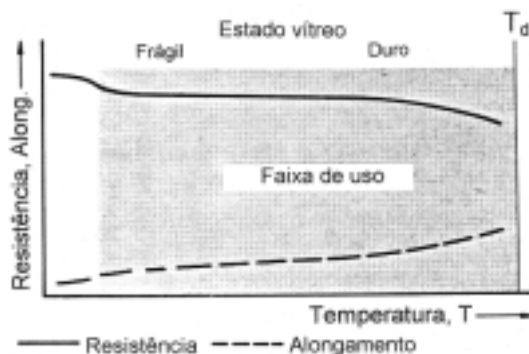
O efeito da temperatura no comportamento mecânico dos diferentes tipos de materiais poliméricos será discutido em seguida.

A figura 15.9 mostra o efeito da temperatura na resistência mecânica e no alongamento de um polímero termorígido. Conforme esperado, o aumento da temperatura tem efeito desprezível no comportamento mecânico de um termorígido. A temperatura máxima de uso é limitada pela temperatura de decomposição ( $T_d$ ).

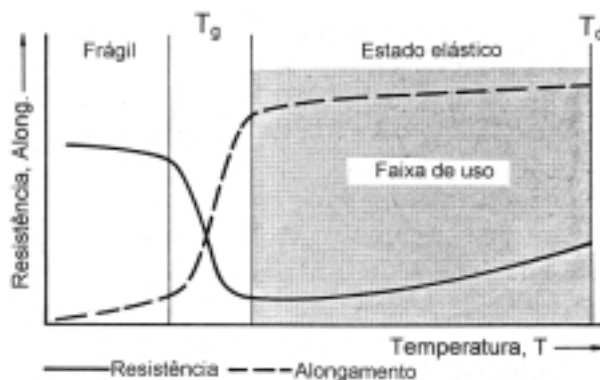
A figura 15.10 ilustra o acentuado efeito da temperatura no comportamento mecânico de um elastômero. Observe que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) define a faixa de uso deste tipo de material, pois abaixo de  $T_g$  o elastômero é duro e frágil. As temperaturas  $T_g$  dos elastômeros estão bem abaixo da temperatura ambiente.



**Figura 15.8** — Curva tensão versus deformação para um polímero termoplástico parcialmente cristalino (esquemática).



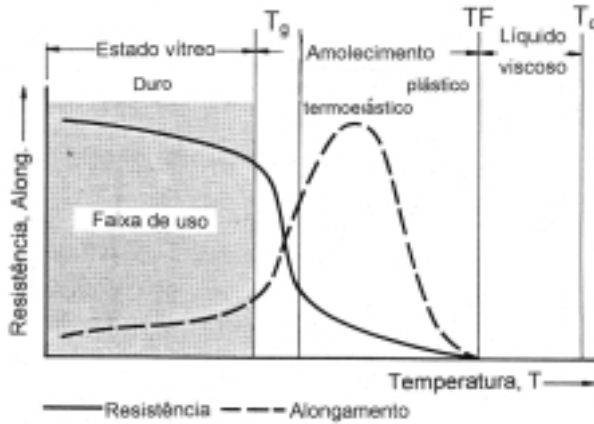
**Figura 15.9** — Efeito da temperatura no comportamento mecânico de um polímero termorígido. A região sombreada representa a faixa de uso.



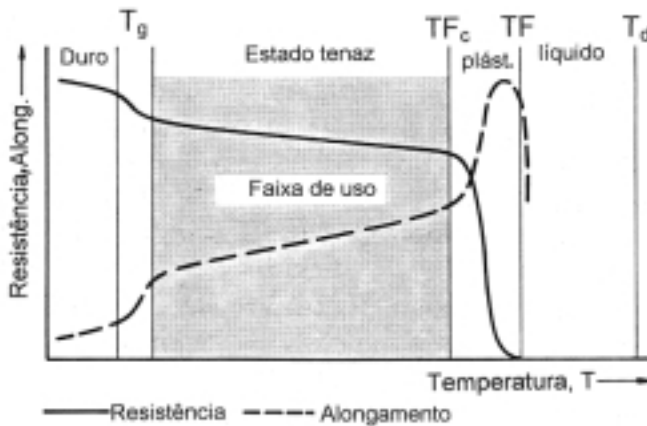
**Figura 15.10** — Efeito da temperatura no comportamento mecânico de um elastômero. A região sombreada representa a faixa de uso.

A figura 15.11 ilustra o efeito da temperatura no comportamento mecânico de um polímero termoplástico totalmente amorfo. Neste caso, a temperatura máxima de uso é definida pela temperatura de transição vítrea. Os valores de  $T_g$  para esta classe de polímeros situam-se na faixa de 70 a 150°C.

A figura 15.12 ilustra o efeito da temperatura no comportamento mecânico de um polímero parcialmente cristalino. Neste caso a temperatura mínima de uso é definida pelo valor de  $T_g$  e a temperatura máxima de uso é definida pela temperatura em que as regiões cristalinas tornam-se amorfas, também conhecida como temperatura de fusão cristalina ( $TF_c$ ).



**Figura 15.11** — Efeito da temperatura no comportamento mecânico de um termoplástico amorfo. A região sombreada representa a faixa de uso.



**Figura 15.12** — Efeito da temperatura no comportamento mecânico de um termoplástico parcialmente cristalino. A região sombreada representa a faixa de uso.

As temperaturas  $T_g$  dos polímeros parcialmente cristalinos situam-se muito abaixo da temperatura ambiente e suas temperaturas de fusão ( $TF$ ) estão situadas na faixa de 100 a 200°C.

Finalmente é importante destacar que a velocidade de deformação tem acentuada influência no comportamento mecânico dos polímeros. O aumento

da velocidade de deformação tem efeito similar ao efeito do abaixamento da temperatura de deformação., isto é, aumentam a resistência mecânica e diminuem o alongamento.

## Propriedades mecânicas dos materiais compósitos

Na previsão das propriedades de materiais compósitos é utilizada frequentemente a chamada *regra da mistura*:

$$P_M = P_1 f_1 + P_2 f_2 + \dots + P_i f_i$$

$$\sum f_n = 1$$

onde

$P_M$  é a propriedade da mistura;

$P_1 \dots P_i$  são os valores da propriedade de cada componente e

$f_1 \dots f_i$  são os valores da fração volumétrica de cada componente.

Para algumas propriedades tais como densidade e calor específico a regra da mistura fornece uma excelente aproximação. Na previsão das propriedades mecânicas, a regra da mistura nem sempre oferece uma boa aproximação. No caso da deformação plástica, dependendo da distribuição das fases e da orientação das tensões aplicadas, pode-se assumir que:

$$\sigma_M = \sigma_1 f_1 + \dots \sigma_i f_i$$

ou

$$\varepsilon_M = \varepsilon_1 f_1 + \dots \varepsilon_i f_i$$

onde

$\sigma$  representa as tensões e

$\varepsilon$  representa as deformações.

## Tenacidade

Freqüentemente, os materiais para aplicações estruturais precisam oferecer não apenas altos limites de escoamento e de resistência, mas também

boa tenacidade. A tenacidade de um material é a sua capacidade para absorver energia na região plástica. Uma maneira de se avaliar a tenacidade de um material é através da área total sob a curva tensão versus deformação obtida em um ensaio de tração. Esta área é uma indicação da quantidade de trabalho por unidade de volume que pode ser realizado no material sem causar a sua fratura. A tenacidade está relacionada tanto com a resistência quanto com a ductilidade do material.

A tenacidade à fratura pode ser definida de uma maneira mais precisa como sendo a habilidade do material em resistir à propagação instável de uma trinca, quando submetido a um carregamento estático. Um parâmetro muito utilizado para quantificar a tenacidade à fratura é o fator intensificador de tensão crítico ( $K_{IC}$ ).

Infelizmente, aumentos de dureza, limite de escoamento e limite de resistência, por meio, por exemplo, de modificações microestruturais, estão frequentemente associados com perdas de tenacidade. Cabe ao especialista em materiais procurar a melhor combinação entre resistência mecânica e tenacidade. A tabela 15.1 apresenta valores de limite de escoamento e de  $K_{IC}$  para alguns materiais de engenharia.

**Tabela 15.1** — Valores de limite de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ) e de tenacidade ( $K_{IC}$ ) para alguns materiais de engenharia.

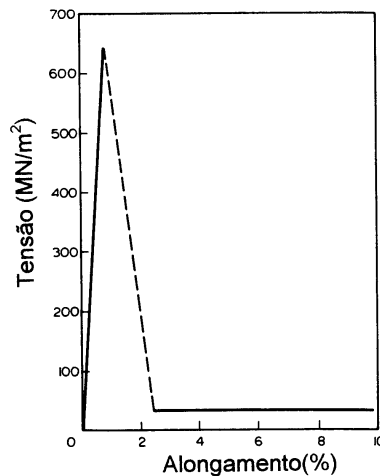
Material	$\sigma_{0,2}$ (em MPa)	$K_{IC}$ (em $\text{MNm}^{-3/2}$ )
Liga Al-4%Cu	405	26
Liga Al-3%Mg-7%Zn	500	25
Liga Ti-6%Al-1%V	850	60
Liga Ti-6%Al-4%V	1020	52
Aço inox. austenítico (18%Cr-8%Ni)	240	200
Aço inox. martensítico (12%Cr)	1550	50
Aço A533 (0,25%C e 1,3%Mn)	450	120
Aço maraging (18%Ni-8%Co-4%Mo)	1930	74
Alumina	275-550*	3,0-5,3
Vidro comum	69*	0,7-0,8
Polimetilmetacrilato (PMMA)	48-76**	1,0
Poliestireno (PS)	36-52**	0,8-1,1

\* Módulo de ruptura (MOR)

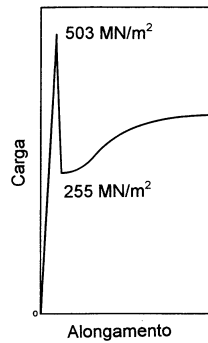
\*\* Resistência à tração

## Exercícios

1. Discuta a importância do escorregamento com desvio (“cross-slip”) de discordâncias no encruamento dos metais puros e soluções sólidas.
2. Discuta o efeito da energia de defeito de empilhamento no encruamento dos metais puros e soluções sólidas.
3. Por que o ferro encrua menos que o cobre?
4. Discuta o efeito da temperatura no encruamento dos metais e ligas.
5. Relacione a ocorrência de células de discordâncias durante a deformação plástica com a energia de defeito de empilhamento.
6. Utilizando a teoria de discordâncias, dê pelo menos três razões para a ocorrência de endurecimento por deformação.
7. A figura abaixo mostra a curva tensão versus deformação para um “whisker” de cobre. Explique a queda da tensão (linha tracejada) com auxílio das equações fundamentais da deformação plástica.

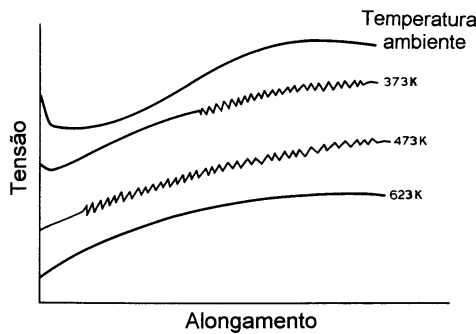


8. A figura na página seguinte apresenta a curva carga versus alongamento para um aço baixo carbono recozido. Explique a queda da tensão com auxílio das equações fundamentais da deformação plástica.
9. Quais as principais causas do endurecimento por solução sólida?
10. Considere um aço inoxidável austenítico contendo 19% Cr e 11% Ni. Discuta e compare os efeitos das adições de 1% em átomos de molibdênio e



de 1% em átomos de carbono no limite de escoamento, no encruamento e no limite de resistência. Considere os átomos em solução sólida.

11. A figura abaixo apresenta curvas tensão versus deformação (somente a parte plástica) para ferro policristalino recozido contendo baixo teor de carbono. Explique a ocorrência de serrilhado (efeito Portevin-Le Chatelier) em algumas temperaturas.



12. Apresente curvas tensão versus deformação esquemáticas obtidas em ensaio de tração para o cobre e o latão Cu-30% Zn. Justifique as diferenças.

13. Quais as características da partícula no endurecimento por precipitação coerente?

14. Quais as características da partícula no endurecimento por dispersão?

15. Apresente em um mesmo gráfico curvas tensão versus deformação esquemáticas para o alumínio, a alumina e o polietileno.

16. Discuta as diferenças entre a ocorrência de estricção no ensaio de tração de um metal dúctil e de um polímero termoplástico parcialmente cristalino.

17. Discuta os mecanismos de aumento de resistência mecânica dos vidros.
18. Suponha um material compósito constituído de 85% em peso do carbono WC em uma matriz de cobalto metálico. Discuta a validade da regra da mistura para a previsão da densidade e da dureza do compósito a partir dos valores destas propriedades dos componentes.
19. Em geral, tratamentos térmicos que causam aumentos de dureza, limite de escoamento e limite de resistência, acarretam perda de tenacidade. Justifique.

## Bibliografia consultada

- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- ERHARD HORNBÖGEN; *Werkstoffe*, Fünfte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- GEORGE E. DIETER; *Mechanical metallurgy*, Second edition, McGraw-Hill, Tokyo, 1976.
- R. W. K. HONEYCOMB; *The plastic deformation of metals*, Second Edition, Edward Arnold, London, 1985.
- JOHN W. MARTIN; *Micromechanisms in particle-hardened alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
- MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.
- DAVID W. RICHESON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- ECKARD MACHERAUCH; *Praktikum in Werkstoffkunde*, 10. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1992.



## Propriedades Elétricas

Neste capítulo serão discutidas as propriedades elétricas dos materiais. Serão abordadas a condutividade (resistividade) elétrica, a supercondutividade, a termoeletricidade, a ferroeletricidade e a piezoeletricidade. As propriedades elétricas serão relacionadas com a estrutura e a microestrutura dos materiais. Até agora neste texto, quando a palavra estrutura foi mencionada referia-se à estrutura cristalina e na maioria dos casos, os átomos eram considerados esferas rígidas. Neste capítulo, o conceito de estrutura será estendido para o nível sub-atômico e serão introduzidos conceitos como estrutura eletrônica, níveis de energia e bandas de energia.

### Condutividade elétrica

Por volta de 1820, os físicos já podiam produzir e detectar correntes elétricas. Eles podiam também medir as diferenças de potencial que as causavam. Além disto, eles já conseguiam quantificar a resistência elétrica dos materiais condutores. Em 1827, o físico alemão Georg Simon Ohm (1787-1854) formulou a lei que relaciona a diferença de potencial ( $U$ ), a resistência elétrica ( $R$ ) e a corrente elétrica ( $i$ ):

$$U = Ri$$

A diferença de potencial é medida em Volts (V) ou em J/C, a corrente é medida em Ampères (A) ou em C/s e a resistência elétrica é medida em Ohms ( $\Omega$ ) ou em V/A.

O valor de  $R$  depende do material e da geometria do condutor e é para muitos materiais independente da corrente elétrica.

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) é uma propriedade do material e está relacionada com a resistência elétrica da seguinte maneira:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

onde

$A$  é a área da secção reta perpendicular à direção da corrente e

$l$  é a distância entre dois pontos em que a tensão é medida.

A resistividade elétrica é denominada resistência elétrica específica por alguns autores. A unidade oficial de  $\rho$  é  $\Omega\text{m}$ , mas ela é frequentemente expressada em  $\Omega\text{cm}$ . A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) indica a facilidade com que um material conduz corrente elétrica e é o inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

A unidade da condutividade elétrica é  $(\Omega\text{m})^{-1}$  ou  $(\Omega\text{cm})^{-1}$ . A condutividade elétrica é, dentre as propriedades dos materiais, a que apresenta valores mais característicos e distantes. Por exemplo, a condutividade elétrica de um condutor, como a prata ou o ouro, é mais de 20 ordens de grandeza maior que a condutividade de um isolante, como o polietileno. Em função dos valores de condutividade ou de resistividade, os materiais podem ser classificados como: condutores, semicondutores e isolantes. A tabela 16.1 apresenta a resistividade elétrica de alguns materiais de engenharia.

**Tabela 16.1** — Resistividade elétrica de alguns materiais.

Material	Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )
<b>Condutores</b>	
prata	$1,7 \times 10^{-6}$
cobre	$1,8 \times 10^{-6}$
$\text{ReO}_3$	$2 \times 10^{-6}$
alumínio	$3 \times 10^{-6}$
ferro	$13 \times 10^{-6}$
$\text{CrO}_2$	$3 \times 10^{-6}$
grafita	$1,0 \times 10^{-6}$
<b>Semicondutores</b>	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$10^{-2}$
$\text{B}_4\text{C}$	0,5
SiC	10
germânio	40
silício	$2 \times 10^{-5}$
<b>Isolantes</b>	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$> 10^{14}$
$\text{SiO}_2$	$> 10^{14}$
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$> 10^{14}$
MgO	$> 10^{14}$
borracha vulcanizada	$10^{14}$
nylon	$10^{14}$
PTFE (teflon)	$10^{16}$
poliestireno	$10^{18}$

## Mecanismos de condução e bandas de energia

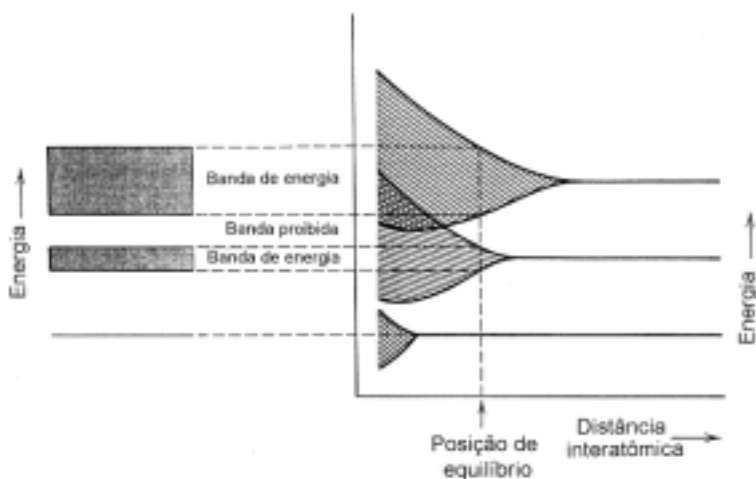
A condutividade elétrica de um material depende do número de condutores ou transportadores de cargas por unidade de volume ( $n$ ), da carga ( $q$ ) de cada condutor e da sua mobilidade ( $m$ ):

$$\sigma = n q m$$

Tanto o número de condutores ( $n$ ) como a sua mobilidade ( $m$ ) dependem da temperatura. Os condutores ou transportadores de cargas podem ser

ânions, cátions, elétrons e vazios eletrônicos (“electron holes”). A condução iônica é de importância secundária nos sólidos em temperaturas moderadas e baixas e tem alguma importância em altas temperaturas. A condução iônica desempenha um papel importante nos líquidos.

Os principais transportadores de carga nos sólidos são os elétrons. Em um átomo isolado, os elétrons ocupam determinados níveis e sub-níveis de energia. Em um cristal contendo muitos milhões de átomos, os níveis de energia superpõe-se e são substituídos por bandas densamente preenchidas, conforme ilustra a figura 16.1.

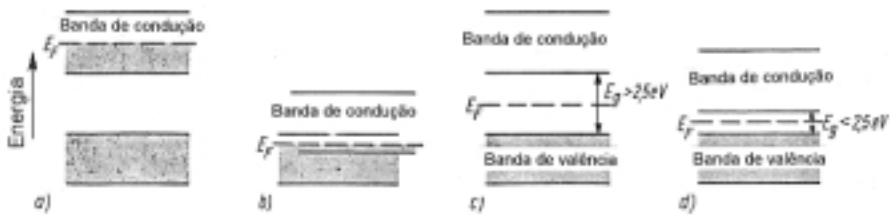


**Figura 16.1** — Origem das bandas de energia devido à aproximação dos átomos.

A figura 16.2 apresenta os quatro tipos característicos de estrutura de bandas de energia. Nela podem ser observadas as bandas de valência, proibida e de condução. Em uma determinada banda de energia, semi-preenchida e a 0 K, o nível de Fermi ( $E_F$ ) é a energia do estado de mais alta energia.

A figura 16.2 a é típica de um metal monovalente como o cobre, enquanto a figura 16.2 b é típica de um metal bivalente, como o magnésio. Nas figuras 16.2 c e d pode-se observar a presença de uma banda proibida, cuja largura ( $E_g$ ; “energy band gap”) é muito maior para um isolante do que para um semicondutor.

Os metais apresentam alta condutividade elétrica porque suas bandas de energia só são parcialmente preenchidas. Como existem estados de energia



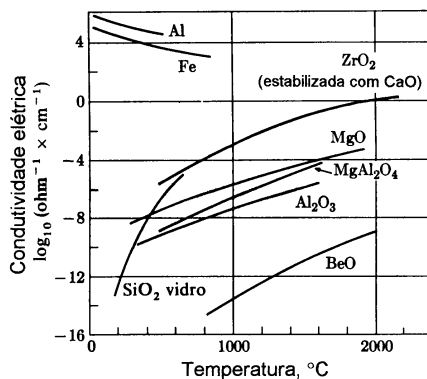
**Figura 16.2** — Principais tipos de estruturas de bandas de energia em sólidos a 0 K. a) condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada; b) condutor metálico com superposição da banda de valência (totalmente preenchida) com a banda de condução vazia; c) isolante; d) semiconductor.

vazios adjacentes aos estados ocupados, a aplicação de um campo elétrico pode acelerar facilmente os elétrons produzindo corrente elétrica. Além disto, a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução é relativamente fácil nos metais. Qualquer fato que dificulte o movimento dos elétrons, reduz a condutividade elétrica. Por exemplo, a vibração térmica (aumento da temperatura), átomos de soluto e defeitos cristalinos aumentam a resistividade elétrica dos metais.

Os materiais semicondutores apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia. Como a largura da banda proibida é relativamente pequena, ela pode ser suplantada com alguma facilidade e elétrons podem ser promovidos para a banda de condução, por exemplo, por ativação térmica e por adição de pequenas quantidades de soluto (“dopantes”). Para que o leitor possa ter uma idéia mais quantitativa, são apresentados alguns valores da largura da banda proibida de vários materiais a 20°C: diamante (6 eV), SiC (3 eV), silício (1,1 eV), germânio (0,7 eV), InSb (0,18 eV) e estanho cinzento (0,08 eV).

Nos materiais isolantes, como os polímeros e a maioria dos materiais cerâmicos, a banda proibida é muito larga e difícil de ser suplantada. Por esta razão, a condutividade elétrica destes materiais é muito baixa.

É interessante destacar que a temperatura exerce efeitos opostos na condutividade elétrica dos diferentes materiais. Enquanto um aumento de temperatura diminui a condutividade dos materiais metálicos, a condutividade dos semicondutores e isolantes é aumentada. A figura 16.3 mostra o efeito da temperatura na condutividade elétrica de vários materiais.



**Figura 16.3** — Efeito da temperatura na condutividade elétrica de vários materiais (segundo L.H. van Vlack).

## Resistividade elétrica dos metais e ligas

A alta condutividade elétrica dos materiais metálicos é devida ao grande número de condutores de carga (elétrons livres) que podem ser facilmente promovidos acima do nível de Fermi. Em uma rede cristalina isenta de vibrações (0 K) e de defeitos, a resistividade elétrica é teoricamente nula. A resistência elétrica dos metais e ligas tem origem no espalhamento dos elétrons pelas vibrações da rede, pelos átomos de impureza e pelos defeitos cristalinos. A resistividade elétrica de um material metálico monofásico pode ser considerada (*regra de Matthiessen*) como sendo a soma de várias parcelas:

$$\rho = \rho_t + \rho_i + \rho_d$$

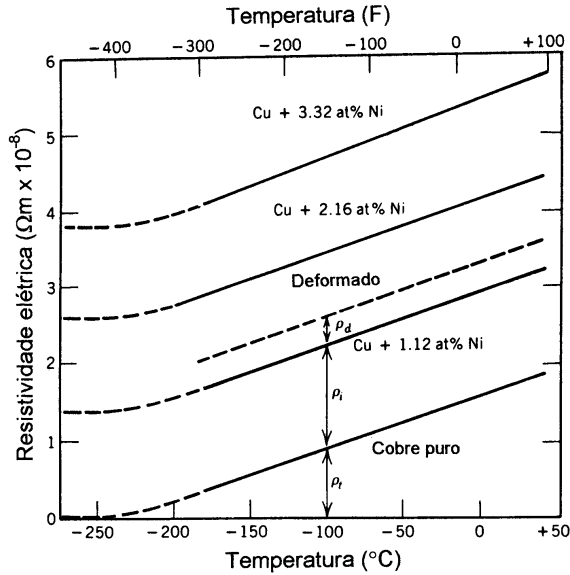
onde

$\rho_t$  é a contribuição proveniente das vibrações térmicas;

$\rho_i$  é devida às impurezas e

$\rho_d$  é a contribuição devida à deformação, ou seja, aos defeitos cristalinos.

A figura 16.4 ilustra, para o cobre, as contribuições da temperatura, da deformação plástica e do soluto (níquel) em solução sólida na resistividade elétrica. A magnitude das três contribuições é comparada para a temperatura de  $-100^\circ\text{C}$ .



**Figura 16.4** — Variação da resistividade elétrica com a temperatura para o cobre puro e para três soluções sólidas Cu-Ni. O efeito da deformação na resistividade da liga Cu + 1,12 at.%Ni também é apresentado (segundo W. D. Callister, Jr. ).

A contribuição da temperatura, acima da temperatura de Debye, geralmente obedece uma relação linear:

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

onde

$\rho_0$  e  $a$  são constantes dependentes do material.

A contribuição dos átomos de soluto em solução sólida é descrita pela regra de Nordheim:

$$\rho_i = A c_i (1 - c_i)$$

onde

$A$  é uma constante e

$c_i$  é a fração atômica de soluto.

A figura 16.5 ilustra a regra de Nordheim para o sistema prata-ouro em três temperaturas diferentes.

Para ligas bifásicas freqüentemente a relação seguinte é obedecida:

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta$$

onde

$\rho_\alpha$  é a resistividade elétrica da fase  $\alpha$ ;

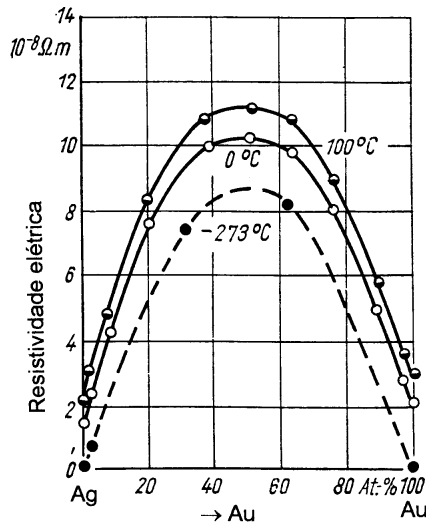
$V_\alpha$  é a fração volumétrica da fase  $\alpha$ ;

$\rho_\beta$  é a resistividade elétrica da fase  $\beta$  e

$V_\beta$  é a fração volumétrica da fase  $\beta$ .

## Condutividade elétrica dos materiais iônicos

A condução elétrica nos sólidos iônicos é resultado da soma de duas contribuições: a contribuição eletrônica e a contribuição iônica. A importância de cada contribuição depende do material, de sua pureza e principalmente da temperatura. Embora o modelo de bandas de energia também seja válido para os sólidos iônicos, o número de elétrons na banda de condução é muito



**Figura 16.5** — Variação da resistividade elétrica com a composição no sistema prata-ouro, para três temperaturas diferentes (segundo W. Schatt).



baixo e a contribuição iônica freqüentemente é predominante. A difusão dos íons (transportadores de carga) depende da existência de defeitos puntiformes, principalmente lacunas catiônicas e aniônicas, na rede cristalina. A condutividade iônica ( $\sigma_i$ ) pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\sigma_i = Ne^2 \frac{D}{kT} = \frac{Ne^2}{kT} D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

onde

$N$  é o número de posições iônicas de um mesmo sinal por unidade de volume;

$e$  é a carga do elétron;

$D$  é a difusividade;

$k$  é a constante de Boltzmann;

$T$  é a temperatura em graus K e

$Q$  é a energia de ativação para a difusão.

A condutividade elétrica dos sólidos iônicos (e covalentes), em geral, aumenta com a temperatura. A condutividade elétrica de um sólido iônico, ao contrário de um covalente, aumenta abruptamente ao se fundir, devido à sua condutividade iônica. Esta diferença de comportamento é um bom critério para diferenciá-los.

## Condutividade elétrica dos materiais covalentes

A estrutura de bandas dos polímeros tradicionais é típica de isolantes. A condutividade elétrica da maioria dos polímeros comerciais na temperatura ambiente encontra-se na faixa entre  $10^{-10}$  e  $10^{-17} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Nos polímeros de alta pureza a condução é eletrônica. Por outro lado, a condução iônica pode ser ativada pela presença de impurezas, restos de monômeros e catalizadores ou pelo aumento da temperatura. A presença de aditivos condutores pode aumentar a condutividade elétrica para valores na faixa entre 1 e  $50 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , como é o caso de algumas borrachas de silicone.

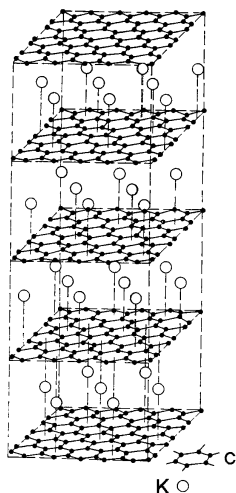
Alguns polímeros condutores foram descobertos recentemente. Eles apresentam condutividades tão altas como  $1,5 \cdot 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , o que representa, em termos de volume  $\frac{1}{4}$  da condutividade do cobre, ou o dobro, em termos de peso. Exemplos de polímeros condutores são o poliacetileno e a polianili-

na. Os mecanismos de condução dos polímeros condutores são pouco conhecidos.

A grafita é um material covalente que apresenta um comportamento elétrico muito interessante. No plano basal, (0001), a sua condutividade elétrica é da mesma ordem de grandeza da dos condutores metálicos. Por outro lado, na direção  $c$ , perpendicular ao plano basal, sua condutividade é  $10^5$  vezes menor. A figura 16.6 apresenta a estrutura de camadas da grafita. A condução eletrônica parece ter origem na mobilidade eletrônica dentro de cada anel hexagonal de átomos de carbono e ocorre ao longo de cada camada. A introdução de átomos estranhos intercalados entre as camadas, como por exemplo o potássio na figura 16.6, aumenta o número de transportadores de carga e a condutividade elétrica da grafita.

## Supercondutividade

Em 1911, o cientista holandês Heike Kamerling-Onnes (1853-1926) observou que a resistividade elétrica do mercúrio diminuía lentamente com a temperatura até que por volta de 4,2 K ela bruscamente desaparecia. Esta foi a primeira vez que um material com resistência elétrica nula foi observado. Ele denominou o fenômeno de supracondutividade, o qual evoluiu para a atual denominação *supercondutividade*. A temperatura em que a resistência



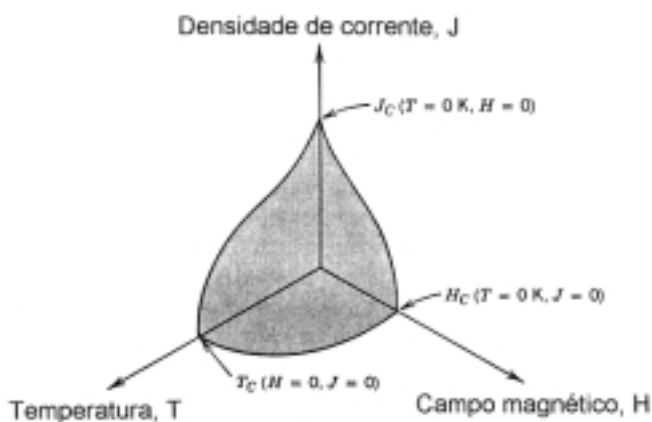
**Figura 16.6** — Estrutura de camadas da grafita com a presença de átomos de potássio intercalados entre as camadas (segundo W. Schatt).

elétrica de alguns materiais torna-se bruscamente nula chama-se temperatura crítica ( $T_c$ ). Kamerling-Onnes recebeu o prêmio Nobel de física de 1913 pelo seu descobrimento.

Até 1986, os melhores supercondutores apresentavam temperatura crítica não superior a 23 K. Em outras palavras, o material deveria ser resfriado em hélio líquido para tornar-se supercondutor. Os supercondutores que apresentavam temperaturas críticas mais altas eram compostos à base de nióbio:  $Nb_3Ge$  (23,0 K),  $Nb_3Al$  (18,9 K),  $Nb_3Sn$  (18,3 K) e a solução sólida Nb-Ti (10,2 K).

Em abril de 1986, nos laboratórios da IBM em Zurique, foram descobertos materiais supercondutores cerâmicos com temperaturas críticas bem mais altas. Uma das cerâmicas supercondutoras mais conhecida e promissora é o óxido misto  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , cuja temperatura crítica está por volta de 100 K. Portanto, estas cerâmicas não necessitam mais de resfriamento em hélio líquido e tornam-se supercondutoras quando resfriadas em nitrogênio líquido (77 K), o qual é muito mais barato que o hélio.

A supercondutividade desaparece se a temperatura do material superar a temperatura crítica ou se ele for submetido a um forte campo magnético ou corrente elétrica. Portanto, além da temperatura crítica, dois outros parâmetros são importantes para caracterizar um supercondutor: o campo magnético crítico e a corrente crítica. A figura 16.7 ilustra de maneira esquemática as condições em que um material é supercondutor.



**Figura 16.7** — Superfície abaixo da qual o material é supercondutor e acima da qual ele torna-se um condutor (ou isolante) normal.

As cerâmicas supercondutoras descobertas recentemente encontram-se em fase de aperfeiçoamento, pois embora apresentem temperaturas críticas muito mais altas que os compostos intermetálicos e ligas de nióbio, suas correntes críticas são várias ordens de grandeza menores.

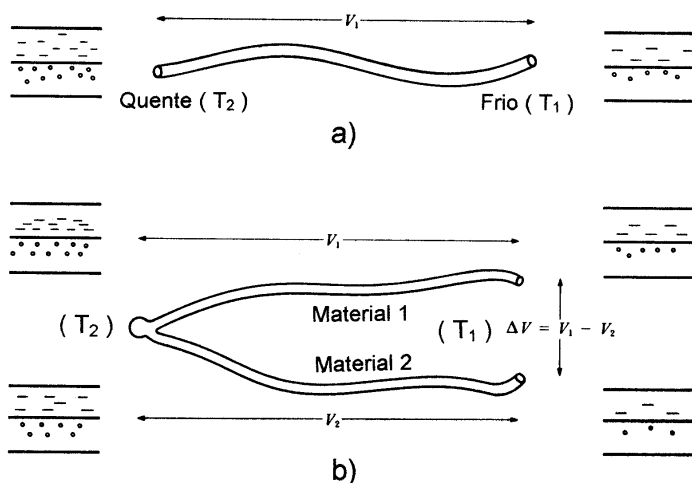
## Termoeletricidade

Considere um fio condutor em que uma ponta é mantida fria, em uma temperatura  $T_1$ , e a outra ponta é mantida quente, em uma temperatura  $T_2$ . Na ponta quente, os elétrons serão em média excitados para níveis mais altos de energia, isto é, existirão mais elétrons com energia superior à energia do nível de Fermi. Os elétrons de maior energia diminuem sua energia difundindo-se para a ponta fria. Portanto, a ponta fria torna-se carregada negativamente e uma diferença de potencial é induzida ao longo do fio. Esta diferença de potencial está associada com uma corrente elétrica, que é igual à diferença de potencial dividida pela resistência do fio. A diferença de potencial induzida é função apenas do material e das temperaturas ( $T_1$  e  $T_2$ ) das pontas e não é função da distribuição de temperaturas ao longo do fio. Este efeito, denominado *efeito Seebeck* foi descoberto em 1822. Se um único fio for utilizado, a diferença de potencial não pode ser medida.

Por outro lado, se as pontas de dois fios de materiais diferentes forem soldadas, aparecerá entre as duas pontas não soldadas uma diferença de potencial da ordem de milivolts (vide figura 16.8).

A diferença de potencial depende dos materiais dos dois fios e da diferença de temperatura entre a junta soldada (geralmente, ponta quente) e a junta fria. Em 1888, Le Chatelier usou pela primeira vez um termopar como instrumento de medição de temperatura. Os pares mais utilizados são Cu/Cu-40%Ni (constantan), para medição de temperaturas até 315°C, Fe/Cu-40%Ni, para medição de temperaturas até 950°C, Ni-10%Cr (chromel)/Ni-2%Al-3%Mn-1%Si (alumel), para medição de temperaturas até 1200°C e Pt/Pt-Rh, para medição de temperaturas até 1500°C.

A termoeletricidade tem algumas aplicações em aquecimento e refrigeração, cuja discussão foge do escopo deste texto.



**Figura 16.8** — Ilustração do efeito Seebeck para: a) um único fio condutor e b) para dois fios condutores de materiais diferentes (segundo D.R. Askeland).

## Comportamento dielétrico

Um material dielétrico é um material isolante que apresenta em nível atômico ou molecular regiões carregadas positivamente separadas de regiões carregadas negativamente. A *constante dielétrica* de um material é muito importante no projeto e na sua utilização em capacitores.

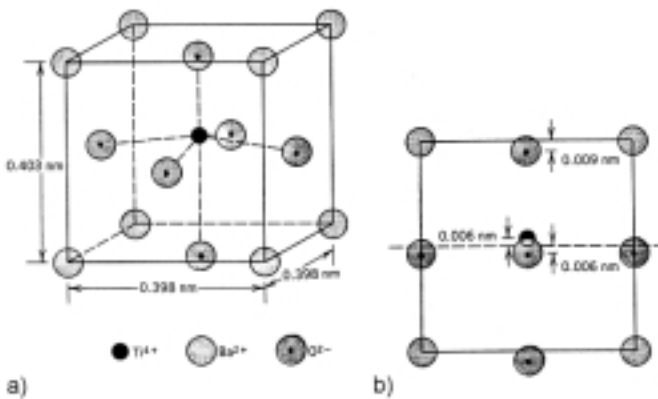
As propriedades dielétricas são muito importantes no desempenho de um isolante. Neste caso, a *rigidez dielétrica* é de fundamental importância. Ela indica em que grau o material é isolante. Ela é uma medida da tensão máxima que o material pode suportar antes de perder suas características de isolante. Os valores de rigidez dielétrica dos polímeros, cerâmicas e vidros estão na faixa de 10 a 40 V/mm.

Os *materiais ferroelétricos* são materiais dielétricos que podem apresentar polarização na ausência de campo elétrico. Um exemplo típico de material ferroelétrico é o titanato de bário, conforme ilustra a figura 16.9.

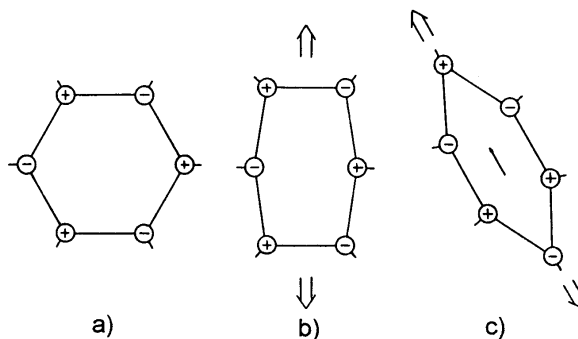
A polarização espontânea é consequência do posicionamento dos íons dentro da célula unitária. Os íons  $O^{2-}$  estão localizados ligeiramente abaixo do centro da face. Quando o titanato de bário é aquecido acima de  $120^{\circ}C$ , ele

torna-se cúbico e perde seu carácter ferroelétrico. Vários outros materiais apresentam ferroeletricidade, sendo que um dos mais promissores é o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ). Os materiais ferroelétricos apresentam constante dielétrica extremamente alta e capacitores fabricados com eles podem ser muito menores que os fabricados com outros materiais dielétricos.

Os *materiais piezoeétricos* são materiais dielétricos nos quais a polarização pode ser induzida pela aplicação de forças (tensões) externas. Este fenómeno é ilustrado na figura 16.10.



**Figura 16.9** — Titanato de bário: a) célula unitária tetragonal; b) projeção mostrando o deslocamento dos íons  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{O}^{-2}$  em relação ao centro da face (segundo W. D. Callister, Jr.).



**Figura 16.10** — Efeito da aplicação de tensão mecânica na polarização de um material piezoeétrico: a) ausência de tensão e de polarização; b) presença de tensão e ausência de polarização; c) presença de tensão e de polarização.

Quando uma força é aplicada em um material piezoelétrico, um campo elétrico é gerado. Invertendo-se o sinal da força, por exemplo de compressão para tração, a direção do campo gerado é invertida. As tensões mecânicas podem polarizar um cristal deslocando a posição relativa de seus íons, desde que o cristal não apresente centro de simetria. Os materiais piezoelétricos são utilizados como transdutores, que são componentes que convertem energia elétrica em deformação mecânica e vice-versa. Eles são usados, por exemplo, em microfones. Os principais materiais piezoelétricos são: quartzo, titanato de bário, titanato de chumbo e zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ).

## Exercícios

1. Um determinado condutor de alumínio apresenta na temperatura ambiente valores de condutividade elétrica e de mobilidade eletrônica de  $3,8 \cdot 10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$  e  $0,0012 \text{ m}^2/\text{Vs}$ , respectivamente. Considere a densidade do alumínio  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ; a massa molecular do alumínio  $26,98 \text{ g}$  e a carga do elétron  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Pergunta-se: a) qual o número de elétrons livres (condutores de carga) por metro cúbico de alumínio na temperatura ambiente?; b) qual o número de elétrons livres por átomo de alumínio?
2. O cloreto de sódio é isolante no estado sólido. Entretanto, no estado líquido, ele é um bom condutor. Justifique.
3. Em geral, a condutividade elétrica de todos os materiais depende da temperatura. A baixa condutividade dos isolantes aumenta com a temperatura, enquanto a condutividade dos condutores diminui com ela. Discuta o comportamento mencionado, levando em conta o efeito da temperatura no número de elétrons disponíveis para a condução e na frequência de colisões dos elétrons com a rede.
4. As condutividades elétricas da maioria dos metais decrescem gradualmente com a temperatura, mas a condutividade intrínseca dos semicondutores sempre cresce rapidamente com a temperatura. Justifique a diferença.
5. O efeito da temperatura na condutividade elétrica é, em geral, mais acentuado para um semicondutor do que para um isolante. Justifique.
6. A adição de pequenas quantidades (menos de uma parte por milhão) de arsênio no germânio aumenta drasticamente sua condutividade elétrica (semicondutor do tipo n). Explique este comportamento.

7. A adição de pequenas quantidades (menos de uma parte por milhão) de gálio no germânio aumenta drasticamente sua condutividade elétrica (semicondutor do tipo p). Explique este comportamento.
8. O resfriamento rápido de fios de alumínio a partir de cerca de 500°C em água gelada, aumenta a resistividade elétrica dos mesmos em 0,18%, se a medida for realizada imediatamente após o resfriamento. Este aumento de resistividade desaparece em cerca de 25 minutos. Justifique este comportamento.
9. A deformação plástica de um metal ou liga aumenta sua resistividade elétrica e o seu posterior recozimento a diminui. Justifique este comportamento.
10. Por que pequenas adições de soluto aumentam a condutividade elétrica do germânio (vide questões 6 e 7) e diminuem a condutividade elétrica do cobre?
11. Suponha que em um fio condutor confeccionado com material bifásico, as duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ) estão distribuídas alternadamente em série. Deduza a expressão que relaciona a resistividade total da liga com as resistividades das fases e suas respectivas frações volumétricas ( $\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta$ ).
12. Explique o funcionamento de um termopar utilizado para medição de temperaturas.
13. Apresente curvas de resistividade elétrica versus temperatura para um condutor normal (por exemplo, cobre) e para um supercondutor (por exemplo, nióbio).
14. Em 1957, os físicos americanos John Bardeen, Leon Cooper e J. Robert Schrieffer propuseram uma teoria para explicar a supercondutividade (teoria BCS). Em 1972, eles ganharam o prêmio Nobel de física por esta teoria. Consulte os livros de física do estado sólido e explique de uma maneira simplificada a teoria BCS. Suponha que os elétrons são pessoas movimentando-se em uma praça superlotada.
15. Aproveite a presença dos livros do exercício anterior e explique o que é o efeito Meissner.
16. Pode um condutor metálico apresentar os fenômenos de ferroeletricidade e/ou piezoeletricidade ?



## Bibliografia consultada

ROBERT M. ROSE, LAWRENCE A. SHEPARD & JOHN WULFF; *The structure and properties of materials*. Volume IV: Eletronic properties. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

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

WERNER SCHATT; *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, 6<sup>a</sup> Auflage, Dr. Alfred Hüthing Verlag, Heidelberg, 1987.

LAWRENCE HALL VAN VLACK; *Propriedades dos materiais cerâmicos*; tradução, Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

DAVID W. RICHERSON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

DONALD R. ASKELAND; *The science and engineering of materials*, Second SI Edition, Chapman & Hall, London, 1993.

## Propriedades Térmicas

Neste capítulo serão discutidas as propriedades térmicas dos materiais. Por propriedades térmicas deve-se entender a resposta ou reação do material à aplicação de calor. Quando um sólido absorve calor, sua temperatura aumenta e sua energia interna também. Os dois tipos principais de energia térmica em um sólido são a energia vibracional dos átomos ao redor de suas posições de equilíbrio e a energia cinética dos elétrons livres. Serão abordadas neste capítulo: a capacidade térmica, a expansão ou dilatação térmica e a condutividade térmica.

### Capacidade térmica

Se tomarmos massas idênticas de dois materiais diferentes na mesma temperatura inicial e cedermos a eles uma mesma quantidade de calor, os dois atingirão temperaturas finais de equilíbrio diferentes.

A capacidade térmica é a propriedade que indica a aptidão do material em absorver calor do meio externo. Ela representa a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de uma unidade. A definição matemática da capacidade térmica ( $C$ ) é :

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

onde

$dQ$  é a energia necessária para produzir uma mudança  $dT$  de temperatura.

As unidades mais comuns de capacidade térmica são J/mol K ou cal/mol K. Frequentemente, utiliza-se o termo *calor específico* para repre-

sentar a capacidade térmica por unidade de massa (J/kg K). O calor específico pode ser determinado mantendo-se o volume do material constante ( $c_v$ ) ou mantendo-se a pressão externa constante ( $c_p$ ). As definições termodinâmicas de  $c_v$  e  $c_p$  são as seguintes:

$$c_v = \left( \frac{dE}{dT} \right)_v \quad \text{e} \quad c_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

onde

$E$  é a energia interna e

$H$  é a entalpia.

A energia interna e a entalpia estão relacionadas da seguinte maneira:

$$H = E + PV$$

O calor específico à pressão constante ( $c_p$ ) é sempre ligeiramente maior que o calor específico ao volume constante ( $c_v$ ). Em outras palavras, para os sólidos a entalpia e a energia interna são muito similares.

Para a maioria dos sólidos, a principal maneira de assimilação de energia é pelo aumento da energia vibracional dos seus átomos. Os átomos nos sólidos, acima de 0 K, estão sempre vibrando com frequências muito altas e com pequenas amplitudes. Não deve-se esquecer que os átomos não vibram independentemente uns dos outros, pois eles estão acoplados aos seus vizinhos pelas ligações atômicas. Estas vibrações são coordenadas de tal maneira que tudo se passa como se ondas atravessassem o material. Estas ondas podem ser imaginadas como ondas elásticas ou ondas sonoras, que se propagam no cristal com altas frequências (comprimentos de onda curtos) e com a velocidade do som.

A energia térmica vibracional consiste num conjunto destas ondas elásticas, com uma faixa de frequências. Somente certas energias são permitidas; diz-se que a energia é quantizada. Um quantum (“pacote”) de energia vibracional é chamado de *fônon*. O conceito de fônon é análogo ao conceito de fóton (quantum de radiação eletromagnética), que será apresentado no próximo capítulo.

A contribuição eletrônica para a capacidade térmica é muito menor que a contribuição da vibração da rede (fônons). Ela só é significativa nos materiais que apresentam elétrons livres. Nos materiais condutores, somente os elétrons com energia próxima do nível de Fermi podem ser excitados e supe-

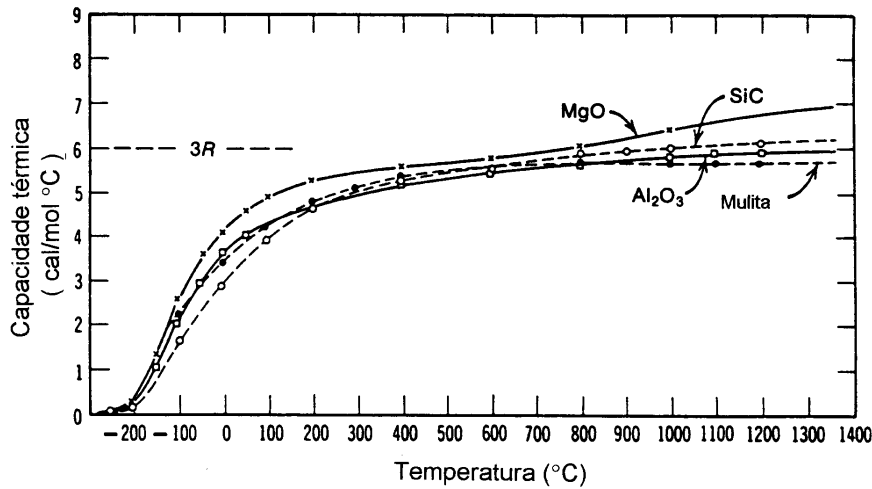
rá-lo. A contribuição eletrônica se dá pela absorção de energia pelos elétrons aumentando sua energia cinética. Nos materiais isolantes, a contribuição eletrônica para a capacidade térmica é ainda menor que no caso dos condutores, pois os isolantes praticamente não dispõe de elétrons livres.

Do exposto acima, é razoável esperar que a capacidade térmica dependa da temperatura. Por outro lado, os trabalhos clássicos de Dulong e Petit (1819) propuseram que o calor específico dos sólidos deveria ser constante e igual a cerca de 6 cal/mol K. A *lei de Dulong e Petit* é aproximadamente válida, na temperatura ambiente, para elementos com peso atômico maior que 40.

No início deste século, cientistas como A. Einstein e P. Debye imaginaram modelos, onde os átomos estavam ligados por molas (representando as ligações químicas) e que podiam oscilar ou vibrar e armazenar energia. Com auxílio destes modelos, eles conseguiram calcular a variação do calor específico com a temperatura. Os cálculos mostram que o calor específico aumenta até uma certa temperatura, denominada *temperatura de Debye*, tornando-se a partir daí aproximadamente constante. Este valor constante é  $3R$ , ou seja, aproximadamente igual ao valor proposto por Dulong e Petit (6 cal/mol K). As determinações experimentais realizadas por Debye (*Annalen der Physik*, vol. 39, p. 789, 1912), para o alumínio e o cobre, mostraram uma excelente concordância entre a teoria e as medidas experimentais.

A figura 17.1 mostra a variação do calor específico com a temperatura para alguns materiais cerâmicos. A forma da curva calor específico *versus* temperatura é similar para diferentes materiais, o que também confirma a validade do modelo de Debye. Não existe uma relação clara entre a temperatura de Debye e o ponto de fusão, conforme ilustra a tabela 17.1.

A capacidade térmica depende muito pouco da estrutura e da microestrutura do material. Por outro lado, a porosidade tem grande influência prática na capacidade térmica. Por exemplo, uma cerâmica porosa exige uma quantidade menor de calor para atingir uma determinada temperatura, que uma cerâmica isenta de poros. Em outras palavras, um forno revestido com tijolos refratários porosos pode ser aquecido com menor consumo de energia.



**Figura 17.1** — Variação da capacidade térmica com a temperatura para vários materiais cerâmicos policristalinos (segundo D. W. Richerson).

**Tabela 17.1** — Temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) e temperatura de fusão ( $T_F$ ) para alguns metais puros.

Metal	Estrutura cristalina	$\theta_D$ (K)	$T_F$ (K)
Chumbo	CFC	88	600,4
Alumínio	CFC	390	933
Cálcio	CFC	230	1123
Prata	CFC	210	1233,8
Ouro	CFC	175	1336
Níquel	CFC	400	1725
Cobalto	CFC/HC	410	768
Paládio	CFC	275	1827
Platina	CFC	230	2046
Iródio	CFC	285	2727
Cromo	CCC	485	2163
Molibdênio	CCC	380	2883
Tântalo	CCC	245	3269
Tungstênio	CCC	310	3683

## Dilatação ou expansão térmica

Na ausência de transformações de fase, a maioria dos sólidos aumenta de dimensões durante o aquecimento e contrai durante o resfriamento.

O coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha_L$ ) é definido da seguinte maneira:

$$\alpha_L = \frac{l_f - l_i}{l_i (T_f - T_i)}$$

onde

$l_i$  é o comprimento inicial;

$l_f$  é o comprimento final;

$T_i$  é a temperatura inicial e

$T_f$  é a temperatura final.

A figura 17.2 apresenta a expansão térmica de diversos materiais.

Em termos de variação de volume pode-se escrever que:

$$\alpha_v = \frac{V_f - V_i}{V_i (T_f - T_i)}$$

onde

$\alpha_v$  é o coeficiente volumétrico de dilatação;

$V_i$  é o volume inicial;

$V_f$  é o volume final;

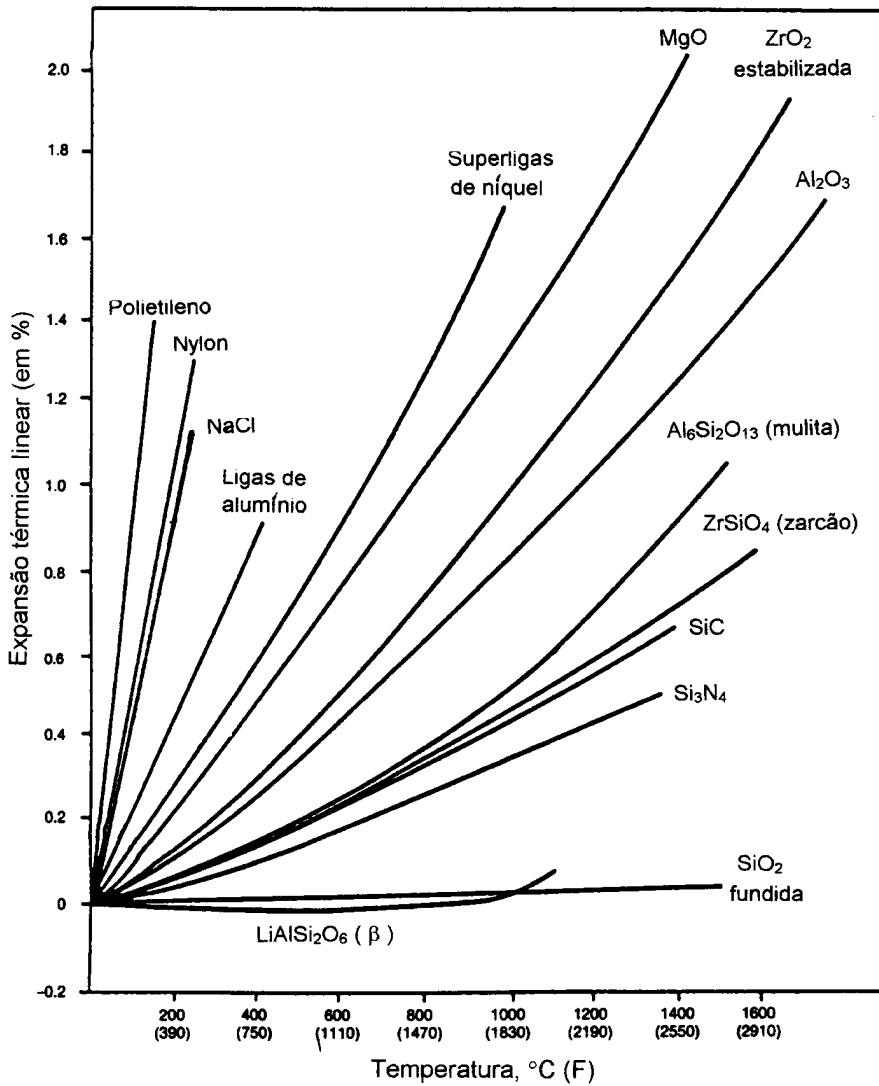
$T_i$  é a temperatura inicial e

$T_f$  é a temperatura final.

Para materiais em que a dilatação térmica é isotrópica pode-se demonstrar que:

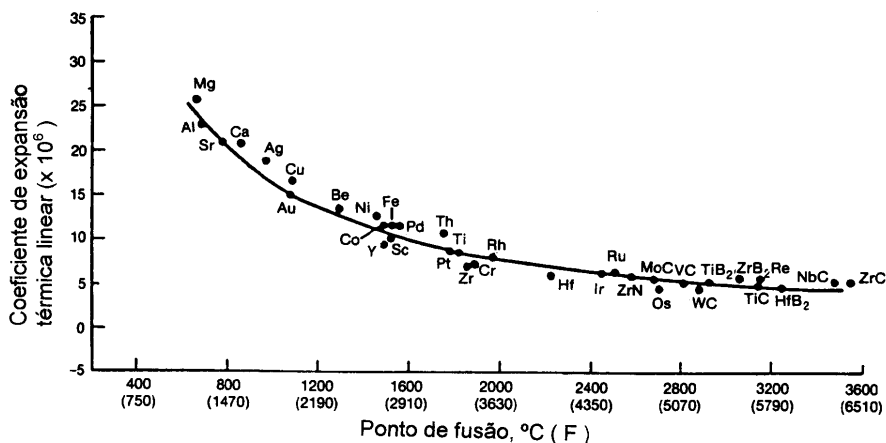
$$\alpha_v \approx 3 \alpha_L$$

Existe uma boa correlação entre o coeficiente de dilatação e a energia de ligação. Materiais que apresentam ligações químicas fortes apresentam coeficiente de dilatação térmica baixo. Este é o caso da maioria dos materiais cerâmicos e dos materiais metálicos com alto ponto de fusão, como o mo-



**Figura 17.2** — Expansão térmica de diversos materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos (segundo D.W.Richerson).

libdênio e o tungstênio. Os materiais poliméricos, os quais apresentam fracas ligações intercadeias, e os metais de baixo ponto de fusão exibem coeficientes de dilatação térmica altos. De uma maneira geral, os polímeros termorígidos expandem-se menos que os termoplásticos. A figura 17.3 mostra a dependência entre o coeficiente de dilatação térmica e a temperatura de fusão de diversos materiais.



**Figura 17.3** — Dependência entre o coeficiente de dilatação térmica e o ponto de fusão de alguns materiais (segundo D. W. Richerson).

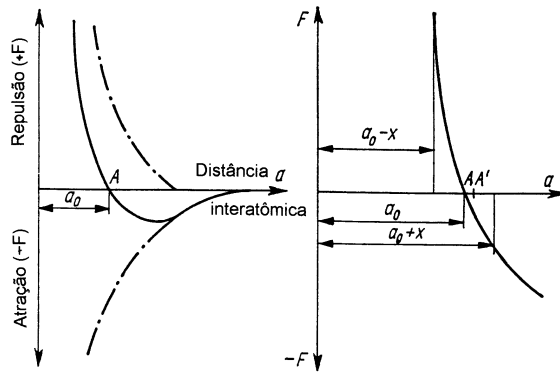
Muitos materiais cristalinos, tais como alumina, titânia, quartzo e calcita, apresentam anisotropia quanto à dilatação térmica. Um caso extremo de anisotropia é o da grafita, cujo coeficiente de dilatação térmica é 27 vezes mais baixo no plano basal do que na direção perpendicular a ele.

A dilatação térmica nos sólidos tem origem na variação assimétrica da energia (ou força) de ligação com a distância entre os átomos, conforme ilustra a figura 17.4.

Em outras palavras, durante o aquecimento os átomos aumentam suas frequência e amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre os átomos aumenta.

Para muitas aplicações, a expansão térmica tem importância crucial. Gradientes de temperatura em um mesmo material ou diferença de coeficiente de dilatação entre materiais diferentes podem acarretar tensões e distorções em componentes e peças.





**Figura 17.4** — Variação da força interatômica com a distância entre os átomos.

## Condutividade térmica

A condução térmica é o fenômeno pelo qual calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um material. A propriedade que caracteriza a habilidade de um material para transferir calor é a *condutividade térmica*.

Para um fluxo estacionário de calor pode-se escrever:

$$q = -k \frac{dT}{dx}$$

onde

$q$  representa o fluxo de calor, isto é, a quantidade de calor transportada por unidade de área e por unidade de tempo (em  $\text{J/m}^2 \text{ s}$  ou  $\text{W/m}^2$ );

$k$  é a condutividade térmica (em  $\text{W/m K}$ ) e

$dT/dx$  é o gradiente de temperatura no meio condutor.

Existe uma similaridade matemática entre o transporte de calor por condução e o transporte de massa por difusão.

Note a similaridade entre a equação anterior e a primeira lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

A constante  $k$  é análoga à difusividade ou coeficiente de difusão  $D$  e o gradiente térmico  $dT/dx$  é análogo ao gradiente de concentrações  $dC/dx$ .

Em condições transitórias pode-se escrever que:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

onde

$D_T$  é a difusividade térmica.

A difusividade térmica, por sua vez, é definida como:

$$D_T = \frac{k}{\rho c_p}$$

onde

$\rho$  é a densidade ou massa específica.

Pode-se notar mais uma vez a similaridade com a segunda lei de Fick para difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Os problemas de transporte de calor são tratados nos livros e disciplinas denominados *fenômenos de transporte*. Neste texto são discutidas apenas as propriedades dos materiais.

O calor é transportado nos sólidos de duas maneiras: por vibrações quantizadas da rede (fônons) e pela movimentação de elétrons livres. A condutividade térmica total ( $k$ ) é a soma das duas contribuições:

$$k = k_f + k_e$$

onde

$k_f$  é a condutividade térmica devida aos fônons e

$k_e$  é a condutividade térmica devida aos elétrons livres.

Nos metais de alta pureza, a condução de calor por elétrons livres é mais eficiente que a condução de calor por fônons ( $k_e \gg k_f$ ), pois os elétrons

livres têm maior velocidade e não são tão facilmente espalhados por defeitos como os fônons. Como nos metais, os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica e existem tratamentos teóricos relacionando as duas condutividades. A mais conhecida destas relações é a lei de Wiedemann-Franz, proposta em 1853:

$$L = \frac{k}{\sigma T}$$

onde

$\sigma$  é a condutividade elétrica e

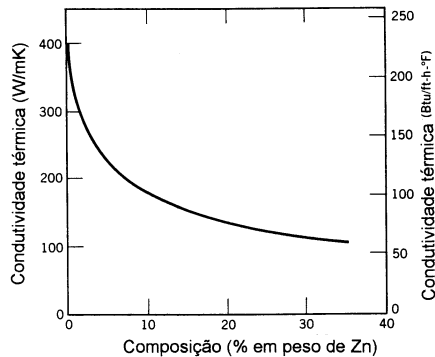
$T$  é a temperatura.

O valor teórico da constante  $L$  é  $2,44 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\text{W/K}^2$ . Se a condução térmica ocorresse exclusivamente por elétrons livres, a constante de Wiedemann-Franz ( $L$ ) deveria ser idêntica para todos os metais. Para a maioria dos metais, o valor da constante  $L$  é maior que o valor previsto teoricamente.

Elementos de liga e impurezas, principalmente em solução sólida, diminuem a condutividade térmica, pois constituem pontos de espalhamento, que pioram a eficiência do transporte eletrônico. A figura 17.5 ilustra o efeito de átomos de soluto em solução sólida (zinco) na condutividade elétrica do cobre. Pode-se observar nesta figura, que a condutividade térmica do latão Cu-30%Zn é cerca de  $\frac{1}{4}$  da condutividade térmica do cobre puro. O efeito de elementos de liga na condutividade térmica é tão acentuado, que algumas ligas ricas em soluto, como os aços inoxidáveis austeníticos (por exemplo do tipo Fe-19%Cr-11%Ni), têm condutividades térmicas muito baixas, a ponto de serem comparáveis a alguns materiais cerâmicos (por exemplo, alumina pura e de alta densidade). A condutividade térmica baixa dos aços inoxidáveis austeníticos faz com que o seu aquecimento durante o processamento seja mais lento, por exemplo, que o dos aços carbono baixa liga.

Os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor nos materiais cerâmicos, isto é, neste caso  $k_f \gg k_e$ . Como os fônons não são tão eficientes no transporte de calor como os elétrons livres, pois os fônons são mais facilmente espalhados pelos defeitos cristalinos, os materiais cerâmicos são geralmente piores condutores de calor que os metais.

Alguns cristais não metálicos muito puros e contendo baixa densidade de defeitos cristalinos apresentam, em algumas faixas de temperaturas, condutividade térmica comparável ou até melhor que alguns materiais metálicos. Por exemplo, o diamante é melhor condutor térmico que a prata entre a



**Figura 17.5** — Efeito do zinco em solução sólida na condutividade térmica do cobre (segundo W.D. Callister, Jr.).

temperatura ambiente e 30K. A safira (cristal de alumina) também é um excelente condutor térmico entre 90 e 25K.

Materiais cerâmicos compostos de elementos com pesos atômicos e tamanhos similares, tais como BeO, SiC e B<sub>4</sub>C, apresentam condutividade térmica relativamente alta, pois as vibrações da rede (fônons) podem propagar-se com pequena interferência através do material. Por outro lado, materiais cerâmicos compostos por átomos muito diferentes, tais como UO<sub>2</sub> e ThO<sub>2</sub>, apresentam condutividade térmica cerca de 1/10 menor.

A presença de íons em solução sólida nos materiais cerâmicos reduz acentuadamente a condutividade térmica. Fases amorfas ou vítreas são piores condutoras que as fases cristalinas de mesma composição química.

A presença de poros diminui consideravelmente a condutividade térmica dos materiais cerâmicos:

$$k_p = k \frac{1-p}{1-0,5p} \approx k(1-p)$$

onde

$k_p$  é a condutividade térmica do material contendo poros e  $p$  é a fração volumétrica de poros.

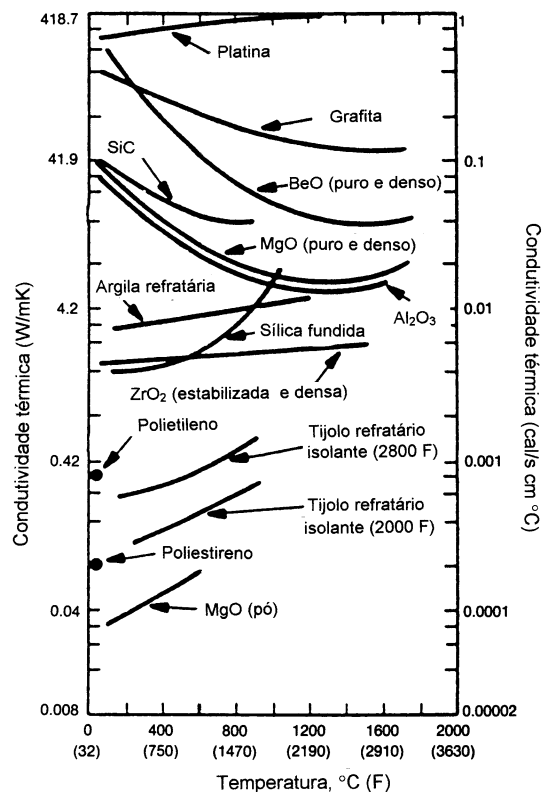
Os fônons também são os principais responsáveis pela condução de calor nos materiais poliméricos. Como os polímeros são parcialmente ou totalmente amorfos e não dispõem de elétrons livres, eles são ainda piores condutores de calor que os materiais cerâmicos. A presença de poros nas

espumas poliméricas diminui ainda mais a condutividade térmica dos polímeros.

Para entender melhor o efeito da temperatura na condutividade térmica ( $k$ ) deve-se imaginar os elétrons ou fônons como sendo partículas de um gás. A condutividade térmica é diretamente proporcional à densidade de elétrons livres ou de fônons ( $n$ ), à velocidade média das partículas ( $v$ ), ao calor específico ( $c_v$ ) e à distância média entre colisões ( $\lambda$ ). Em outras palavras, deve-se levar em conta a seguinte relação:

$$k \propto n v c_v \lambda$$

A temperatura tem efeito acentuado na condutividade térmica da maioria dos materiais, conforme ilustra a figura 17.6. Observe que as diferenças



**Figura 17.6** — Efeito da temperatura na condutividade térmica de vários materiais (segundo D. W. Richerson).

de condutividade térmica entre os três grupos de materiais não são tão acentuadas como as diferenças de condutividade elétrica.

Nos metais, o aumento de temperatura aumenta a energia média e a velocidade dos elétrons e dos fônons, enquanto a distância média entre colisões diminui e os dois efeitos praticamente se cancelam. Por esta razão, a condutividade térmica dos metais puros (exceto para temperaturas muito baixas) varia pouco com a temperatura.

No caso dos materiais cerâmicos densos, isto é, isentos de poros, a condutividade térmica geralmente diminui com o aumento da temperatura. Este é o caso, por exemplo, do BeO, do MgO e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Outros materiais cerâmicos, tais como  $\text{ZrO}_2$  estabilizada e densa, sílica fundida e materiais refratários contendo poros apresentam aumento da condutividade térmica com a temperatura. O comportamento em cada caso pode ser explicado analisando-se o efeito da temperatura em cada fator da relação mencionada anteriormente.

## Exercícios

1. Estime a energia necessária para aquecer de 20 a  $100^\circ\text{C}$  2 kg dos seguintes materiais: alumínio ( $c_p = 900 \text{ J/kg K}$ ), aço 1025 ( $c_p = 486 \text{ J/kg K}$ ), vidro comum de sílica ( $c_p = 840 \text{ J/kg K}$ ) e polietileno ( $c_p = 2100 \text{ J/kg K}$ ).
2. Em um dia frio, as partes metálicas de um carro causam maior sensação de frio que as partes de plástico, mesmo estando na mesma temperatura. Justifique.
3. Trilhos de trem são feitos de aço 1025 e foram instalados numa época do ano que a temperatura média era  $10^\circ\text{C}$ . Normalmente, cada trilho tem 11,9 m (39 pés) de comprimento e são instalados com uma folga de 4,6 mm (0,18 polegadas). Calcule a máxima temperatura que pode ser tolerada sem introduzir tensões. O coeficiente de dilatação térmica linear do aço utilizado é  $12,5 \cdot 10^{-6} (\text{C}^\circ)^{-1}$ .
4. Uma barra de latão será utilizada em uma aplicação que mantém as suas extremidades fixas. Considere a barra livre de tensões a  $20^\circ\text{C}$  e calcule a máxima temperatura que pode ser suportada sem que a tensão ultrapasse 170 MPa. Considere o valor do módulo de elasticidade do latão como sendo  $10^5 \text{ MPa}$  e o seu coeficiente de dilatação térmica linear como  $20,0 \cdot 10^{-6} (\text{C}^\circ)^{-1}$ .
5. Justifique as afirmativas a seguir:

- a) a condutividade térmica de um policristal é ligeiramente menor que a de um monocristal (do mesmo material).
- b) uma cerâmica cristalina é geralmente melhor condutora térmica que uma cerâmica amorfa.
6. A condutividade elétrica do alumínio é cerca de 20 ordens de grandeza maior que a da alumina. Por outro lado, a condutividade térmica do alumínio é “apenas” 8 vezes maior que a da alumina. Justifique.
7. A condutividade térmica da alumina é maior que a condutividade térmica de um aço inoxidável austenítico do tipo 316 (Fe-19%Cr-11%Ni-2,5%Mo). Como você justifica o fato de um material cerâmico ser melhor condutor de calor que um material metálico?
8. O que você espera dos valores de condutividade elétrica dos dois materiais do exercício anterior? Justifique.
9. Calcule o fluxo de calor que passa através de uma chapa de aço 1025 ( $k = 51,9 \text{ W/mK}$ ) com espessura 10 mm. A temperatura das faces é 300 e 100°C. Considere estado estacionário. Qual a perda de calor em uma hora se a chapa tem área  $0,25 \text{ m}^2$  ? Qual a perda se a placa fosse de vidro ( $k = 1,7 \text{ W/mK}$ ) ao invés de aço ?
10. Alguns materiais, dentre eles a maioria dos cerâmicos e vidros, podem sofrer fratura quando resfriados rapidamente, isto é, apresentam baixa resistência ao choque térmico. Relacione a resistência ao choque térmico com a condutividade térmica, o coeficiente de dilatação linear e com o módulo de elasticidade dos materiais.

## Bibliografia consultada

- ROBERT M. ROSE, LAWRENCE A. SHEPARD & JOHN WULFF; *The structure and properties of materials*. Volume IV: Eletronic properties. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- WERNER SCHATT; *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, 6ª Auflage, Dr. Alfred Hüthing Verlag, Heidelberg, 1987.
- LAWRENCE HALL VAN VLACK; *Propriedades dos materiais cerâmicos*, Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.
- DAVID W. RICHERSON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

## Propriedades Óticas

Neste capítulo serão discutidas as propriedades ópticas dos materiais. Por propriedades ópticas entende-se a resposta ou reação do material à incidência de radiação eletromagnética e em particular de luz visível.

### Breve introdução histórica

Isaac Newton (1642-1727) e muitos dos seus contemporâneos acreditavam que a luz fosse constituída de um feixe de partículas ou corpúsculos (*teoria corpuscular*), embora já existissem algumas evidências de que a luz fosse um fenômeno ondulatório.

A principal evidência da natureza ondulatória de um feixe de luz, de raios x, de raios gama e até de elétrons é a ocorrência de difração. Alguns efeitos de interferência e difração já tinham sido observados por Grimaldi em 1665 e mais tarde por Thomas Young (1773-1829) e Augustin J. Fresnel (1788-1827).

Em 1873, o físico inglês James Clerk Maxwell (1831-1879) mostrou que um circuito elétrico oscilante poderia emitir ondas eletromagnéticas. Ele desenvolveu a teoria do eletromagnetismo e descreveu a luz como uma onda eletromagnética.

Mais tarde, o físico alemão Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894), utilizando um pequeno circuito oscilante, produziu ondas com comprimento de onda curto (microondas), as quais tinham todas as características da luz, isto é, podiam ser refletidas, refratadas, focalizadas por uma lente, polarizadas e etc.. O trabalho de Hertz mostrou claramente a existência de ondas eletromagnéticas e que a luz é uma dessas ondas. Em 1887, Hertz descobriu o *efeito fotoelétrico*. Durante seus estudos sobre a propagação de ondas eletro-



magnéticas, ele constatou que quando a luz atingia a superfície de um condutor, ocorria a liberação de elétrons.

Em 1883, o autodidata americano Thomas Alva Edison (1847-1931), durante seus experimentos com lâmpadas elétricas, descobriu a *emissão termoiônica*, isto é, a liberação de elétrons por um fio aquecido.

A explicação completa do efeito fotoelétrico foi dada por Einstein, em 1905. Ele utilizou os conceitos da teoria quântica, proposta em 1900 pelo físico alemão Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Einstein propôs que um feixe de luz consiste em pequenos pacotes de energia, conhecidos hoje como *quanta de luz* ou *fótons*. A energia ( $E$ ) de um fóton é dita quantizada, ou seja, ela só pode assumir determinados valores definidos pela relação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

onde

$h$  é a constante de Planck;

$\nu$  é a frequência;

$\lambda$  é o comprimento de onda e

$c$  é a velocidade da luz.

Quando um fóton de luz incide na superfície de um metal, ele pode transferir sua energia para um elétron. Alguns elétrons podem obter energia suficiente para escapar do material.

## Conceitos básicos

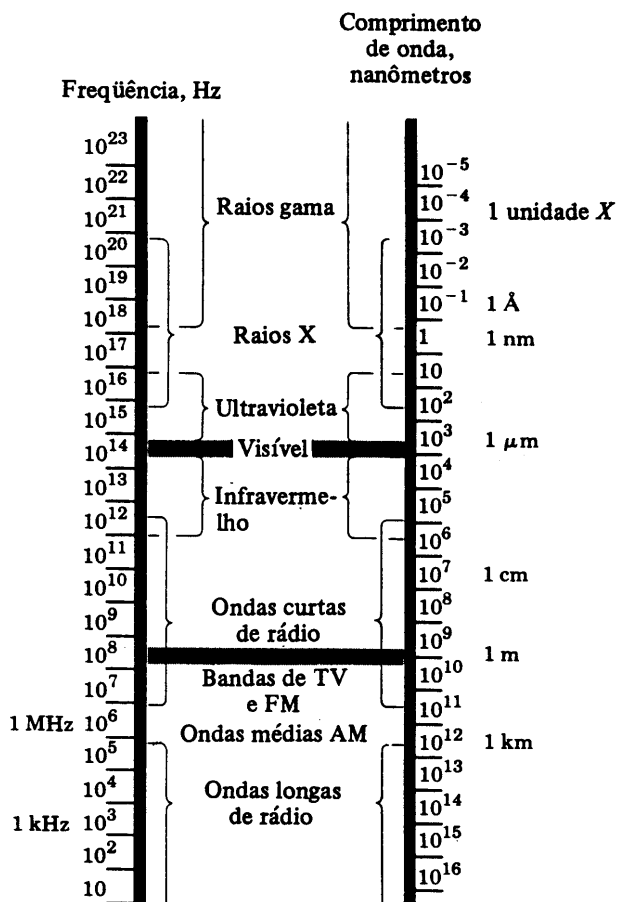
Do exposto acima pode-se concluir que a radiação eletromagnética pode ser tratada de dois pontos de vista: clássico (ondulatório) e quântico (fótons). Para analisar determinados fenômenos, a abordagem clássica é mais conveniente e em outras situações é preferível a abordagem quântica.

Do ponto de vista clássico, a radiação eletromagnética pode ser considerada como sendo ondas com dois componentes perpendiculares entre si e ambos perpendiculares à direção de propagação. Portanto, uma onda eletromagnética pode ser bem representada em um sistema cartesiano com três eixos ortogonais entre si: um eixo representa o campo elétrico ( $E$ ); o outro

representa o campo magnético ( $H$ ) e o terceiro eixo representa a direção de propagação.

Luz, calor, ondas de radar, ondas de rádio e raios x são formas de radiação eletromagnética. A figura 18.1 apresenta o espectro de radiações eletromagnéticas.

Todos os corpos emitem radiação eletromagnética devido ao movimento térmico de seus átomos e moléculas. Este tipo de radiação é denominado radiação térmica e é uma mistura de comprimentos de onda. A quantidade de radiação térmica visível depende da temperatura. Por exemplo, por volta de  $300^{\circ}\text{C}$  predomina a radiação infravermelha, enquanto por volta de  $800^{\circ}\text{C}$  a



**Figura 18.1** — Espectro de radiações eletromagnéticas (segundo F. Sears, M.W.Zemansky e H.D.Young).

quantidade de radiação visível já é considerável e os corpos nesta temperatura já apresentam luz própria. Os filamentos de uma lâmpada incandescente atingem temperaturas por volta de  $3000^{\circ}\text{C}$ .

A luz visível ocupa uma região muito estreita do espectro de radiações eletromagnéticas, com comprimentos de onda que vão de  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  até  $0,7\text{ }\mu\text{m}$ . As cores são determinadas pelos respectivos comprimentos de onda:

0,40 a $0,45\text{ }\mu\text{m}$	violeta;
0,45 a $0,50\text{ }\mu\text{m}$	azul;
0,50 a $0,55\text{ }\mu\text{m}$	verde;
0,55 a $0,60\text{ }\mu\text{m}$	amarelo;
0,60 a $0,65\text{ }\mu\text{m}$	laranja;
0,65 a $0,70\text{ }\mu\text{m}$	vermelho.

A luz branca é uma mistura de todas as cores.

Toda radiação eletromagnética atravessa o vácuo com a mesma velocidade, ou seja, com a velocidade da luz:  $3 \times 10^8\text{ m/s}$ . Esta velocidade ( $c$ ) está relacionada com a constante de permissividade elétrica no vácuo ( $\epsilon_0$ ) e com a permeabilidade magnética no vácuo ( $\mu_0$ ) por meio da fórmula:

$$c = \frac{1}{(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}}$$

Quando um feixe de luz com intensidade  $I_o$  incide em um sólido, uma parte é transmitida ( $I_t$ ), outra é absorvida ( $I_a$ ) e uma outra é refletida ( $I_r$ ). Estas intensidades estão relacionadas pela equação:

$$I_o = I_t + I_a + I_r \quad (\text{em W/m}^2)$$

Uma forma alternativa da equação anterior é a seguinte:

$$T + A + R = 1$$

onde

$T$  é a *transmitância* ( $I_t / I_o$ );

$A$  é a *absorbância* ( $I_a / I_o$ ) e

$R$  é a *refletância* ( $I_r / I_o$ ).

Materiais com  $T \gg A + R$  são denominados transparentes, enquanto materiais com  $T \ll A + R$  são opacos e materiais com  $T$  pequeno são denominados translúcidos.

Em seguida serão discutidas as propriedades ópticas dos materiais. Eles serão divididos em dois grandes grupos: materiais metálicos e materiais não metálicos. No caso dos materiais metálicos, a alta refletância é a característica predominante. Para os materiais não metálicos outros fenômenos como a refração e a transmissão são importantes.

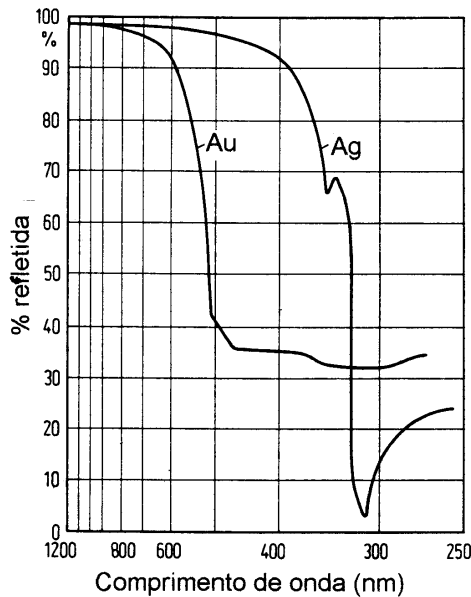
## Propriedades ópticas dos materiais metálicos

Conforme foi discutido no Capítulo XVI (Propriedades elétricas), os materiais metálicos têm as suas bandas de alta energia parcialmente preenchidas com elétrons. A radiação incidente, com comprimentos de onda na faixa do espectro visível, é absorvida pelos elétrons promovendo-os para posições desocupadas acima do nível de Fermi. Todos os comprimentos de onda do espectro visível podem ser absorvidos desta forma. Grande parte da radiação absorvida é reemitida pela “superfície” do metal, na forma de luz visível, de mesmo comprimento de onda da luz incidente. Isto ocorre porque os elétrons que foram promovidos acima do nível de Fermi pela absorção de fótons de luz decaem para níveis menores de energia e emitem luz.

A refletância da maioria dos metais situa-se entre 0,90 e 0,95. Uma pequena parte da energia proveniente do decaimento eletrônico é dissipada na forma de calor.

A cor de um metal é determinada pela distribuição dos comprimentos de onda que são refletidos e portanto não são absorvidos. Por exemplo, o ouro reflete quase que completamente luz vermelha e amarela e absorve parcialmente comprimentos de onda mais curtos (vide figura 18.2). Já a prata reflete eficientemente quase todos os comprimentos de onda do espectro visível, daí a sua cor esbranquiçada.

Os metais são opacos a todas as radiações eletromagnéticas de alto comprimento de onda (ondas de rádio e TV, microondas, infravermelho, luz visível e parte da radiação ultravioleta) e transparentes às radiações de baixo comprimento de onda (raios x e raios  $\gamma$ ). Naturalmente, a quantidade de radiação transmitida depende da espessura e do coeficiente de absorção do material.



**Figura 18.2** — Porcentagem de luz refletida pelo ouro e pela prata em função do comprimento de onda (segundo E. Hornbogen).

## Propriedades óticas dos materiais não metálicos

Os materiais não metálicos (cerâmicos e polímeros) não dispõem de elétrons livres (que absorvem os fótons de luz no caso dos metais) e podem ser transparentes à luz visível. Para os materiais não metálicos, outros fenômenos tais como *refração* e *transmissão* são importantes, além da reflexão e da absorção.

## Refração e reflexão

A velocidade de propagação da luz em um sólido transparente ( $v$ ) é menor que a velocidade de propagação da luz no ar. Por esta razão, o feixe de luz muda de direção na interface ar/sólido. O índice de refração ( $n$ ) de um material é definido como:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{(\epsilon \mu)^{1/2}}{(\epsilon_o \mu_o)^{1/2}}$$

onde  
 $\epsilon$  é a permissividade elétrica e  
 $\mu$  é a permeabilidade magnética do material.

A tabela 18.1 apresenta o índice de refração de alguns materiais cerâmicos e poliméricos.

**Tabela 18.1** — Índice de refração médio de alguns materiais não metálicos.

cerâmicos		polímeros	
vidro de sílica	1,458	politetrafluóretileno(PTFE)	1,35
vidro SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO	1,51	polietileno	1,51
vidro pyrex	1,47	poliestireno	1,60
vidro óptico “flint”	1,65	polimetilmetacrilato (PMMA)	1,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (corundum)	1,76	polipropileno	1,49
MgO (periclásio)	1,74		
quartzo	1,55		
espínélio (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1,72		

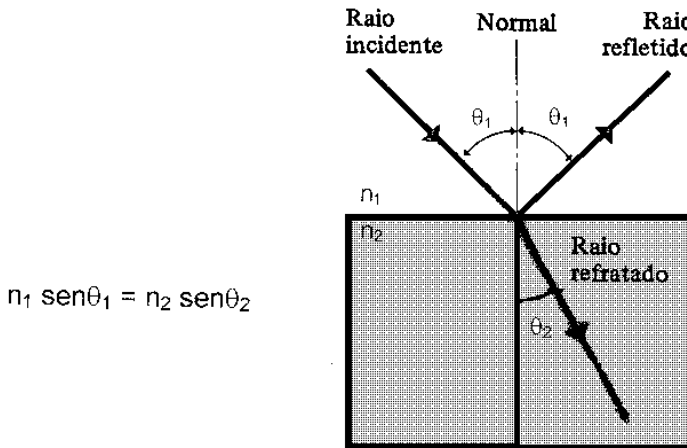
Os materiais cerâmicos cristalinos com estrutura cúbica e os vidros têm índices de refração isotrópicos, o que não acontece com cristais não cúbicos. Neste caso, o índice de refração é maior nas direções com maior densidade de íons.

Quando a luz passa de um meio, com índice de refração  $n_1$ , para outro meio, com índice de refração  $n_2$ , parte da luz é refletida na interface entre os dois meios (vide figura 18.3), mesmo se ambos forem transparentes. A refletância ( $R$ ) é dada por:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

Se um dos meios ( $n_1$ ) for o ar, como o seu índice de refração é aproximadamente igual a 1, a fórmula anterior se transforma em:

$$R = \left( \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2$$

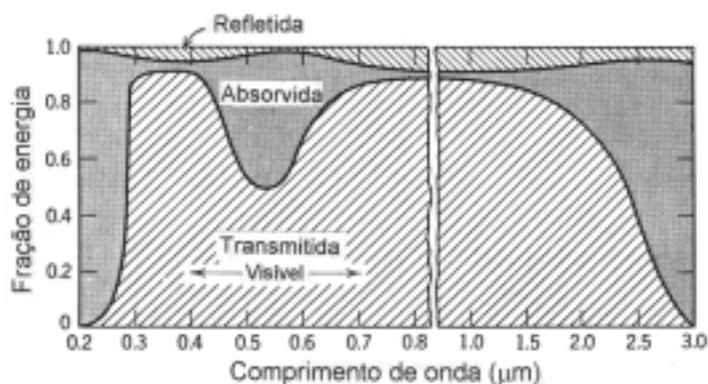


**Figura 18.3** — Mudança de direção de uma onda quando ela penetra em outro meio (refração)

Quanto maior for o índice de refração do material, maior será a sua refletância. A refletância da maioria dos vidros é cerca de 0,05. Como o índice de refração depende do comprimento de onda da luz incidente, a refletância também depende do comprimento de onda, conforme ilustra a figura 18.4.

## Absorção e transmissão

A maioria dos materiais transparentes são coloridos. Um feixe de luz branca contém o espectro completo de cores. Quando um comprimento de onda é absorvido pelo material, o olho humano combina os comprimentos de onda que passam através do material, isto é, que são transmitidos. A cor resultante (visível) é denominada *cor complementar* do espectro absorvido. Em outras palavras, a cor dos materiais transparentes é uma combinação dos comprimentos de onda que são transmitidos. A tabela 18.2 apresenta as cores complementares para vários comprimentos de onda absorvidos.



**Figura 18.4** — Variação das frações da luz incidente que são transmitida, absorvida e refletida por um determinado vidro em função do comprimento de onda (segundo W.D. Callister, Jr.).

**Tabela 18.2** — Comprimentos de onda absorvidos (em nm) e as respectivas cores complementares.

Comprimento de onda	cor absorvida	cor complementar
410	violeta	amarelo limão
430	azul índigo	amarelo
480	azul	alaranjado
500	azul esverdeado	vermelho
530	verde	púrpura
560	amarelo limão	violeta
580	amarelo	azul índigo
610	alaranjado	azul
680	vermelho	azul esverdeado

Em seguida, os mecanismos de absorção serão analisados com auxílio do conceito de bandas de energia e de relações da mecânica quântica.

A absorção de fótons por elétrons da banda de valência promovendo-os para a banda de condução em materiais não metálicos é em princípio também possível, desde que eles (os elétrons excitados) consigam superar a “barreira” da banda desocupada (banda proibida). Em seguida esta possibilidade será



analisada. Como a energia está relacionada com o comprimento de onda ( $E = hc/\lambda$ ), pode-se determinar as energias e os respectivos comprimentos de onda máximos e mínimos que podem ser cedidas aos elétrons pela luz visível:

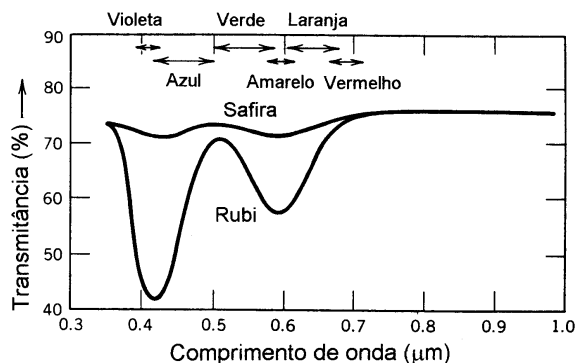
$$\lambda_{\min} = 0,4 \mu\text{m} \therefore E_{\max} = 3,1 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\max} = 0,7 \mu\text{m} \therefore E_{\min} = 1,8 \text{ eV}$$

Os cálculos acima permitem as seguintes considerações:

- A luz pode ser absorvida por materiais (semicondutores) com banda proibida menor que 1,8 eV. Estes materiais são opacos. Exemplos: silício, germânio e arseneto de gálio (GaAs);
- Materiais com energia da banda proibida entre 1,8 e 3,1 eV absorvem apenas alguns comprimentos de onda. Estes materiais são coloridos. Exemplos: fosfeto de gálio (GaP) e sulfeto de cádmio (CdS);
- A luz visível não pode ser absorvida por este mecanismo em materiais com banda proibida maior que 3,1 eV.

Impurezas também podem contribuir para que alguns comprimentos de onda sejam absorvidos. Um exemplo clássico é o caso da safira e do rubi, cujos espectros de absorção são apresentados na figura 18.5. A safira é um cristal relativamente puro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os cristais de safira são isolantes e transparentes. Se uma pequena quantidade do íon  $\text{Cr}^{+3}$  substitui o alumínio, isto acarreta uma forte absorção na região de luz azul do espectro visível. O cristal resultante tem cor vermelha e é denominado rubi.



**Figura 18.5** — Espectro de absorção da safira e do rubi (segundo E. Hornbogen e W.D. Callister, Jr.).

A cor dos vidros de sílica, cal, soda e chumbo pode ser modificada por pequenas adições de cátions (óxidos) de elementos de transição. Por exemplo, a adição de 0,01 a 0,03% de CoO torna-os azuis, a adição de 0,2% de NiO confere a cor púrpura e a adição de 1,0% de FeO confere a eles a cor amarelo esverdeado. A cor dos vidros comuns de sílica, cal e soda pode ser modificada pela adição de íons da seguinte maneira:  $Ti^{+3}$  (violeta);  $V^{+3}$  (verde);  $Cr^{+3}$  (verde);  $Mn^{+3}$  (púrpura);  $Mn^{+2}$  (incolor);  $Fe^{+3}$  (verde amarelado);  $Fe^{+2}$  (azul);  $Co^{+2}$  (azul intenso);  $Ni^{+2}$  (cinza amarronzado) e  $Cu^{+2}$  (azul).

A cor pode também ser resultado do desvio de estequiometria ou da presença de defeitos cristalinos. Por exemplo, cristais puros de NaCl, KBr e KCl são incolores. Se estes cristais são recozidos em uma atmosfera contendo vapor de metais alcalinos ou são irradiados com raios x ou nêutrons, eles adquirem colorações. O NaCl torna-se amarelo, o KBr azul e o KCl magenta. Estes defeitos são denominados centros de cor ou centros F (do alemão “Farbzentrum”).

A avaliação da cor das soluções aquosas é utilizada como método de análise química e é uma área da química analítica (colorimetria).

A intensidade de radiação transmitida ( $I_t$ ) depende do coeficiente de absorção do meio ( $\alpha$ ) e do comprimento do caminho ótico ou distância atravessada pelo feixe no material ( $x$ ) e é dada pela expressão:

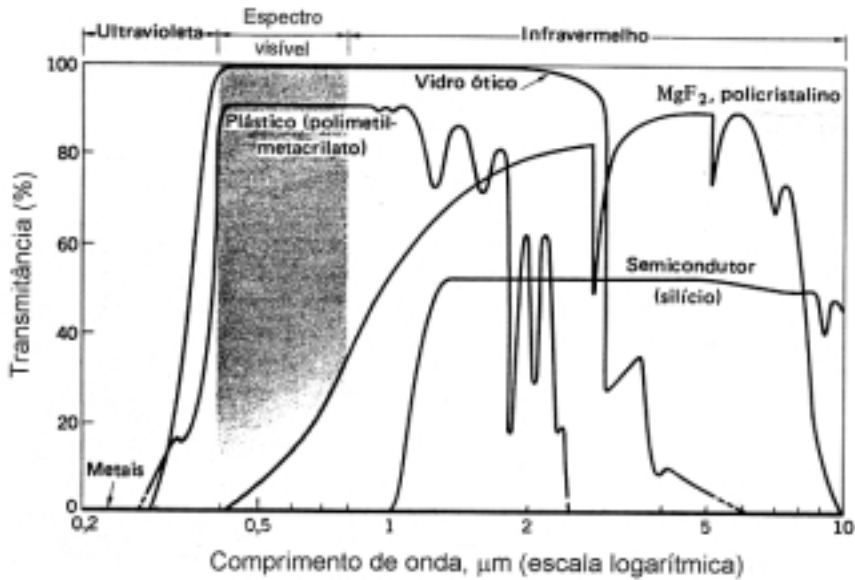
$$I_t = I_o \exp(-\alpha x) \quad \therefore \quad T = \exp(-\alpha x)$$

Deve-se lembrar que a refletância  $R$ , a absorbância  $A$  e a transmitância  $T$ , dependem não só do material e do caminho ótico mas também do comprimento de onda da radiação incidente, conforme ilustra a figura 18.6.

Os defeitos de um material espalham a luz e podem tornar um material intrinsecamente transparente, translúcido e até opaco. Por exemplo, um monocristal de safira ( $Al_2O_3$ ) é transparente. Um policristal isento de poros do mesmo material é translúcido e um policristal contendo 5% de poros é opaco.

A transmitância dos polímeros amorfos ou com baixo grau de cristalinidade pode atingir até 92%. A presença de cristalitos e inclusões espalham a luz. Materiais poliméricos com alto grau de cristalinidade são translúcidos, ou mesmo opacos.

Uma fonte de luz, muito importante desenvolvida nas últimas décadas, é o *laser*. A palavra laser é um acrograma derivado da expressão inglesa *light amplification by stimulated emission of radiation*. Esta radiação luminosa é praticamente monocromática e pode ter intensidade muito alta. O feixe de laser é coerente e apresenta baixa divergência. Lasers de alta intensidade



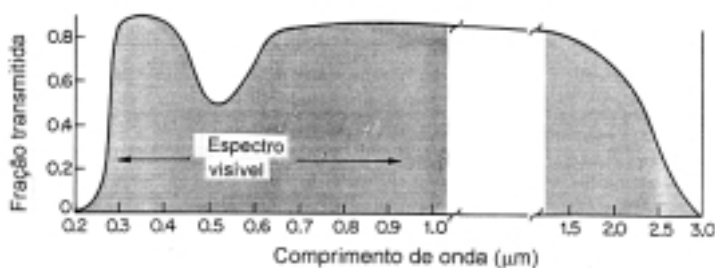
**Figura 18.6** — Variação da transmitância com o comprimento de onda da luz incidente para diversos materiais (segundo A.G.Guy).

podem, por exemplo, cortar chapas de aço e fundir metais de alto ponto de fusão. As aplicações de laser em telecomunicações são também muito promissoras.

## Exercícios

1. Suponha que você deseje verificar se um cilindro de alumínio com diâmetro de 100 mm obtido por fundição apresenta vazios internos macroscópicos. Proponha um procedimento utilizando raios x. Com que outra radiação eletromagnética isto seria possível?
2. Na passagem de um meio para outro, o comprimento de onda da luz varia. Por que o mesmo não acontece à sua frequência?
3. A pele humana é relativamente insensível à luz visível, mas a radiação ultravioleta pode ser-lhe bastante destrutiva. Isto tem alguma relação com a energia do fóton?

4. Quais as principais diferenças e similaridades entre um fóton e um fônon?
5. Quando um corpo é aquecido a uma temperatura muito alta ele se torna luminoso. À medida que a temperatura aumenta, a sua cor aparente muda de vermelho para amarelo e finalmente para azul. Explique.
6. Como funciona um pirômetro óptico?
7. Uma lente de óculos escuros foi confeccionada com vidro cinza, de coeficiente de absorção igual a  $500 \text{ m}^{-1}$ . Qual deve ser a espessura da lente, para que a intensidade da luz que passa por ela seja diminuída para 1/5 da intensidade incidente? Não considere as perdas por reflexão.
8. Uma piscina tem 4 m de profundidade. Qual o fator de atenuação, quando a luz vai da superfície até o fundo da piscina? Considere o coeficiente de absorção da água igual a  $2 \text{ m}^{-1}$ . Não considere as perdas por reflexão.
9. A presença de contornos de grão afeta (diminui) a transmitância da alumina mais acentuadamente do que no caso da ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Explique.
10. A transmitância de um material transparente com 15 mm de espessura é 0,80. O índice de refração deste material é 1,5. Calcule que espessura o material deverá ter, para que sua transmitância seja 0,70. Considere as perdas por reflexão.
11. A figura abaixo apresenta o espectro de absorção de um vidro. Descubra a cor deste vidro.



12. O silício não é transparente à luz visível mas é transparente à radiação infravermelha. Justifique este comportamento.
13. Um cristal de KCl é irradiado com raios  $\gamma$  e adquire a cor púrpura. O cristal é colocado em um dessecador na temperatura ambiente. Com o passar do tempo, o cristal vai perdendo a cor. Justifique este comportamento.
14. Por que alguns materiais transparentes são incolores e outros são coloridos? Por que a adição de zinco muda a cor do cobre?

## Bibliografia consultada

- FRANCIS SEARS; MARK W. ZEMANSKY & HUGH D. YOUNG; *Física. Volume 4: Ondas eletromagnéticas, ópticas e física atômica*, Segunda Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro, 1995.
- ROBERT M. ROSE, LAWRENCE A. SHEPARD & JOHN WULFF; *The structure and properties of materials. Volume IV: Eletronic properties*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials Science and Engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- WERNER SCHATT; *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, 6ª Auflage, Dr. Alfred Hüthing Verlag, Heidelberg, 1987.
- LAWRENCE HALL VAN VLACK; *Propriedades dos materiais cerâmicos*, Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.
- DAVID W. RICHERSON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- HAROLD RAWSON; *Properties and applications of glass*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- ARTHUR L. RUOFF; *Materials science*, Prentice-Hall, New Jersey, 1973.
- A.G. GUY; *Ciência dos Materiais*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1980.

## Propriedades Magnéticas

Neste capítulo serão discutidas as propriedades magnéticas dos materiais. De uma maneira simplificada, pode-se dizer que magnetismo é um fenômeno pelo qual os materiais exercem forças (de atração e de repulsão) uns sobre os outros. Esta definição, embora útil e prática, apresenta algumas limitações. Por exemplo, o estado magnético de um material não é constante e pode ser alterado de diversas maneiras. Além disto, o fato de materiais repelirem-se ou atraírem-se não significa que eles sejam magnéticos. A força entre eles pode ser, por exemplo, de caráter eletrostático. Muitos dos equipamentos e dispositivos modernos dependem do magnetismo e dos materiais magnéticos: geradores e transformadores de eletricidade, motores elétricos, rádio, televisão, telefone e computadores. O ferro, alguns aços e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são exemplos de materiais comuns que apresentam magnetismo. Além destes, existem muitos outros, menos comuns, tais como compostos intermetálicos de samário e cobalto, assim como ligas de neodímio, ferro e boro.

### Breve introdução histórica

O magnetismo é conhecido pelo homem há milhares de anos, mas o estudo dos seus princípios e mecanismos é relativamente recente. O primeiro contacto do homem com o magnetismo certamente envolveu a magnetita, que é o único material que ocorre naturalmente no estado magnético. Mais tarde, com a redução de minérios de ferro e a obtenção de ferro metálico, pode-se constatar que a magnetita pode atrair e repelir o ferro.

A eletricidade e o magnetismo desenvolveram-se como ciências independentes uma da outra até 1820. Nesta época, o físico dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851) descobriu que a passagem de uma corrente

elétrica por um condutor cria um campo magnético, o qual afeta a agulha imantada de uma bússola. Nascia aí uma nova ciência: o eletromagnetismo.

Muitos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento do eletromagnetismo. Um deles foi o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867), que além de contribuições teóricas inventou o dínamo (1831). As leis atuais do eletromagnetismo foram formuladas pelo físico inglês James Clerk Maxwell (1831-1879). O desenvolvimento do eletromagnetismo continuou com o físico inglês Oliver Heaviside (1850-1925), com o físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) e com o físico alemão Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894).

Embora o eletromagnetismo clássico seja uma ciência praticamente “completa”, o desenvolvimento de materiais magnéticos com propriedades cada vez melhores continua até os dias de hoje.

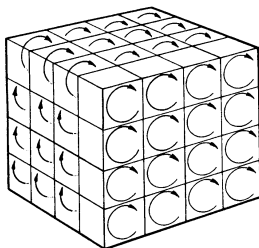
## Conceitos básicos

Forças magnéticas aparecem quando partículas eletricamente carregadas (não neutras) se movimentam. Frequentemente, é conveniente raciocinar em termos de campo magnético e linhas de força (imaginárias) podem ser traçadas indicando a distribuição do campo magnético. Por exemplo, as linhas de forças e o campo magnético aparecem ao redor de um condutor pelo qual está passando corrente elétrica ou ao redor de um magneto (ímã). As linhas de força saem do polo norte em direção ao polo sul. Outro conceito importante é o conceito de dipolo magnético. Os dipolos magnéticos são análogos aos dipolos elétricos e podem ser imaginados como pequenas barras compostas de polos norte e sul. A figura 19.1 apresenta, de maneira esquemática, os momentos magnéticos de um corpo sólido. O momento magnético do corpo é a soma dos momentos magnéticos das unidades elementares que o constituem.

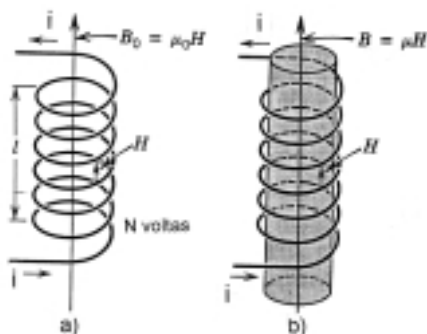
As relações entre o campo magnético aplicado ( $H$ ) e a intensidade do campo magnético induzido ou densidade de fluxo magnético ( $B$ ) serão discutidas com o auxílio da figura 19.2.  $B$  também é denominado indução magnética e magnetização.

Na figura 19.2a, um campo magnético  $H$  é gerado pela passagem de uma corrente  $i$  por uma espira cilíndrica de comprimento  $l$  e contendo  $N$  voltas. O campo magnético é medido em termos do fluxo magnético no vácuo  $B_o$  ( $\text{Wb/m}^2$ ):

$$B_o = \mu_o H$$



**Figura 19.1** — Momentos magnéticos (esquemáticos) das unidades elementares que constituem um corpo sólido (segundo J.C.Anderson, K.D.Leaver, R.D.Rawlings & J.M.Alexander).



**Figura 19.2** — Relações entre  $H$  e  $B$  em: a) uma espira condutora no vácuo e b) no interior de um material (segundo A.G.Guy e W.D. Callister, Jr.).  
Vide descrição no texto.

onde

$\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m).

Wb significa Weber, H significa Henry e a unidade de  $B$  é Tesla.

A densidade de fluxo magnético  $B$  dentro do sólido da figura 19.2b é dada por:

$$B = \mu H$$

onde

$\mu$  é a permeabilidade magnética do sólido.

Vários parâmetros podem ser utilizados para descrever as propriedades magnéticas de um material. Um deles é a permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ):



$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o}$$

Outro parâmetro importante é a suscetibilidade magnética ( $\chi_m$ ):

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

As permeabilidades  $\mu$  e  $\mu_r$  medem a facilidade com que um campo magnético  $B$  pode ser introduzido em um material sob ação de um campo externo  $H$ . A tabela 19.1 apresenta valores de permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) para alguns materiais.

**Tabela 19.1** — Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) de alguns materiais.

Ferro “puro”( 0,1% de impurezas)	0,5 10 <sup>3</sup>
Aço ao silício (4,25% Si)	1,5 10 <sup>3</sup>
Aço ao silício (3,25% Si) com grãos orientados (textura)	2,0 10 <sup>3</sup>
“Supermalloy”(79% Ni; 16% Fe; 5% Mo)	1,0 10 <sup>4</sup>
Ferrita cerâmica (Mn,Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5 10 <sup>3</sup>
Ferrita cerâmica (Ni,Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,3 10 <sup>3</sup>

## Comportamento magnético dos materiais

Do mesmo modo que os materiais diferem bastante na sua resposta a um campo elétrico (condutores, isolantes e etc.), eles também diferem substancialmente quando expostos a um campo magnético. Os efeitos magnéticos nos materiais originam-se nas minúsculas correntes elétricas associadas ou a elétrons em órbitas atômicas ou a spins de elétrons. Podemos classificar os materiais quanto ao seu comportamento magnético em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

### Diamagnetismo

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que só persiste enquanto um campo magnético externo estiver aplicado. Na ausência de campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extre-

mamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo aplicado (vide figura 19.3).

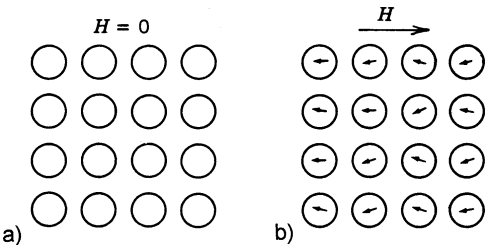
Todos os materiais têm diamagnetismo, mas ele é tão fraco que só pode ser observado em materiais que não apresentam outro tipo de magnetismo. Esta forma de magnetismo não tem importância prática. Os materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade magnética na faixa de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ , a qual não varia com a temperatura.

O diamagnetismo pode ser observado em numerosos materiais tais como gases inertes, muitos metais, elementos não metálicos (B,Si,P e S), muitos íons e seus sais, moléculas diatômicas ( $H_2$  e  $N_2$ ), compostos orgânicos e água. A tabela 19.2 apresenta a susceptibilidade magnética de alguns materiais.

**Tabela 19.2** — Susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ) de alguns materiais diamagnéticos.

Óxido de alumínio	$-1,81 \cdot 10^{-5}$	Silício	$-0,41 \cdot 10^{-5}$
Cobre	$-0,96 \cdot 10^{-5}$	Prata	$-2,38 \cdot 10^{-5}$
Ouro	$-3,44 \cdot 10^{-5}$	NaCl	$-1,41 \cdot 10^{-5}$
Mercurio	$-2,85 \cdot 10^{-5}$	Zinco	$-1,56 \cdot 10^{-5}$

Observe que a susceptibilidade magnética dos materiais diamagnéticos é negativa. Eles não apresentam temperatura crítica. Finalmente, é interessante mencionar que os materiais supercondutores tem comportamento diamagnético.



**Figura 19.3** — Configuração de dipolos em um material diamagnético: a) na ausência de campo externo; b) com campo externo aplicado (segundo W.D. Callister, Jr.).

## Paramagnetismo

Nos materiais paramagnéticos, os átomos individuais possuem momentos magnéticos, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula para um grupo de átomos, conforme ilustra a figura 19.4.

Os dipolos podem ser alinhados na direção do campo aplicado (vide figura 19.5).

O paramagnetismo também, como o diamagnetismo, é uma forma muito fraca de magnetismo e não tem aplicação prática. Os materiais paramagnéticos apresentam susceptibilidade magnética na faixa de  $+10^{-5}$  a  $+10^{-3}$ . A susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ) dos materiais paramagnéticos diminui com o aumento da temperatura segundo a relação:

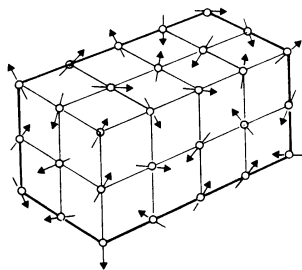
$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

onde

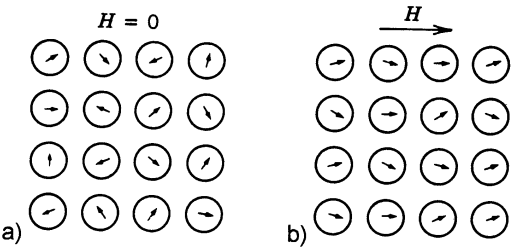
$C$  é uma constante e

$T$  é a temperatura.

O paramagnetismo pode ser observado em numerosos materiais tais como: alguns metais (por exemplo Cr e Mn), alguns gases diatômicos (por exemplo  $O_2$  e NO), íons de metais de transição, terras raras e seus sais e óxidos de terras raras. A tabela 19.3 apresenta a susceptibilidade magnética de alguns materiais paramagnéticos.



**Figura 19.4** — Representação esquemática dos momentos magnéticos em um material paramagnético  
(segundo J.C.Anderson; K.D.Leaver; R.D.Rawlings & J.M.Alexander).



**Figura 19.5** — Configuração de dipolos em um material paramagnético:  
a) na ausência de campo externo; b) com campo externo aplicado  
(segundo W.D. Callister, Jr.).

**Tabela 19.3** — Susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ )  
de alguns materiais paramagnéticos.

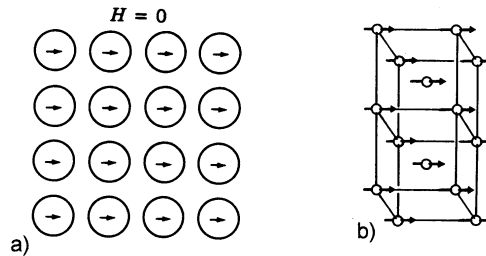
Alumínio	$2,07 \cdot 10^{-5}$	Molibdênio	$1,19 \cdot 10^{-4}$
Cromo	$3,13 \cdot 10^{-4}$	Sódio	$8,48 \cdot 10^{-6}$
Cloreto de cromo	$1,51 \cdot 10^{-3}$	Titânio	$1,81 \cdot 10^{-4}$
Sulfato de Mn	$3,70 \cdot 10^{-3}$	Zircônio	$1,09 \cdot 10^{-4}$

Observe que a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é positiva. Eles também não apresentam temperatura crítica.

**Ferromagnetismo**

Alguns materiais metálicos possuem momento magnético na ausência de campo externo, conforme ilustra a figura 19.6.

Os principais exemplos de materiais ferromagnéticos são: ferro  $\alpha$  (CCC), cobalto, níquel e gadolínio. Algumas ligas e compostos de manganês, tais como MnBi e Cu<sub>2</sub>MnAl, também apresentam ferromagnetismo. Os materiais ferromagnéticos podem apresentar valores de susceptibilidade magnética tão altos como  $10^6$ . Eles apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Curie ( $\theta_c$ ), acima da qual perdem o ferromagnetismo e tornam-se paramagnéticos. As temperaturas de Curie variam muito de material para material: ferro (770°C), níquel (358°C), cobalto (1130°C), gadolínio (20°C), SmCo<sub>5</sub> (720°C) e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (312°C). A susceptibilidade magnética



**Figura 19.6** — a) Configuração de dipolos em um material ferromagnético na ausência de campo externo aplicado (segundo W.D. Callister, Jr.);  
 b) configuração de dipolos no ferro  $\alpha$ .

dos materiais ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura ( $T$ ) segundo a *lei de Curie-Weiss*:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

onde

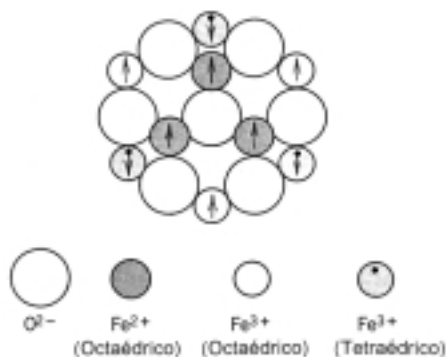
$C$  é uma constante e

$\theta$  é aproximadamente igual a  $\theta_c$ .

## Ferrimagnetismo

Alguns materiais cerâmicos também apresentam forte magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. Estes materiais são denominados ferritas (não confundir com a fase  $\alpha$  do ferro, de estrutura CCC, também denominada ferrita). As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares. As diferenças encontram-se na origem do momento magnético.

As ferritas podem ser representadas pela fórmula geral  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ , onde  $M$  é um elemento metálico. O protótipo das ferritas é a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que pode ser reescrita como  $\text{Fe}^{++}\text{O}^{--}(\text{Fe}^{+++})_2(\text{O}^{--})_3$ . Na estrutura cúbica da magnetita o cátion  $\text{Fe}^{++}$  ocupa interstícios octaédricos e o cátion  $\text{Fe}^{+++}$  ocupa os interstícios tetraédricos. O ânion  $\text{O}^{--}$  é magneticamente neutro. Por outro lado, os momentos magnéticos dos dois tipos de íons de ferro não se cancelam.



**Figura 19.7** — Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos na ferrita (segundo W.D. Callister, Jr.).

lam totalmente e o material apresenta magnetismo permanente. A figura 19.7 ilustra os momentos magnéticos da magnetita.

O íon  $M^{++}$  pode ser, além do  $Fe^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cu^{++}$  e  $Mg^{++}$ . Alguns exemplos de ferritas mais comuns são:  $NiFe_2O_4$  e  $(Mn, Mg) Fe_2O_4$ .

Os materiais ferrimagnéticos também apresentam temperatura crítica, também denominada temperatura de Curie ( $\theta_c$ ). A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é da mesma ordem de grandeza da dos materiais ferromagnéticos e diminui com o aumento da temperatura ( $T$ ):

$$\chi_m \approx \frac{C}{T \pm \theta}$$

onde

$C$  é uma constante e

$\theta$  é diferente de  $\theta_c$ .

## Antiferromagnetismo

O comportamento antiferromagnético é apresentado por alguns materiais, sendo que o protótipo é o óxido de manganês ( $MnO$ ). O  $MnO$  é um material cerâmico com caráter iônico e a sua estrutura cristalina é CFC do tipo NaCl. O momento magnético associado aos íons  $O^{2-}$  é zero. Os íons  $Mn^{2+}$  apresentam momento magnético permanente, mas eles estão arranjados na estrutura

de modo que os íons adjacentes têm momentos opostos ou antiparalelos. O material como um todo não apresenta momento magnético. A figura 19.8 ilustra os momentos magnéticos do óxido de manganês.

Vários compostos de metais de transição apresentam comportamento antiferromagnético: MnO, CoO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnS, MnSe e CuCl<sub>2</sub>.

Os materiais antiferromagnéticos apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Néel ( $\theta_n$ ). A susceptibilidade dos materiais antiferromagnéticos é da mesma ordem de grandeza da dos materiais paramagnéticos (no passado os materiais antiferromagnéticos eram considerados paramagnéticos anômalos) e diminui com o aumento da temperatura ( $T$ ):

$$\chi_m \approx \frac{C}{T \pm \theta}$$

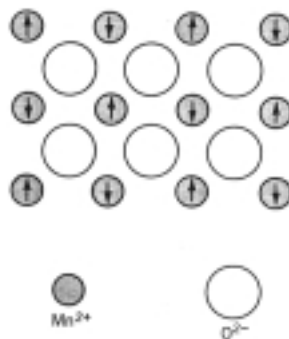
onde

$C$  é uma constante e

$\theta$  é diferente de  $\theta_n$ .

## Materiais magnéticos moles e duros

As propriedades magnéticas de um material são determinadas pela sua estrutura eletrônica, pela sua estrutura cristalina e pela sua microestrutura (domínios magnéticos). O conceito de *domínio magnético* foi introduzido em 1906/1907 por P. Weiss para explicar o comportamento dos materiais ferro-

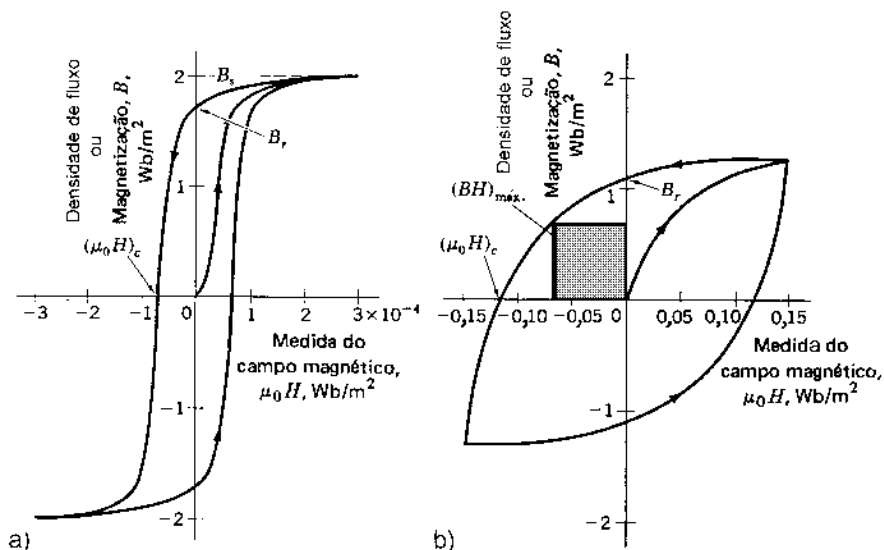


**Figura 19.8** — Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos no MnO (segundo W.D. Callister, Jr.).

magnéticos. Ele postulou que um material ferromagnético é dividido em regiões (domínios), dentro das quais a magnetização é igual ao valor de saturação. A magnetização de diferentes domínios varia com a direção, de modo que a magnetização de um material ferromagnético pode ser pequena ou mesmo nula. O valor de saturação é atingido quando os domínios são alinhados pela aplicação de campo magnético externo. A fronteira entre domínios vizinhos é uma região de transição, com espessura da ordem de 100 nm, na qual a direção de magnetização muda gradualmente. Esta fronteira pode ser considerada como sendo um defeito bidimensional e é denominada parede de Bloch, em homenagem ao físico F. Bloch (*F. Bloch, Zeitschrift für Physik, vol. 74, p. 295, 1932*).

Do ponto de vista de aplicações, os materiais magnéticos podem ser idealmente classificados em *moles* ou *duros*. Mole significa fácil de ser magnetizado ou desmagnetizado. Duro significa que ele permanece magnético ou é um magneto permanente. A figura 19.9 apresenta curvas de magnetização e ciclos de histerese típicos de materiais magnéticos moles e duros.

O requisito principal para os materiais magnéticos moles é que uma alta magnetização de saturação ( $B_s$ ) seja produzida por um pequeno campo aplicado. O campo necessário para provocar a desmagnetização também é pequeno. Em outras palavras, a área do ciclo de histerese e a perda de energia

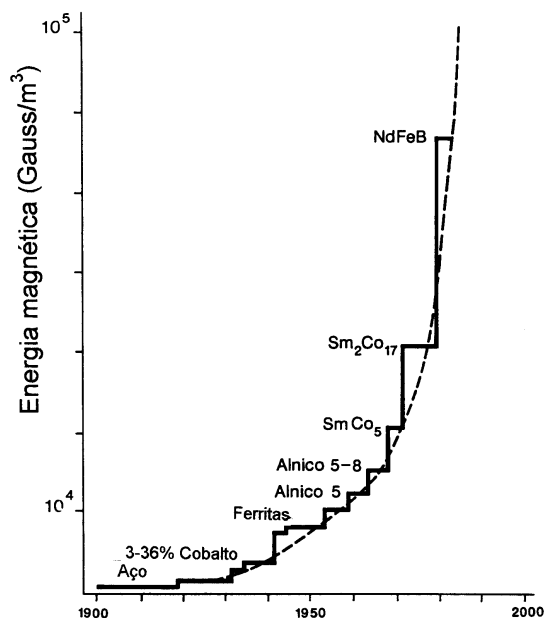


**Figura 19.9** — Curvas de magnetização inicial e ciclos de para a) materiais magnéticos moles e b) materiais magnéticos duros (segundo A.G. Guy)



por ciclo são pequenas. Um material magnético mole opera na presença de um campo magnético. Este comportamento é útil em aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização. Geradores, motores elétricos e transformadores têm eficiência maior se a magnetização não permanece depois que o campo cai a zero. Para estas aplicações são necessários materiais magnéticos moles de baixa remanência, tais como ferro puro, aço ao silício, supermalloy e ferritas cúbicas do tipo espinélio.

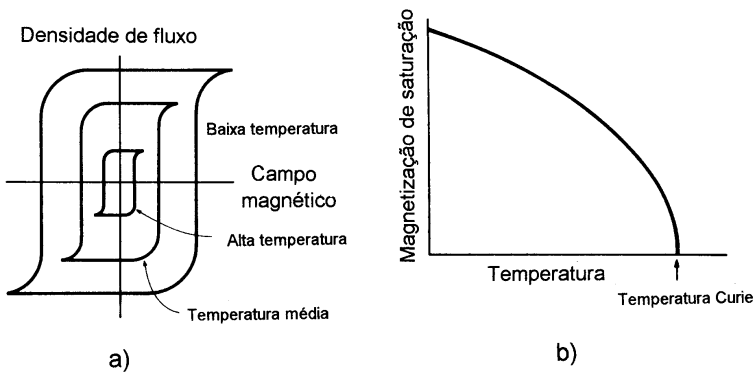
Ao contrário de um material magnético mole, um magneto duro ou permanente tem sua magnetização durante a fabricação e deve retê-la depois que o campo de magnetização (forte) é removido. Os materiais magnéticos duros apresentam um ciclo de histerese grande. Uma característica importante de um material magnético duro é a resistência à desmagnetização, ilustrada na figura 19.9 pela área  $(BH)_{\max}$ . Refrigeradores e fones de ouvido necessitam de materiais magnéticos duros, tais como ferritas cerâmicas,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{NdFeB}$ . A maioria dos materiais magnéticos duros é constituída de ferromagnéticos, embora as ferritas com estrutura cristalina hexagonal (por exemplo,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{10}$ ) também sejam freqüentemente utili-



**Figura 19.10** — Aumento da eficiência (energia magnética máxima) dos magnetos permanentes no século XX (segundo K. Easterling).

zadas. O desenvolvimento de materiais magnéticos mais eficientes tem sido contínuo, conforme ilustra a figura 19.10.

Finalmente, é importante lembrar que as características de um material ferromagnético variam bastante com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a energia térmica aumenta a mobilidade das paredes de Bloch dos domínios magnéticos tornando a magnetização e a desmagnetização mais fáceis. Se a temperatura, excede a temperatura de Curie, o comportamento ferromagnético desaparece. O efeito da temperatura no comportamento magnético é ilustrado na figura 19.11.



**Figura 19.11** — Efeitos da temperatura no: a) ciclo de histerese e b) magnetização de saturação (segundo D. R. Askeland).

## Exercícios

1. Quais as principais diferenças e similaridades entre um material diamagnético e um material paramagnético?
2. Quais as principais diferenças e similaridades entre um material ferromagnético e um material ferrimagnético?
3. Suponha que você dispõe de um material sólido com propriedades magnéticas desconhecidas. Discuta os experimentos necessários para decidir se ele é diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético.
4. Que tipo (diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético) de material magnético tem mais aplicações práticas?
5. Quais as causas da existência do ciclo de histerese em um material ferromagnético?

6. Explique porque a magnitude da magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura. Por que o comportamento ferromagnético desaparece acima da temperatura de Curie?
7. Discuta o efeito da temperatura na susceptibilidade magnética dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.
8. Quais as principais aplicações de um material magnético mole? Justifique.
9. Quais as principais aplicações de um material magnético duro? Justifique.
10. Desenhe um ciclo de histerese para um material magnético mole (por exemplo, ferro ) recozido. Como a deformação plástica a frio altera o ciclo de histerese deste material?
11. Como os materiais supercondutores podem ser classificados do ponto de vista magnético?

## Bibliografia consultada

- DAVID HALLIDAY & ROBERT RESNICK; *Física*, Vol. 3, 4ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro, 1984.
- DAVID JILES; *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman & Hall, London, 1994.
- J.P. JAKUBOVICS; *Magnetism and magnetic materials*, Second Edition, The Institute of Materials, London, 1994.
- ROBERT M. ROSE, LAWRENCE A. SHEPARD & JOHN WULFF; *The structure and properties of materials*. Volume IV: Eletronic properties. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- J.C.ANDERSON, K.D.LEAVER, R.D.RAWLINGS & J.M.ALEXANDER; *Materials science*, Fourth Edition, Chapman & Hall, London, 1994.
- DAVID W. RICHERSON; *Modern ceramic engineering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- A.G. GUY; *Ciência dos Materiais*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1980.
- KEN EASTERLING; *Tomorrow's materials*, The Institute of Metals, London, 1989.
- DONALD R. ASKELAND; *The science and engineering of materials*, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1993.

## Algumas outras Propriedades Importantes

Nos capítulos anteriores, foram apresentadas e discutidas algumas das principais propriedades dos materiais. No entanto, algumas outras propriedades importantes não foram abordadas, ou só foram mencionadas ligeiramente. Dentre elas destacam-se as propriedades elásticas, a densidade, as propriedades nucleares e as resistências à corrosão e à degradação. A não abordagem destas propriedades foi intencional e teve como objetivo não quebrar a continuidade do texto. Neste capítulo procurar-se-á preencher, pelo menos parcialmente, esta lacuna.

### Propriedades elásticas

O comportamento elástico e a teoria da elasticidade são tratados nas disciplinas e textos de *resistência dos materiais*. Neste item serão apenas mencionadas as principais constantes elásticas:

- módulo de cisalhamento ( $G$ );
- módulo de elasticidade ( $E$ );
- módulo ou razão de Poisson ( $\nu$ ) e
- compressibilidade ( $K$ );

As constantes elásticas mencionadas anteriormente estão relacionadas entre si pelas seguintes equações:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)};$$
$$G = \frac{3(1 - 2\nu)K}{2(1 + \nu)};$$

$$E = \frac{9K}{(1 + \frac{3K}{G})};$$
$$\nu = \frac{(1 - \frac{2G}{3K})}{(2 + \frac{2G}{3K})};$$

$$K = \frac{E}{(9 - \frac{3E}{G})};$$
$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)};$$

O módulo de elasticidade (*E*) é, dentre as constantes elásticas, a mais importante. A tabela 20.1 apresenta o módulo de elasticidade de alguns materiais.

**Tabela 20.1** — Módulo de elasticidade (em GPa) de alguns materiais.

carboneto de silício (SiC)	414	alumina	393	vidro	69
tungstênio	415	ferro	215	cobre	125
titânio	111	alumínio	56	chumbo	16
acrílico (PMMA)	4	poliestireno	3,5	borracha	0,1

O módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a energia de ligação e é tanto maior quanto mais fortes forem as ligações entre átomos e/ou moléculas.

O módulo ou razão de Poisson é o quociente entre o estreitamento transversal e o alongamento longitudinal de um corpo de prova tracionado. Para a grande maioria dos metais e ligas, a razão de Poisson situa-se entre 0,28 e 0,44. Para os materiais cerâmicos, os valores de *ν* situam-se entre 0,15 e 0,35. Vários polímeros apresentam razão de Poisson entre 0,30 e 0,35 e a borracha apresenta valores de até 0,45.

## Densidade

A densidade de um material tem importância significativa em várias aplicações. Dentre elas destacam-se as aplicações aeronáuticas. A densidade

reflete tanto a contribuição nuclear (núcleo do átomo), como a sua estrutura química, organização molecular e eficiência de empacotamento. Os materiais metálicos apresentam uma ampla faixa de densidades, que vão desde materiais leves como o berílio ( $1,87 \text{ g/cm}^3$ ) e o lítio ( $0,53 \text{ g/cm}^3$ ), até materiais pesados como o irídio ( $22,65 \text{ g/cm}^3$ ) e o tungstênio ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ). Os materiais poliméricos são em geral muito leves e apresentam, na sua maioria, densidade entre  $0,95$  e  $2,20 \text{ g/cm}^3$ . No caso dos polímeros termoplásticos, a densidade depende do grau de cristalinidade, ou seja, da fração volumétrica das fases cristalinas. Quanto maior for a fração volumétrica de fases cristalinas, maior será a densidade do material. Os materiais cerâmicos são em geral mais leves que os metálicos e mais pesados que os poliméricos. A tabela 20.2 apresenta a densidade de vários materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

A densidade é praticamente independente da microestrutura, desde que a estrutura cristalina e a fração volumétrica das fases presentes sejam mantidas constante.

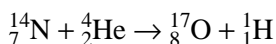
## Propriedades nucleares

Ao longo deste texto, o núcleo do átomo foi abordado e mencionado com frequência muito menor que a eletrosfera. Uma razão para isto é que o núcleo tem influência apenas indireta na maioria das propriedades dos materiais. A densidade é uma das poucas propriedades abordadas até aqui que depende diretamente das características do núcleo, no caso, da massa do átomo. Por outro lado, as reações nucleares e a radioatividade tem muitas aplicações em engenharia (inclusive engenharia de materiais), medicina e agricultura.

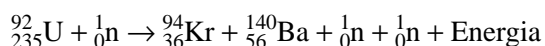
As primeiras radiações (raios x, raios  $\gamma$  e partículas  $\alpha$  e  $\beta$ ) foram descobertas no final do século passado e início deste século. Desta época destaca-se o trabalho dos cientistas franceses Henri Becquerel (1852-1908), Pierre Curie (1859-1906) e Marie Curie (1867-1934). Eles são considerados os descobridores da radiotividade e foram contemplados com o Prêmio Nobel de Física de 1903. A palavra *radioatividade* (em inglês *radioactivity*) apareceu pela primeira vez na revista inglesa *Nature* em 16 de novembro de 1898, traduzida do francês *radio-activité*. Em 1919, Ernest Rutherford (1871-1937) conseguiu realizar pela primeira vez a transmutação de um elemento químico. Ele bombardeou uma amostra de nitrogênio com partículas  $\alpha$  (núcleos de átomos de hélio) de uma fonte radioativa:

**Tabela 20.2** — Densidade (em g/cm<sup>3</sup>) de vários materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos na temperatura ambiente.

Materiais metálicos			
irídio	22,65	ósmio	22,5
rênio	21,02	tungstênio	19,3
urânio	18,7	chumbo	11,34
molibdênio	10,22	cobre	8,93
níquel	8,907	nióbio	8,57
ferro	7,87	titânio	4,50
alumínio	2,70	berílio	1,87
magnésio	1,74	lítio	0,53
Materiais cerâmicos			
WC	15,7	TaC	14,5
TaN	14,4	TaB <sub>2</sub>	12,38
ThO <sub>2</sub>	9,69	Mo <sub>2</sub> C	8,9
ZrO <sub>2</sub>	6,27	ZrB <sub>2</sub>	6,08
TiC	4,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97
MgO	3,58	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,44
AlN	3,26	SiC	3,22
BeO	3,00	B <sub>4</sub> C	2,51
Materiais poliméricos			
politetraflúoretileno	2,14-2,20	policloreto de vinila	1,30-1,58
polimetilmetacrilato	1,17-1,20	poliestireno	1,04-1,05
polietileno	0,917-0,965	polipropileno	0,90-0,91
baquelite	1,36-1,46	resina epoxídica	1,15-1,20



Os nêutrons só foram descobertos pelo físico britânico James Chadwick (1891-1974) em 1932. Alguns anos mais tarde, em 1939, o químico alemão Otto Hahn (1879-1968) descobriu um tipo muito importante de reação nuclear: a *fissão nuclear*. Por este descobrimento, ele recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1944. Uma das mais importantes reações nucleares envolve a fissão do isótopo 235 do urânio:



Na reação anterior, um nêutron de baixa energia, ou seja, com energia por volta de 0,025 eV, incide em um átomo de urânio, causando sua “explosão” ou fissão. O produto da reação é constituído de dois átomos diferentes, dois a três nêutrons e muita energia. Esta energia pode ser utilizada tanto para fins pacíficos, como é o caso dos reatores nucleares, como para fins bélicos. O primeiro reator nuclear entrou em operação em 1942 e a explosão da primeira bomba atômica aconteceu em 6 de agosto de 1945, na cidade japonesa de Hiroshima.

A probabilidade de ocorrência de uma determinada reação nuclear pode ser representada por uma grandeza física denominada *secção de choque*. A secção de choque depende principalmente da energia do nêutron incidente e do núcleo do átomo alvo. Os nêutrons de baixa energia são denominados nêutrons térmicos, enquanto aqueles de alta energia, recém liberados na fissão, são chamados nêutrons rápidos. A tabela 20.3 apresenta alguns valores de secção de choque para a reação nuclear de fissão.

**Tabela 20.3** — Secção de choque para a reação nuclear de fissão (em barns) em função da energia dos nêutrons incidentes.

Átomo ou isótopo	Nêutrons térmicos (0,025 eV)	Nêutrons rápidos (1 MeV)
${}_{92}^{235}\text{U}$	582	1,24
${}_{92}^{238}\text{U}$	0	0,018
${}_{94}^{239}\text{Pu}$	742	1,79

Os isótopos  ${}_{92}^{235}\text{U}$  e  ${}_{94}^{239}\text{Pu}$  são utilizados como combustível na tecnologia de reatores nucleares. Para estas aplicações, eles geralmente são utilizados na forma de óxidos ou carbonetos. Nos reatores nucleares de potência, pastilhas sinterizadas de combustível são empilhadas dentro de tubos metálicos, fabricados com materiais resistentes à alta temperatura e que não absorvem nêutrons acentuadamente, tais como ligas de zircônio (*zircaloy*) e aços inoxidáveis austeníticos.

Além do combustível, um reator nuclear é constituído por alguns outros componentes e materiais com funções definidas. Dentre eles destacam-se: o moderador, as barras de controle, o refrigerador e a blindagem.

O moderador tem a função de reduzir a velocidade e a energia dos nêutrons sem absorvê-los, favorecendo assim o processo de fissão. Os principais moderadores são “água leve” (água comum), “água pesada” (formada com isótopo de hidrogênio deutério), berílio e grafite.



As barras de controle permitem que a reação de fissão seja mantida controlada. Elas são feitas de substâncias que tem elevada capacidade de absorção de nêutrons, tais como boro, freqüentemente na forma de  $B_4C$ , e a liga metálica Ag-15% In-5% Cd.

Através do refrigerador, o calor produzido no processo de fissão é extraído. Os refrigerantes podem ser líquidos ou gasosos. Entre os refrigerantes líquidos mais usados podem ser citados a água leve, a água pesada e alguns metais líquidos como o sódio e o lítio. Dentre os refrigerantes gasosos destacam-se o ar, o hélio e o dióxido de carbono.

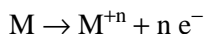
A blindagem do reator tem a função de proteger o pessoal que opera ou trabalha no mesmo.

Finalmente, é importante destacar que na construção de reatores nucleares são utilizados muitos materiais tradicionais tais como aços inoxidáveis, ligas de níquel e aços estruturais de baixa liga.

## Resistência à corrosão

A maioria dos metais ocorre na natureza de forma combinada, principalmente com o oxigênio. Isto é uma evidência de que os metais puros e as ligas metálicas são menos estáveis termodinamicamente que, por exemplo, seus óxidos. Portanto, os metais e ligas tendem a reagir com o meio durante a sua utilização. Alguns metais preciosos representam uma exceção no comportamento mencionado acima.

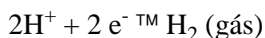
A corrosão metálica é um processo eletroquímico. Por exemplo, um metal M de valência n pode se oxidar segundo a reação:

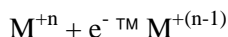
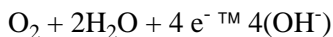
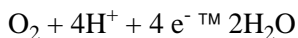


onde

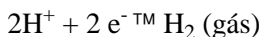
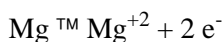
$e^{-}$  representa um elétron.

O local onde a reação de oxidação ocorre é denominado *ânodo*. Os elétrons produzidos pela reação anódica geralmente participam de reações de redução. O local onde a reação de redução ocorre é denominado *cátodo*. As seguintes reações catódicas podem ocorrer:





As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo são denominadas meia-reação ou semi-reação. A corrosão de um metal, como o magnésio, pode ser representada pela soma de duas meias-reações:



Os metais apresentam diferentes propensões à corrosão. Como o processo de ionização de um metal cria um potencial elétrico, denominado *potencial de eletrodo*, a propensão à corrosão pode ser avaliada por este potencial. Os potenciais de eletrodo são medidos em relação ao hidrogênio. O potencial de eletrodo depende também (além do metal) da natureza e da concentração da solução em que o metal está imerso.

A tabela 20.4 apresenta potenciais de eletrodo para vários metais. Na tabela 20.4 pode-se notar que metais como o ouro e a prata apresentam potencial de eletrodo no extremo positivo da tabela, enquanto o alumínio, o magnésio, e o sódio situam-se no extremo negativo. Segundo a convenção adotada neste texto, quanto mais positivo for o potencial de eletrodo menor será a propensão do metal ser corroído.

Um fenômeno muito importante no estudo de corrosão é a *passivação*. A passivação é causada pela formação de uma película muito fina (*película passivadora*) e aderente de óxido na superfície do metal ou liga, a qual dificulta a continuidade do processo de corrosão ou oxidação. Este fenômeno ocorre no cromo, no ferro, no níquel, no titânio e na maioria de suas ligas. Os casos mais conhecidos de passivação são provavelmente os do aço inoxidável e do alumínio.

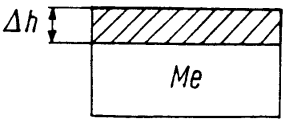
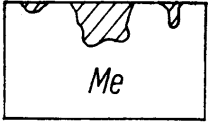
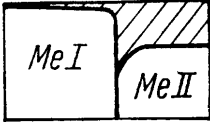
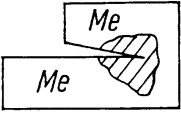
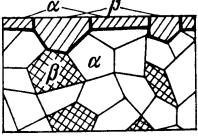
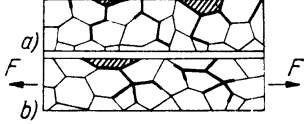

A corrosão pode ser classificada em vários tipos, de acordo com a maneira com que ela ocorre. O ataque pode ser generalizado (uniforme) ou localizado. O ataque localizado, por sua vez, também pode ser de vários tipos. A figura 20.1 sumariza os oito tipos mais comuns de corrosão: corrosão uniforme, corrosão por pites, corrosão galvânica envolvendo metais dissimi-

**Tabela 20.4** — Potenciais de eletrodo (em volts) medidos a 25°C para vários metais em duas soluções com diferentes concentrações de seus sais.

Reação de eletrodo	Potencial (em V) para 1 mol/l	Potencial (em V) para 10 <sup>-6</sup> mol/l
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,713	-3,061
$\text{Mg}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,375	-2,549
$\text{Al}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662	-1,778
$\text{Ti}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,630	-1,804
$\text{Mn}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,190	-1,364
$\text{Cr}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744	-0,860
$\text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440	-0,614
$\text{Ni}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,230	-0,404
$\text{Sn}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136	-0,310
$\text{Fe}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,036	-0,152
$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}^2$	0,000	
$\text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337	+0,163
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,522	+0,174
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799	+0,451
$\text{Au}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,498	+1,382

lares, corrosão em frestas, corrosão seletiva, corrosão intergranular na ausência de tensão, corrosão intergranular com a presença de tensão e corrosão transgranular sob tensão. Os últimos sete tipos de corrosão podem ser considerados como sendo de corrosão localizada.

Um mesmo tipo de material pode sofrer diferentes tipos de corrosão, conforme o meio e as condições em que ele está exposto. Por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos do tipo 18%Cr-8%Ni, a despeito do excelente desempenho em uma grande variedade de ambientes agressivos, são susceptíveis a vários tipos de corrosão. Um levantamento, realizado nos EUA, envolvendo cerca de mil casos de corrosão neste tipo de material constatou que 38% envolviam corrosão sob tensão, 25% eram de corrosão por pites, 18% de corrosão uniforme, 11% de corrosão intergranular e 8% foram classificados como “outros”.

Tipo de ataque	Esquema
Corrosão uniforme	
Corrosão por pites (localizada)	
Corrosão galvânica envolvendo metais dissimilares (Me I e Me II)	
Corrosão em frestas	
Corrosão seletiva de fases ( $\beta$ é menos nobre que $\alpha$ )	
Corrosão intergranular a) na ausência de tensão b) na presença de tensão	
Corrosão transgranular sob tensão	

**Figura 20.1** — Diferentes tipos de corrosão dos metais (segundo W.Schatt).

Os materiais cerâmicos são muito estáveis quimicamente. Eles são praticamente inertes na maioria dos meios orgânicos e inorgânicos, em água, assim como em ácidos e bases fracos. Os vidros inorgânicos, em particular, são muito resistentes aos ataques químicos. Apesar disto, eles são atacados pelo ácido fluorídrico e por algumas bases. Os materiais refratários utilizados em altas temperaturas no revestimento de fornos também podem sofrer ataque de gases e de metais líquidos

## Resistência à degradação

Os polímeros, em comparação com os materiais metálicos, são bastante estáveis em meios líquidos tais como água, soluções inorgânicas ácidas ou básicas, assim como em atmosferas agressivas. No entanto, é importante destacar que a maioria dos polímeros (termoplásticos e termorígidos) absorve pequenas quantidades de água. Por exemplo, o polietileno absorve cerca de 0,1 a 0,2% de água em 24 horas de exposição.

Por outro lado, muitos polímeros são atacados e até dissolvidos por alguns solventes orgânicos. Por exemplo, o poliestireno é solúvel em benzeno, tolueno e xileno. Em geral, os termorígidos são mais resistentes ao ataque de solventes orgânicos que os termoplásticos.

Algumas vezes, o polímero não chega a ser dissolvido totalmente, mas a penetração por difusão de líquido ou soluto para regiões entre as cadeias aumenta a separação entre elas e causa inchamento. Além disto, o material torna-se mais mole e dúctil. Em geral, tanto a dissolução como o inchamento diminuem com a diminuição da temperatura e com o aumento do peso molecular, do grau de ligações cruzadas e do grau de cristalização.

Outra forma de degradação é causada pela difusão do oxigênio para regiões entre as cadeias dos termoplásticos, promovendo ligações cruzadas. Esta reação, denominada *envelhecimento*, é acelerada pela luz ultravioleta ou pela luz solar forte e torna o polímero mais duro e frágil. Ela é muito comum no polietileno e nas borrachas. A oxidação dos pneus pode ser suprimida pela adição de pequenas quantidades de carvão ou de substâncias antioxidantes, como as aminas aromáticas ou derivadas de fenóis.

## Outros tipos de ataque

Existem alguns outros tipos importantes de ação do meio que são relevantes em algumas aplicações e que fogem do escopo deste texto. Dentre eles destacam-se a cavitação-erosão e o desgaste abrasivo, combinados ou não com a ação eletroquímica da corrosão.

## Exercícios

1. Compare o módulo de elasticidade dos três principais grupos de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos). Relacione as diferenças com o tipo e a energia de ligação química.
2. Considere um material compósito de matriz reforçada com fibras de orientadas em uma dada direção. Deduza o módulo de elasticidade do compósito na direção paralela às fibras em função dos módulos de elasticidade e das frações volumétricas da matriz e do reforço.
3. Para o mesmo compósito do exercício anterior, calcule o módulo de elasticidade em um plano ortogonal à direção das fibras.
4. A densidade da alumina é maior que a densidade do alumínio. Justifique.
5. Relacione o grau de cristalinidade (fração volumétrica de fases cristalinas) de um termoplástico com a sua densidade. Justifique.
6. O urânio encontrado na natureza contém apenas 0,7% do isótopo 235, sendo o restante (99,3%) do isótopo 238. Os reatores nucleares geralmente utilizam como combustível urânio enriquecido, ou seja, contendo teores mais altos do isótopo 235 que o urânio natural. Justifique.
7. A irradiação de materiais metálicos com nêutrons rápidos aumenta o limite de escoamento. Justifique.
8. Compare as resistências à corrosão e à degradação dos três principais grupos de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos).
9. A presença de cerca de 12% de cromo (ou mais) torna o ferro (aços inoxidáveis) muito mais resistente à corrosão e à oxidação. Justifique.
10. A precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  nos contornos de grão de aços inoxidáveis austeníticos torna o material susceptível à corrosão intergranular. Explique.

## Bibliografia consultada

KARL KUMMERER; *Werkstoffe der Kerntechnik*, G. Braun, Karlsruhe, 1980.

ERHARD HORNBOGEN; *Werkstoffe*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

DAVID HALLIDAY & ROBERT RESNICK; *Física*, Vol. 3, 4ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro, 1984.

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

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

ANGELO FERNANDO PADILHA & LUIS CARLOS GUEDES; *Aços Inoxidáveis austeníticos*, Hemus Editora, São Paulo, 1994.

# Índice

<b>Sumário</b> . . . . .	7
<b>Agradecimentos</b> . . . . .	9
<b>Apresentação</b> . . . . .	11
<b>1. Os Materiais de Engenharia</b> . . . . .	13
Materiais metálicos . . . . .	13
Materiais cerâmicos . . . . .	16
Materiais poliméricos . . . . .	18
Materiais compósitos . . . . .	21
Outros grupos ou tipos de materiais . . . . .	22
Materiais tradicionais e materiais avançados . . . . .	23
O preço dos materiais e dos produtos acabados . . . . .	24
Energia e materiais . . . . .	26
Conceituação de ciência e engenharia de materiais . . . . .	28
Exercícios . . . . .	31
Bibliografia consultada . . . . .	32
<b>2. O Átomo</b> . . . . .	33
Introdução histórica . . . . .	33
O modelo de átomo de J.J. Thomson . . . . .	34
O modelo de átomo de Rutherford . . . . .	35
O modelo de átomo de Bohr . . . . .	36
O modelo de átomo de Sommerfeld . . . . .	38
O diagrama de Pauling . . . . .	38
A dualidade do elétron . . . . .	39
Alguns números importantes . . . . .	41



O núcleo do átomo . . . . .	42
A tabela periódica . . . . .	43
Exercícios . . . . .	44
Bibliografia consultada . . . . .	45
<b>3. As Ligações Atômicas . . . . .</b>	<b>47</b>
Introdução histórica . . . . .	47
Os tipos de ligações . . . . .	48
Ligação iônica . . . . .	49
Ligação covalente . . . . .	50
Ligação metálica . . . . .	52
Ligações secundárias . . . . .	54
Os materiais e os tipos de ligação . . . . .	54
Exercícios . . . . .	57
Bibliografia consultada . . . . .	58
<b>4. Estrutura Cristalina . . . . .</b>	<b>59</b>
Os reticulados de Bravais . . . . .	60
Os cristais metálicos . . . . .	63
Os cristais iônicos . . . . .	67
Os cristais covalentes . . . . .	71
Os quase-cristais . . . . .	73
Exercícios . . . . .	74
Bibliografia consultada . . . . .	76
<b>5. Direções e Planos Cristalográficos . . . . .</b>	<b>77</b>
Índices de Miller: direções cristalográficas . . . . .	77
Índices de Miller: planos cristalográficos . . . . .	79
Distâncias e ângulos entre planos . . . . .	82
Índices de Miller-Bravais: direções cristalográficas . . . . .	84
Índices de Miller-Bravais: planos cristalográficos . . . . .	85
Exercícios . . . . .	86
Bibliografia consultada . . . . .	88
<b>6. Determinação da Estrutura Cristalina . . . . .</b>	<b>89</b>
O descobrimento dos raios x . . . . .	89
Geração de raios x . . . . .	90
Breve histórico da difração de raios x . . . . .	93

A lei de Bragg . . . . .	95
Métodos de difração mais utilizados . . . . .	96
Exercícios . . . . .	100
Bibliografia consultada . . . . .	102
<b>7. Defeitos Puntiformes e Soluções Sólidas . . . . .</b>	<b>103</b>
Principais tipos de defeitos cristalinos . . . . .	103
Principais tipos de defeitos puntiformes em metais . . . . .	105
Lacunas . . . . .	106
Intersticiais . . . . .	109
A experiência de Simmons e Balluffi . . . . .	110
Soluções sólidas . . . . .	111
Defeitos puntiformes em sólidos iônicos . . . . .	115
Exercícios . . . . .	119
Bibliografia consultada . . . . .	120
<b>8. Difusão no Estado Sólido . . . . .</b>	<b>121</b>
Processos termicamente ativados . . . . .	121
Mecanismos de difusão em metais puros e soluções sólidas . . . . .	122
As equações de difusão . . . . .	124
Algumas soluções da segunda lei de Fick . . . . .	128
O coeficiente de difusão . . . . .	132
O efeito Kirkendall . . . . .	135
Difusão em não metais . . . . .	137
Difusão em líquidos . . . . .	138
Difusão em gases . . . . .	139
Exercícios . . . . .	140
Bibliografia consultada . . . . .	143
<b>9. Defeitos de Linha (Discordâncias) . . . . .</b>	<b>145</b>
Introdução histórica ao conceito de discordância . . . . .	145
Descrição de discordâncias . . . . .	150
Movimento de discordâncias . . . . .	154
Regra da mão direita . . . . .	155
Campo de tensões em torno de discordâncias . . . . .	156
Energia da discordância . . . . .	159
Reações entre discordâncias . . . . .	160

Forças entre discordâncias . . . . .	161
Tensão de linha . . . . .	163
Influência de forças externas . . . . .	164
Intersecção de discordâncias . . . . .	165
Multiplicação de discordâncias . . . . .	167
Discordâncias na estrutura CFC . . . . .	169
Discordâncias no sistema HC . . . . .	174
Discordâncias no sistema CCC . . . . .	175
Discordâncias em materiais não metálicos . . . . .	175
Técnicas experimentais utilizadas para observar discordâncias . . . . .	175
Exercícios . . . . .	179
Bibliografia consultada . . . . .	180
<b>10. Defeitos Bidimensionais ou Planares . . . . .</b>	<b>181</b>
Superfície externa . . . . .	181
Contornos de grãos . . . . .	182
Defeitos de empilhamento . . . . .	186
Células de discordâncias . . . . .	187
Contornos de subgrãos ou subcontornos . . . . .	188
Contornos de macla . . . . .	191
Interfaces . . . . .	194
Contornos de antifase . . . . .	196
Fronteiras de domínio . . . . .	197
Exercícios . . . . .	197
Bibliografia consultada . . . . .	199
<b>11. Sólidos Amorfos . . . . .</b>	<b>201</b>
Evitando a cristalização . . . . .	201
Destruindo a estrutura cristalina . . . . .	204
Materiais metálicos amorfos . . . . .	205
Materiais cerâmicos amorfos . . . . .	206
Materiais orgânicos amorfos . . . . .	210
Exercícios . . . . .	211
Bibliografia consultada . . . . .	212
<b>12. Sólidos Parcialmente Cristalinos . . . . .</b>	<b>213</b>
Materiais metálicos parcialmente cristalinos . . . . .	213
Materiais cerâmicos parcialmente cristalinos . . . . .	215

Materiais orgânicos parcialmente cristalinos . . . . .	217
Exercícios . . . . .	222
Bibliografia consultada . . . . .	222
<b>13. Classificação e Quantificação das Microestruturas . . . . .</b>	<b>223</b>
Classificação das microestruturas . . . . .	223
A quantificação das microestruturas . . . . .	224
Terminologia e notação dos parâmetros . . . . .	226
Equações básicas da metalografia quantitativa . . . . .	227
Alguns exemplos de determinação . . . . .	228
Tipos de microestruturas bifásicas . . . . .	230
Microestruturas contendo dispersão de partículas . . . . .	233
Comentários finais . . . . .	234
Exercícios . . . . .	234
Bibliografia consultada . . . . .	235
<b>14. Principais Ensaios Mecânicos . . . . .</b>	<b>237</b>
Ensaio de tração . . . . .	237
Ensaio de flexão . . . . .	241
Ensaios de dureza . . . . .	242
Ensaio de impacto . . . . .	244
Ensaio de fluência . . . . .	246
Ensaio de fadiga . . . . .	246
Exercícios . . . . .	248
Bibliografia consultada . . . . .	250
<b>15. Propriedades Mecânicas . . . . .</b>	<b>251</b>
Propriedades mecânicas dos materiais metálicos . . . . .	251
Equações fundamentais da deformação plástica dos cristais . . . . .	254
Mecanismos de endurecimento . . . . .	255
Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos . . . . .	259
Propriedades mecânicas dos materiais poliméricos . . . . .	260
Propriedades mecânicas dos materiais compósitos . . . . .	265
Tenacidade . . . . .	265
Exercícios . . . . .	267
Bibliografia consultada . . . . .	269

<b>16. Propriedades Elétricas</b>	271
Condutividade elétrica	271
Mecanismos de condução e bandas de energia	273
Resistividade elétrica dos metais e ligas	276
Condutividade elétrica dos materiais iônicos	278
Condutividade elétrica dos materiais covalentes	279
Supercondutividade	280
Termoeletricidade	282
Comportamento dielétrico	283
Exercícios	285
Bibliografia consultada	287
<b>17. Propriedades Térmicas</b>	289
Capacidade térmica	289
Dilatação ou expansão térmica	293
Condutividade térmica	296
Exercícios	301
Bibliografia consultada	302
<b>18. Propriedades Óticas</b>	303
Breve introdução histórica	303
Conceitos básicos	304
Propriedades óticas dos materiais metálicos	307
Propriedades óticas dos materiais não metálicos	308
Refração e reflexão	308
Absorção e transmissão	310
Exercícios	314
Bibliografia consultada	316
<b>19. Propriedades Magnéticas</b>	317
Breve introdução histórica	317
Conceitos básicos	318
Comportamento magnético dos materiais	320
Diamagnetismo	320
Paramagnetismo	322
Ferromagnetismo	323
Ferrimagnetismo	324
Antiferromagnetismo	325

Materiais magnéticos moles e duros . . . . .	326
Exercícios . . . . .	329
Bibliografia consultada . . . . .	330
<b>20. Algumas outras Propriedades Importantes . . . . .</b>	<b>331</b>
Propriedades elásticas . . . . .	331
Densidade . . . . .	332
Propriedades nucleares . . . . .	333
Resistência à corrosão . . . . .	336
Resistência à degradação . . . . .	340
Outros tipos de ataque . . . . .	341
Exercícios . . . . .	341
Bibliografia consultada . . . . .	342
<b>Índice . . . . .</b>	<b>343</b>

Angelo Fernando Padilha

# **MATERIAIS**

## **DE ENGENHARIA**

### **Microestrutura e Propriedades**

Os materiais têm desempenhado um papel determinante na história da humanidade. Nas últimas décadas foi possível estabelecer relações quantitativas entre suas composições e estruturas e suas propriedades, numa abordagem fenomenológica. Este texto segue esta abordagem moderna e evita propositadamente a antiga apresentação enciclopédica e tabelar dos materiais de engenharia. A matéria é desenvolvida em 20 capítulos concisos. Nos capítulos iniciais é discutida a organização dos átomos nos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Nesta parte inicial da obra, são tratados assuntos como ligações químicas, sólidos cristalinos, sólidos amorfos e sólidos parcialmente cristalinos. Nos capítulos intermediários são abordados os defeitos cristalinos e a microestrutura. Na parte final são discutidas as principais propriedades dos materiais: mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e magnéticas. Ao longo de todo o texto o autor procura relacionar a microestrutura dos materiais com suas propriedades e aplicações.

**Todos os capítulos apresentam  
lista de exercícios propostos e bibliografia.**



ISBN 85-289-0442-3



9 788528 904420