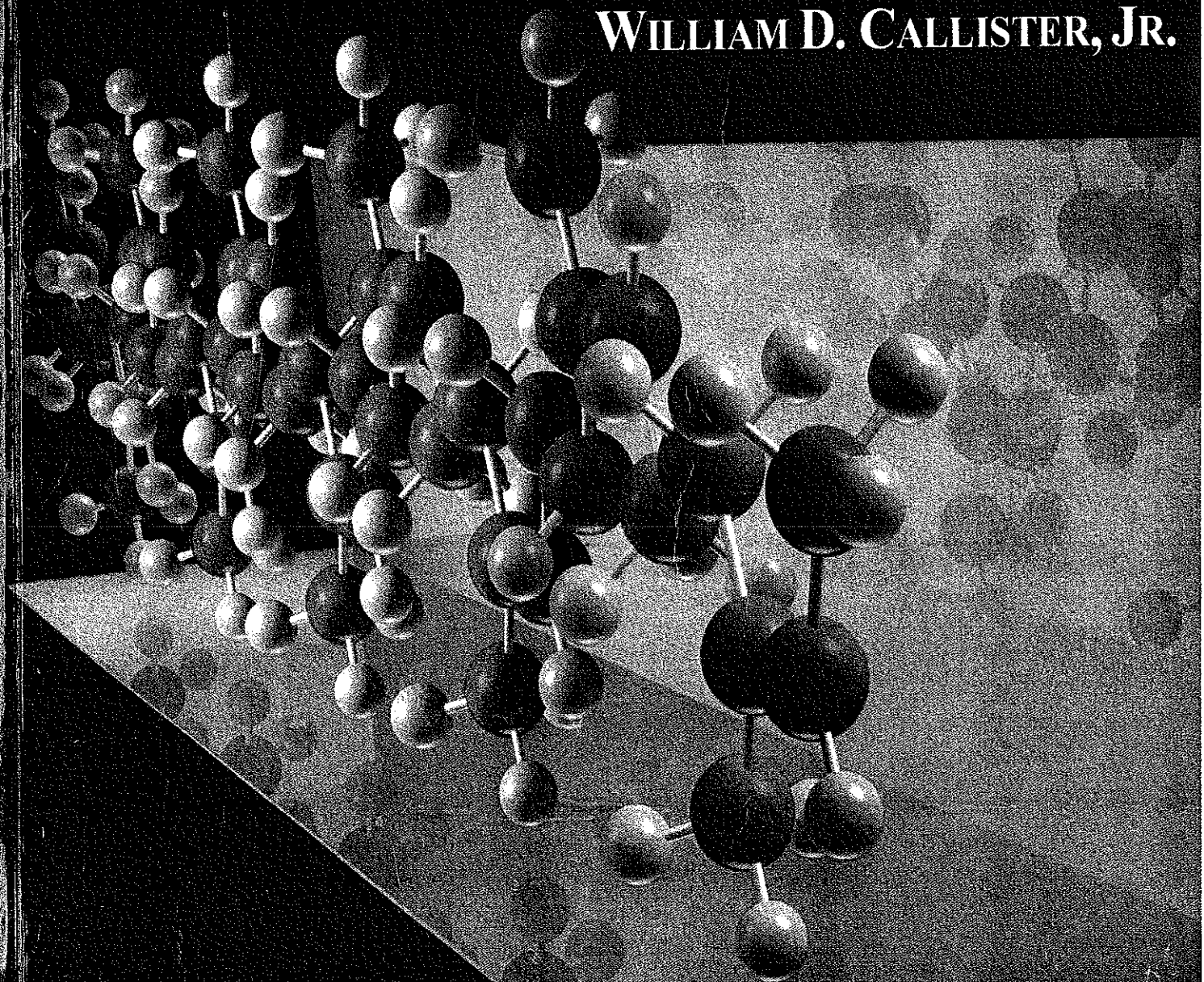
Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução

Quinta Edição

William D. Callister, Jr.



LTC

Características de Elementos Selecionados

Elemento	*Símbolo*	*Número Atômico*	*Peso Atômico (uma)*	*Densidade do Sólido, 20°C (g/cm^3)*	*Estrutura Cristalina, 20°C*	*Raio Atômico (nm)*	*Raio Iônico (nm)*	*Valência Mais Comum*	*Ponto de Fusão (°C)*
Alumínio	Al	13	26,98	2,71	CFC	0,143	0,053	3+	660,4
Argônio	Ar	18	39,95	—	—	—	—	Inerte	−189,2
Bário	Ba	56	137,33	3,5	CCC	0,217	0,136	2+	725
Berílio	Be	4	9,012	1,85	HC	0,114	0,035	2+	1278
Boro	B	5	10,81	2,34	Romboédrica	—	0,023	3+	2300
Bromo	Br	35	79,90	—	—	—	0,196	1−	−7,2
Cádmio	Cd	48	112,41	8,65	HC	0,149	0,095	2+	321
Cálcio	Ca	20	40,08	1,55	CFC	0,197	0,100	2+	839
Carbono	C	6	12,011	2,25	Hexagonal	0,071	~0,016	4+	(sublima a 3367)
Césio	Cs	55	132,91	1,87	CCC	0,265	0,170	1+	28,4
Chumbo	Pb	82	207,2	11,35	CFC	0,175	0,120	2+	327
Cloro	Cl	17	35,45	—	—	—	0,181	1−	−101
Cobalto	Co	27	58,93	8,9	HC	0,125	0,072	2+	1495
Cobre	Cu	29	63,55	8,94	CFC	0,128	0,096	1+	1085
Cromo	Cr	24	52,00	7,19	CCC	0,125	0,063	3+	1875
Enxofre	S	16	32,06	2,07	Ortorrômbica	0,106	0,184	2−	113
Estanho	Sn	50	118,69	7,17	Tetragonal	0,151	0,071	4+	232
Ferro	Fe	26	55,85	7,87	CCC	0,124	0,077	2+	1538
Flúor	F	9	19,00	—	—	—	0,133	1−	−220
Fósforo	P	15	30,97	1,82	Ortorrômbica	0,109	0,035	5+	44,1
Gálio	Ga	31	69,72	5,90	Ortorrômbica	0,122	0,062	3+	29,8
Germânio	Ge	32	72,59	5,32	Cúbica Dia.	0,122	0,053	4+	937
Hélio	He	2	4,003	—	—	—	—	Inerte	−272 (a 26 atm)
Hidrogênio	H	1	1,008	—	—	—	0,154	1+	−259
Iodo	I	53	126,91	4,93	Ortorrômbica	0,136	0,220	1−	114
Lítio	Li	3	6,94	0,534	CCC	0,152	0,068	1+	181
Magnésio	Mg	12	24,31	1,74	HC	0,160	0,072	2+	649
Manganês	Mn	25	54,94	7,44	Cúbica	0,112	0,067	2+	1244
Mercúrio	Hg	80	200,59	—	—	—	0,110	2+	−38,8
Molibdênio	Mo	42	95,94	10,22	CCC	0,136	0,070	4+	2617
Neônio	Ne	10	20,18	—	—	—	—	Inerte	−248,7
Nióbio	Nb	41	92,91	8,57	CCC	0,143	0,069	5+	2468
Níquel	Ni	28	58,69	8,90	CFC	0,125	0,069	2+	1455
Nitrogênio	N	7	14,007	—	—	—	0,01–0,02	5+	−209,9
Ouro	Au	79	196,97	19,32	CFC	0,144	0,137	1+	1064
Oxigênio	O	8	16,00	—	—	—	0,140	2−	−218,4
Platina	Pt	78	195,08	21,45	CFC	0,139	0,080	2+	1772
Potássio	K	19	39,10	0,862	CCC	0,231	0,138	1+	63
Prata	Ag	47	107,87	10,49	CFC	0,144	0,126	1+	962
Silício	Si	14	28,09	2,33	Cúbica Dia.	0,118	0,040	4+	1410
Sódio	Na	11	22,99	0,971	CCC	0,186	0,102	1+	98
Titânio	Ti	22	47,88	4,51	HC	0,145	0,068	4+	1668
Tungstênio	W	74	183,85	19,3	CCC	0,137	0,070	4+	3410
Vanádio	V	23	50,94	6,1	CCC	0,132	0,059	5+	1890
Zinco	Zn	30	65,39	7,13	HC	0,133	0,074	2+	420
Zircônio	Zr	40	91,22	6,51	HC	0,159	0,079	4+	1852

Valores de Constantes Físicas Selecionadas

Grandeza	*Símbolo*	*Unidades SI*	*Unidades cgs*
Carga do elétron	e	$1{,}602 \times 10^{-19}$ C	$4{,}8 \times 10^{-10}$ statcoult[b]
Constante de Boltzmann	k	$1{,}38 \times 10^{-23}$ J/átomo-K	$1{,}38 \times 10^{-16}$ erg/átomo-K $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K
Constante de Planck	h	$6{,}63 \times 10^{-34}$ J-s	$6{,}63 \times 10^{-27}$ erg-s $4{,}13 \times 10^{-15}$ eV-s
Constante dos gases	R	8,31 J/mol-K	1,987 cal/mol-K
Magnéton de Bohr	μ_B	$9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m^2	$9{,}27 \times 10^{-21}$ erg/gauss[a]
Massa do elétron	—	$9{,}11 \times 10^{-31}$ kg	$9{,}11 \times 10^{-28}$ g
Número de Avogadro	N_A	$6{,}023 \times 10^{23}$ moléculas/mol	$6{,}023 \times 10^{23}$ moléculas/mol
Permeabilidade de um vácuo	μ_0	$1{,}257 \times 10^{-6}$ henry/m	unidade[a]
Permissividade de um vácuo	ϵ_0	$8{,}85 \times 10^{-12}$ farad/m	unidade[b]
Velocidade da luz em um vácuo	c	3×10^8 m/s	3×10^{10} cm/s

[a]Em unidades cgs-uem.
[b]Em unidades cgs-ues.

Abreviações de Unidades

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

Prefixos de Múltiplos e Submúltiplos do Sistema SI

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

[a]Evitado quando possível

Ciência e Engenharia de Materiais
Uma Introdução

ABPDEA
Associação Brasileira para
a Proteção dos Direitos
Editoriais e Autorais
RESPEITE O AUTOR
NÃO FAÇA CÓPIA
www.abpdea.org.br

QUINTA EDIÇÃO

Ciência e Engenharia de Materiais

Uma Introdução

William D. Callister, Jr.
Department of Metallurgical Engineering
The University of Utah

Tradução
Sérgio Murilo Stamile Soares
Engenheiro Químico, M.Sc.
Gerente de Engenharia da Engenho Novo Tecnologia Ltda.

Revisão Técnica
Paulo Emílio Valadão de Miranda, D.Sc.
Professor Titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais — COPPE

LTC
EDITORA

No interesse de difusão da cultura e do conhecimento, o autor e os editores envidaram o máximo esforço para localizar os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado, dispondo-se a possíveis acertos posteriores caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida.

Materials Science and Engineering: An Introduction
Copyright © 2000, John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved. Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

Ilustração da Capa: Roy Wiemann
Capa: O objeto que aparece na capa representa um segmento molecular da borracha natural ou *cis* poliisopreno. As esferas vermelhas e amarelas representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.
Contracapa: Representação de um segmento molecular de *trans* poliisopreno (ou guta-percha). Novamente, as esferas vermelhas e amarelas representam os átomos de carbono e hidrogênio.

Direitos exclusivos para a língua portuguesa
Copyright © 2002 by
LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040
Tel.: 21–2221-9621
Fax: 21–2221-3202

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

À memória de
Cliff Robichaud e de Nancy Prinz

Trabalhei com esse pessoal maravilhoso da
Wiley nas edições anteriores

Prefácio

Nesta Quinta Edição, mantive os objetivos e as técnicas para o ensino da ciência e engenharia dos materiais apresentados nas edições anteriores. O primeiro e principal objetivo consiste em apresentar os fundamentos básicos de acordo com um nível apropriado para alunos universitários que tenham concluído seus cursos de cálculo, química e física do primeiro ano. Com o objetivo de atingir essa meta, empenhei-me no uso de uma terminologia familiar ao aluno que estivesse se deparando pela primeira vez com a disciplina da ciência e engenharia dos materiais, e também na definição e explicação de todos os termos que não fossem familiares.

O segundo objetivo consiste em apresentar a matéria em uma ordem lógica, desde os conceitos mais simples até os mais complexos. Os doze primeiros capítulos estão voltados principalmente para os materiais metálicos e suas ligas, os quais, estruturalmente, são os mais simples dos quatro tipos de materiais. Os cinco capítulos seguintes tratam dos materiais cerâmicos, polímeros, e compósitos, nessa ordem. Além disso, cada capítulo está construído sobre o conteúdo de capítulos anteriores. Isso é especialmente verdadeiro no caso dos Caps. 2 a 11, que tratam de ligações atômicas, estruturas cristalinas, imperfeições, difusão, propriedades mecânicas, discordâncias, falhas, diagramas de fases, transformações de fases e processamento térmico, nessa seqüência.

O terceiro objetivo, ou filosofia, que me esforço para manter ao longo de todo o texto é aquele de que, se um tópico ou conceito é digno de ser tratado neste livro, então ele merece ser tratado com detalhes suficientes e com uma profundidade tal que os alunos tenham a oportunidade de compreender por completo o assunto, sem que tenham que consultar outras fontes de informações; ainda, na maioria dos casos, é fornecida alguma aplicabilidade prática. As discussões têm por objetivo serem claras e concisas, além de começar a partir de níveis apropriados de compreensão.

O quarto objetivo consiste em incluir no livro características que irão acelerar o processo de aprendizado. Esses recursos de aprendizado incluem numerosas ilustrações e fotografias, que auxiliam na visualização do que está sendo apresentado; perguntas e problemas ao final dos capítulos, assim como as respostas para alguns problemas selecionados, que ajudam na auto-avaliação do aluno; um glossário, uma lista de símbolos, e referências, para facilitarem a compreensão da matéria. O livro enfatiza, ainda, a importância do uso de recursos computacionais interativos que facilitem a visualização dos conceitos e forneçam elementos para resolver problemas de projetos e de seleção de materiais.

Em relação às perguntas e problemas, a maioria dos problemas exige cálculos que levam a soluções numéricas; em alguns casos, pede-se ao aluno que tome uma decisão com base na solução para o problema. Além do mais, muitos dos conceitos dentro da disciplina da ciência e engenharia dos materiais são de natureza descritiva. Dessa forma, foram incluídas perguntas que exigem respostas descritivas e por escrito; o fato de ter que fornecer uma resposta por escrito auxilia o aluno a obter melhor compreensão do conceito que está associado. As perguntas são de dois tipos: em um dos tipos, o aluno precisa dar somente, em suas próprias palavras, uma explicação para alguma matéria que foi apresentada no texto; outras perguntas exigem que o aluno raciocine e/ou sintetize uma idéia antes de chegar a uma conclusão ou uma solução.

Características que São Novas Nesta Edição

Em primeiro lugar, cada capítulo começa agora com duas novas seções: "Por que Estudar..." e "Objetivos do Capítulo." Cada seção "Por que Estudar..." estabelece a relevância dos tópicos discutidos no capítulo e, na maioria das situações, fornece pelo menos um exemplo. A seção "Objetivos do Capítulo" oferece uma lista resumida dos objetivos gerais do aprendizado de um dado capítulo pertinentes ao princípios e conceitos essenciais que o aluno deve compreender e, em muitas situações, ser capaz de aplicar.

Em segundo lugar, com o objetivo de melhorar a compreensão do processo de seleção de materiais, fiz alterações significativas nos apêndices e adicionei vários exercícios de seleção de materiais. O Apêndice B, "Propriedades de Materiais de Engenharia Selecionados", contém agora os valores de onze propriedades (por exemplo, densidade, resistência, condutividade elétrica, etc.) para um conjunto de aproximadamente uma centena de materiais. Uma parte desse banco de dados estava incluída na Quarta Edição (como Apêndice C); no entanto, os dados para as propriedades não eram sempre para os mesmos materiais. Ainda, um novo Apêndice C foi incluído, contendo os preços para todos os materiais listados no Apêndice B; os critérios de seleção de materiais envolvem, quase sempre, considerações relacionadas a custos.

Em terceiro lugar, tentei limitar o acréscimo de matérias novas nessa revisão. A comunidade universitária da área

de engenharia está justificadamente preocupada com a maior extensão (e o aumento do custo a isto associado) de cada nova edição de um livro didático. Compartilho essa preocupação, e por isso me empenhei em minimizar a inclusão de novas matérias que tornassem esta edição mais longa. Contudo, foi necessária alguma atualização, com o objetivo de manter o livro em dia com estado-da-arte. Foram adicionados vários novos problemas para trabalho de casa, a maioria dos quais problemas de projeto, e muitos dos outros problemas foram modificados. Dado o consenso entre os professores de engenharia de que os livros atuais de introdução à ciência e à engenharia dos materiais devem, entre outras coisas, ser atuais e incluir uma quantidade significativa de material referente a projeto, não considerei apropriado eliminar seções do livro cuja perda iria comprometer seu conteúdo científico, com o único objetivo de tornar menor esta edição.

Destaques: Ao longo de todo o livro, sempre que houver algum texto ou problema que possa ser suplementado computacionalmente, um pequeno ícone representando o aspecto em destaque estará incluído em uma das margens. Esses ícones são os seguintes:

Cristalografia e Células Unitárias

Ensaios de Tração

Estruturas Cerâmicas

Problema de Difusão e Projeto

Estruturas de Polímeros

Aumento da Resistência por Solução Sólida

Discordâncias

Diagramas de Fases

Suporte na Internet

O *site* que dá suporte a este livro pode ser encontrado em **www.wiley.com/college/callister**. Ele oferece uma lista ampliada dos objetivos do aprendizado, atualizações, recursos adicionais para o ensino e o aprendizado, *links* para outros *sites* afins, e outros recursos. Visite-nos com freqüência para obter os novos recursos que tornaremos disponíveis para auxiliar o ensino da ciência e engenharia dos materiais pelos professores e o aprendizado dessa disciplina pelos alunos.

Agradecimentos

Expresso meu agradecimento a todos aqueles que deram suas contribuições a esta edição. Estou especialmente em débito com as seguintes pessoas: Carl Wood da Utah State University, Rishikesh K. Bharadwaj da Systran Federal Corporation, Martin Searcy da Hewlett-Packard Company, James Moore e Yenda Schadler do Rensselaer Polytechnic Institute, e Ronald G. Kander da Virginia Polytechnic Institute and State University. Além deles, idéias e sugestões úteis foram dadas por

Emily L. Allen	San Jose State University
William D. Armstrong	University of Washington
Michel W. Barsoum	Drexel University
Audrey Butler	University of Iowa
Manfred Cantow	San Jose State University
Paul R. Chalker	The University of Liverpool
J. R. Chelikowsky	University of Minnesota
George A. Cooper	University of California (Berkeley)
Art Daiz	San Jose State University
James H. Edgar	Kansas State University
Stuart Feldman	University of Michigan
Brian Flinn	University of Washington
K. S. Sree Harsha	San Jose State University
H. N. Hashemi	Northeastern University
Robert Heidersbach	Cal Poly San Luis Obispo
John Hudson	Rensselaer Polytechnic Institute
Alan Karplus	Western New England College
Sandra Kwiatek	U.S. Naval Academy
Jennifer A. Lewis	University of Illinois
Norman Munroe	Florida International University
Patrick P. Pizzo	San Jose State University
Mark R. Plichta	Michigan Technological University
W. M. Reichert	Duke University
Murray Roblin	Cal Poly Pomona
J. W. Rogers, Jr.	University of Washington
David Srolovitz	University of Michigan
Thomas G. Stoebe	University of Washington
Robert G. Stang	University of Washington
Steven M. Yalisove	University of Michigan
Linda Vanasupa	Cal Poly San Luis Obispo
J. M. Yang	UCLA

Também estou em débito com Wayne Anderson, Editor Patrocinador, e Monique Calello, Editora de Produção, na Wiley por sua assistência e orientação nessa revisão. Meus agradecimentos e minhas desculpas a outras pessoas cujas contribuições eu possa ter esquecido de agradecer. Por fim, mas certamente não menos importante, meus profundos e sinceros agradecimentos pelo encorajamento e o apoio contínuos da minha família e dos meus amigos.

WILLIAM D. CALLISTER, JR.

Salt Lake City, Utah
Janeiro de 1999

Sumário

LISTA DE SÍMBOLOS XV

1. Introdução 1

Objetivos de Aprendizado 2
1.1 Perspectiva Histórica 2
1.2 Ciência e Engenharia dos Materiais 2
1.3 Por que Estudar Ciência e Engenharia dos Materiais? 3
1.4 Classificação dos Materiais 4
1.5 Materiais Avançados 4
1.6 Necessidades dos Materiais Modernos 4
Referências 5

2. Estrutura Atômica e Ligação Interatômica 6

Objetivos de Aprendizado 7
2.1 Introdução 7

ESTRUTURA ATÔMICA 7

2.2 Conceitos Fundamentais 7
2.3 Elétrons nos Átomos 7
2.4 A Tabela Periódica 11

LIGAÇÃO ATÔMICA NOS SÓLIDOS 12

2.5 Forças e Energias de Ligação 12
2.6 Ligações Interatômicas Primárias 13
2.7 Ligações Secundárias ou Ligações de Van der Waals 16
2.8 Moléculas 17
Resumo 17
Termos e Conceitos Importantes 17
Referências 17
Perguntas e Problemas 18

3. A Estrutura de Sólidos Cristalinos 20

Objetivos de Aprendizado 21
3.1 Introdução 21

ESTRUTURAS CRISTALINAS 21

3.2 Conceitos Fundamentais 21
3.3 Células Unitárias 21
3.4 Estruturas Cristalinas de Metais 22
3.5 Cálculos da Densidade 25
3.6 Polimorfismo e Alotropia 25
3.7 Sistemas Cristalinos 26

DIREÇÕES E PLANOS CRISTALOGRÁFICOS 26

3.8 Direções Cristalográficas 26
3.9 Planos Cristalográficos 29
3.10 Densidades Atômicas Linear e Planar 32
3.11 Estruturas Cristalinas Compactas 33

MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO-CRISTALINOS 34

3.12 Monocristais 34
3.13 Materiais Policristalinos 35
3.14 Anisotropia 35
3.15 Difração de Raios X: Determinação de Estruturas Cristalinas 36
3.16 Sólidos Não-cristalinos 39
Resumo 40
Termos e Conceitos Importantes 40
Referências 40
Perguntas e Problemas 40

4. Imperfeições em Sólidos 45

Objetivos de Aprendizado 46
4.1 Introdução 46

DEFEITOS PONTUAIS 46

4.2 Lacunas e Auto-intersticiais 46
4.3 Impurezas em Sólidos 47

IMPERFEIÇÕES DIVERSAS 50

4.4 Discordâncias — Defeitos Lineares 50
4.5 Defeitos Interfaciais 51
4.6 Defeitos Volumétricos ou de Massa 55
4.7 Vibrações Atômicas 55

EXAME MICROSCÓPICO 55

4.8 Informações Gerais 55
4.9 Microscopia 56
4.10 Determinação do Tamanho de Grão 59
Resumo 59
Termos e Conceitos Importantes 59
Referências 60
Perguntas e Problemas 60

5. Difusão 63

Objetivos de Aprendizado 64
5.1 Introdução 64
5.2 Mecanismos da Difusão 64
5.3 Difusão em Estado Estacionário 66
5.4 Difusão em Estado Não-estacionário 67

5.5 Fatores que Influenciam a Difusão 70
5.6 Outros Caminhos de Difusão 74
Resumo 74
Termos e Conceitos Importantes 74
Referências 74
Perguntas e Problemas 74

6. Propriedades Mecânicas dos Metais 78

Objetivos de Aprendizado 79
6.1 Introdução 79
6.2 Conceitos de Tensão e Deformação 79

Deformação Elástica 82

6.3 Comportamento Tensão-Deformação 82
6.4 Anelasticidade 82
6.5 Propriedades Elásticas dos Materiais 85

Deformação Plástica 86

6.6 Propriedades de Tração 87
6.7 Tensão Verdadeira e Deformação Verdadeira 91
6.8 Recuperação Elástica Durante uma Deformação Plástica 93
6.9 Deformações Compressiva, Cisalhante e Torcional 93
6.10 Dureza 94
6.11 Variabilidade nas Propriedades dos Materiais 97
6.12 Fatores de Projeto/Segurança 99
Resumo 100
Termos e Conceitos Importantes 100
Referências 100
Perguntas e Problemas 100

7. Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência 107

Objetivos de Aprendizado 108
7.1 Introdução 108

Discordâncias e a Deformação Plástica 108

7.2 Conceitos Básicos 108
7.3 Características das Discordâncias 110
7.4 Sistemas de Escorregamento 111
7.5 Escorregamento em Monocristais 112
7.6 Deformação Plástica de Materiais Policristalinos 114
7.7 Deformação por Maclagem 115

Mecanismos do Aumento de Resistência em Metais 116

7.8 Aumento de Resistência pela Redução no Tamanho do Grão 116
7.9 Aumento de Resistência por Solução Sólida 117
7.10 Encruamento 119

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão 120

7.11 Recuperação 121
7.12 Recristalização 121
7.13 Crescimento de Grão 125
Resumo 125
Termos e Conceitos Importantes 126
Referências 126
Perguntas e Problemas 126

8. Falha 129

Objetivos de Aprendizado 130
8.1 Introdução 130

Fratura 130

8.2 Fundamentos da Fratura 130
8.3 Fratura Dúctil 131
8.4 Fratura Frágil 132
8.5 Princípios da Mecânica da Fratura 132
8.6 Ensaios de Fratura por Impacto 143

Fadiga 146

8.7 Tensões Cíclicas 147
8.8 A Curva σ-N 148
8.9 Iniciação e Propagação de Trincas 149
8.10 Taxa de Propagação da Trinca 151
8.11 Fatores que Influenciam a Vida em Fadiga 155
8.12 Efeitos do Ambiente 156

Fluência 157

8.13 Comportamento Geral da Fluência 157
8.14 Efeitos da Tensão e da Temperatura 158
8.15 Métodos para Extrapolação de Dados 159
8.16 Ligas para Uso a Altas Temperaturas 159
Resumo 160
Termos e Conceitos Importantes 161
Referências 161
Perguntas e Problemas 162

9. Diagramas de Fase 168

Objetivos de Aprendizado 169
9.1 Introdução 169

Definições e Conceitos Básicos 169

9.2 Limite de Solubilidade 169
9.3 Fases 170
9.4 Microestrutura 170
9.5 Equilíbrio de Fases 170

Diagramas de Fases em Condições de Equilíbrio 171

9.6 Sistemas Isomorfos Binários 171
9.7 Sistemas Eutéticos Binários 171
9.8 Diagramas de Equilíbrio que Possuem Fases ou Compostos Intermediários 184
9.9 Reações Eutetóides e Peritéticas 186
9.10 Transformações de Fases Congruentes 187
9.11 Diagramas de Fases Cerâmico e Ternário 187
9.12 A Lei das Fases de Gibbs 187

O Sistema Ferro-Carbono 188

9.13 O Diagrama de Fases Ferro-Carbeto de Ferro (Fe-Fe_3C) 189
9.14 Desenvolvimento das Microestruturas em Ligas Ferro-Carbono 191
9.15 A Influência de Outros Elementos de Liga 195
Resumo 196
Termos e Conceitos Importantes 196
Referências 197
Perguntas e Problemas 197

10. Transformações de Fases em Metais: Desenvolvimento da Microestrutura e Alteração das Propriedades Mecânicas 202

Objetivos de Aprendizado 203
10.1 Introdução 203

TRANSFORMAÇÕES DE FASES 203

10.2 Conceitos Básicos 203
10.3 A Cinética de Reações no Estado Sólido 203
10.4 Transformações Multifásicas 204

ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS E DAS PROPRIEDADES EM LIGAS FERRO-CARBONO 205

10.5 Diagramas de Transformações Isotérmicas 205
10.6 Diagramas de Transformação por Resfriamento Contínuo 214
10.7 Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono 215
10.8 Martensita Revenida 218
10.9 Revisão das Transformações de Fases para Ligas Ferro-Carbono 220
Resumo 220
Termos e Conceitos Importantes 221
Referências 221
Perguntas e Problemas 221

11. Processamento Térmico de Ligas Metálicas 226

Objetivos de Aprendizado 227
11.1 Introdução 227

PROCESSOS DE RECOZIMENTO 227

11.2 Recozimento Intermediário 227
11.3 Alívio de Tensão 227
11.4 Recozimento de Ligas Ferrosas 228

TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇOS 229

11.5 Endurecibilidade 229
11.6 Influência do Meio de Resfriamento, do Tamanho e da Geometria da Amostra 232

ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO 236

11.7 Tratamentos Térmicos 236
11.8 Mecanismo de Endurecimento 238
11.9 Considerações Gerais 240
Resumo 240
Termos e Conceitos Importantes 240
Referências 240
Perguntas e Problemas 240

12. Ligas Metálicas 243

Objetivos de Aprendizado 244
12.1 Introdução 244

FABRICAÇÃO DOS METAIS 244

12.2 Operações de Conformação 244
12.3 Fundição 246
12.4 Técnicas Diversas 246

LIGAS FERROSAS 247

12.5 Aços 247
12.6 Ferros Fundidos 251

LIGAS NÃO-FERROSAS 256

12.7 Cobre e suas Ligas 256
12.8 Alumínio e suas Ligas 258
12.9 Magnésio e suas Ligas 258
12.10 Titânio e suas Ligas 260
12.11 Os Metais Refratários 260
12.12 As Superligas 262
12.13 Os Metais Nobres 262
12.14 Ligas Não-Ferrosas Diversas 262
Resumo 262
Termos e Conceitos Importantes 263
Referências 263
Perguntas e Problemas 263

13. Estruturas e Propriedades das Cerâmicas 265

Objetivos de Aprendizado 266
13.1 Introdução 266

ESTRUTURAS CERÂMICAS 266

13.2 Estruturas Cristalinas 266
13.3 Cerâmicas à Base de Silicato 272
13.4 Carbono 275
13.5 Imperfeições nas Cerâmicas 277
13.6 Diagramas de Fases dos Materiais Cerâmicos 279

PROPRIEDADES MECÂNICAS 281

13.7 Fratura Frágil das Cerâmicas 281
13.8 Comportamento Tensão-Deformação 282
13.9 Mecanismos da Deformação Plástica 283
13.10 Considerações Mecânicas Diversas 285
Resumo 286
Termos e Conceitos Importantes 286
Referências 289
Perguntas e Problemas 287

14. Aplicações e Processamento das Cerâmicas 291

Objetivos de Aprendizado 292
14.1 Introdução 292

VIDROS 292

14.2 Propriedades dos Vidros 292
14.3 Conformação do Vidro 294
14.4 Tratamento Térmico dos Vidros 295
14.5 Vitrocerâmicos 296

PRODUTOS À BASE DE ARGILA 296

14.6 As Características das Argilas 296
14.7 Composições dos Produtos à Base de Argila 297
14.8 Técnicas de Fabricação 297
14.9 Secagem e Cozimento 298

REFRATÁRIOS 299

14.10 Argilas Refratárias 300
14.11 Refratários à Base de Sílica 300
14.12 Refratários Básicos 300
14.13 Refratários Especiais 300

OUTRAS APLICAÇÕES E MÉTODOS DE PROCESSAMENTO 301

14.14 Abrasivos 301
14.15 Prensagem do Pó 301

14.16 Fundição em Fita 303
14.17 Cimentos 303
14.18 Cerâmicas Avançadas 303
Resumo 304
Termos e Conceitos Importantes 305
Referências 305
Perguntas e Problemas 305

15. Estruturas Poliméricas 308

Objetivos de Aprendizado 309
15.1 Introdução 309
15.2 Moléculas de Hidrocarbonetos 309
15.3 Moléculas dos Polímeros 310
15.4 A Química das Moléculas dos Polímeros 310
15.5 Peso Molecular 312
15.6 Forma Molecular 316
15.7 Estrutura Molecular 317
15.8 Configurações Moleculares 318
15.9 Copolímeros 319
15.10 Cristalinidade do Polímero 320
15.11 Cristais de Polímeros 321
Resumo 323
Termos e Conceitos Importantes 324
Referências 324
Perguntas e Problemas 324

16. Características, Aplicações, e o Processamento dos Polímeros 327

Objetivos de Aprendizado 328
16.1 Introdução 328

Características Mecânicas e Termomecânicas 328

16.2 Comportamento Tensão-Deformação 328
16.3 Deformação de Polímeros Semicristalinos 330
16.4 Fatores que Influenciam as Propriedades Mecânicas dos Polímeros 330
16.5 Fenômenos da Cristalização, da Fusão e da Transição Vítrea 333
16.6 Polímeros Termoplásticos e Termofixos 336
16.7 Viscoelasticidade 336
16.8 Deformação de Elastômeros 339
16.9 Fratura de Polímeros 339
16.10 Características Diversas 340

Aplicações e Processamento dos Polímeros 341

16.11 Polimerização 342
16.12 Aditivos para Polímeros 343
16.13 Tipos de Polímeros 343
16.14 Plásticos 343
16.15 Elastômeros 347
16.16 Fibras 349
16.17 Aplicações Diversas 349
16.18 Materiais Poliméricos Avançados 350
Resumo 352
Termos e Conceitos Importantes 353
Referências 353
Perguntas e Problemas 354

17. Compósitos 358

Objetivos de Aprendizado 359
17.1 Introdução 359

Compósitos Reforçados com Partículas 360

17.2 Compósitos com Partículas Grandes 360
17.3 Compósitos Reforçados por Dispersão 363

Compósitos Reforçados com Fibras 363

17.4 Influência do Comprimento da Fibra 363
17.5 Influência da Orientação e da Concentração da Fibra 364
17.6 A Fase Fibra 369
17.7 A Fase Matriz 371
17.8 Compósitos com Matriz de Polímero 371
17.9 Compósitos com Matriz Metálica 373
17.10 Compósitos com Matriz Cerâmica 374
17.11 Compósitos Carbono-Carbono 375
17.12 Compósitos Híbridos 375
17.13 Processamento de Compósitos Reforçados com Fibras 376

Compósitos Estruturais 380

17.14 Compósitos Laminares 380
17.15 Painéis em Sanduíche 381
Resumo 381
Termos e Conceitos Importantes 382
Referências 382
Perguntas e Problemas 383

18. Corrosão e Degradação dos Materiais 387

Objetivos de Aprendizado 388
18.1 Introdução 388

Corrosão de Metais 388

18.2 Considerações Eletroquímicas 388
18.3 Taxas de Corrosão 392
18.4 Estimativa de Taxas de Corrosão 393
18.5 Passividade 398
18.6 Efeitos do Ambiente 399
18.7 Formas de Corrosão 399
18.8 Ambientes de Corrosão 404
18.9 Prevenção da Corrosão 405
18.10 Oxidação 406

Corrosão de Materiais Cerâmicos 408
Degradação de Polímeros 408

18.11 Inchamento e Dissolução 408
18.12 Ruptura da Ligação 408
18.13 Intemperismo 410
Resumo 410
Termos e Conceitos Importantes 411
Referências 411
Perguntas e Problemas 411

19. Propriedades Elétricas 415

Objetivos de Aprendizado 416
19.1 Introdução 416

Condução Elétrica 416

19.2 Lei de Ohm 416
19.3 Condutividade Elétrica 416
19.4 Condução Eletrônica e Iônica 417
19.5 Estruturas da Banda de Energia nos Sólidos 417
19.6 Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica 419
19.7 Mobilidade Eletrônica 420
19.8 Resistividade Elétrica dos Metais 421
19.9 Características Elétricas de Ligas Comerciais 422

SEMICONDUTIVIDADE 422

19.10 Semicondução Intrínseca 422
19.11 Semicondução Extrínseca 424
19.12 A Variação da Condutividade e da Concentração de Portadores com a Temperatura 427
19.13 O Efeito Hall 430
19.14 Dispositivos Semicondutores 431

CONDUÇÃO ELÉTRICA EM CERÂMICAS IÔNICAS E EM POLÍMEROS 435

19.15 Condução nos Materiais Iônicos 435
19.16 Propriedades Elétricas dos Polímeros 435

COMPORTAMENTO DIELÉTRICO 436

19.17 Capacitância 436
19.18 Vetores de Campo e Polarização 436
19.19 Tipos de Polarização 440
19.20 Dependência da Constante Dielétrica em Relação à Freqüência 440
19.21 Resistência Dielétrica 441
19.22 Materiais Dielétricos 441

OUTRAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS MATERIAIS 441

19.23 Ferroeletricidade 441
19.24 Piezoeletricidade 442
Resumo 443
Termos e Conceitos Importantes 443
Referências 444
Perguntas e Problemas 444

20. Propriedades Térmicas 449

Objetivos de Aprendizado 450
20.1 Introdução 450
20.2 Capacidade Calorífica 450
20.3 Expansão Térmica 451
20.4 Condutividade Térmica 453
20.5 Tensões Térmicas 455
Resumo 457
Termos e Conceitos Importantes 457
Referências 457
Perguntas e Problemas 457

21. Propriedades Magnéticas 460

Objetivos de Aprendizado 461
21.1 Introdução 461
21.2 Conceitos Básicos 461
21.3 Diamagnetismo e Paramagnetismo 463
21.4 Ferromagnetismo 464
21.5 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo 466
21.6 A Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético 468
21.7 Domínios e Histereses 469
21.8 Materiais Magnéticos Moles 471
21.9 Materiais Magnéticos Duros 472
21.10 Armazenamento Magnético 473
21.11 Supercondutividade 475
Resumo 477
Termos e Conceitos Importantes 478
Referências 478
Perguntas e Problemas 478

22. Propriedades Óticas 481

Objetivos de Aprendizado 482
22.1 Introdução 482

CONCEITOS BÁSICOS 482

22.2 Radiação Eletromagnética 482
22.3 Interações da Luz com Sólidos 483
22.4 Interações Atômicas e Eletrônicas 484

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS METAIS 484
PROPRIEDADES ÓTICAS DOS NÃO-METAIS 485

22.5 Refração 485
22.6 Reflexão 486
22.7 Absorção 486
22.8 Transmissão 488
22.9 Cor 488
22.10 Opacidade e Translucidez em Materiais Isolantes 489

APLICAÇÕES DOS FENÔMENOS ÓTICOS 490

22.11 Luminescência 490
22.12 Fotocondutividade 490
22.13 Lasers 491
22.14 Fibras Óticas nas Comunicações 494
Resumo 496
Termos e Conceitos Importantes 496
Referências 496
Perguntas e Problemas 497

23. Seleção de Materiais e Considerações de Projeto 499

Objetivos de Aprendizado 500
23.1 Introdução 500

SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA UM EIXO CILÍNDRICO TENSIONADO EM TORÇÃO 500

23.2 Resistência 500
23.3 Outras Considerações de Propriedades e a Decisão Final 504

MOLA DE VÁLVULA DE AUTOMÓVEL 504

23.4 Introdução 504
23.5 Mola de Válvula de Automóvel 505

TROCA DE PRÓTESE TOTAL DA BACIA 508

23.6 Anatomia da Articulação da Bacia 508
23.7 Exigências de Materiais 510
23.8 Materiais Empregados 511

SISTEMA DE PROTEÇÃO TÉRMICA DO ÔNIBUS ESPACIAL 512

23.9 Introdução 512
23.10 Sistema de Proteção Térmica — Exigências de Projeto 513
23.11 Sistema de Proteção Térmica — Componentes 514

MATERIAIS PARA PACOTES DE CIRCUITOS INTEGRADOS 517

23.12 Introdução 517
23.13 Projeto de Barra de Terminais e Materiais 517
23.14 Colagem da Matriz 518
23.15 Ligação dos Fios 519
23.16 Encapsulamento do Pacote 521
23.17 Colagem Automatizada com Fita 522
Resumo 523
Referências 524
Perguntas e Problemas 525

24. Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia dos Materiais 528

Objetivos de Aprendizado 529
24.1 Introdução 529

CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS 529

24.2 Projeto do Componente 529
24.3 Materiais 529
24.4 Técnicas de Fabricação 530

CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS E SOCIAIS 530

24.5 Questões sobre Reciclagem na Ciência e Engenharia dos Materiais 532
Resumo 534
Referências 534

Apêndice A O Sistema Internacional de Unidades (SI) 535

Apêndice B Propriedades de Materiais de Engenharia Selecionados 537

B.1 Densidade 537
B.2 Módulo de Elasticidade 539
B.3 Coeficiente de Poisson 540
B.4 Resistência e Ductilidade 541
B.5 Tenacidade à Fratura em Deformação Plana 546
B.6 Coeficiente Linear de Expansão Térmica 546
B.7 Condutividade Térmica 548
B.8 Calor Específico 550
B.9 Resistividade Elétrica 551
B.10 Composições de Ligas Metálicas 553

Apêndice C Custos e Custos Relativos de Materiais de Engenharia Selecionados 554

Apêndice D Estruturas Mero para Polímeros Comuns 558

Apêndice E Temperaturas de Transição Vítrea e de Fusão para Materiais Poliméricos Comuns 562

Glossário 563

Respostas a Problemas Selecionados 574

Índice 578

Lista de Símbolos

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

A = área
Å = unidade de angstrom
A_i = peso atômico do elemento i (2.2)
FEA = fator de empacotamento atômico (3.4)
%RA = dutilidade, em redução percentual na área (6.6)
a = parâmetro do retículo cristalino: comprimento axial x da célula unitária (3.4)
a = comprimento da trinca de uma trinca de superfície (8.5)
%a = porcentagem atômica (4.3)
B = Densidade do fluxo magnético (indução) (21.2)
B_r = remanência magnética (21.7)
CCC = estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (3.4)
b = parâmetro do retículo cristalino: comprimento axial y da célula unitária (3.7)
$\mathbf{b}$ = vetor de Burgers (4.4)
C = capacitância (19.17)
C_i = concentração (composição) do componente i em %p (4.3)
C_i' = concentração (composição) do componente i em %a (4.3)
C_v, C_p = capacidade calorífica a volume, pressão constante (20.2)
TPC = taxa de penetração da corrosão (18.3)
CVN = entalhe em "V" de Charpy (8.6)
%DF = percentual de trabalho a frio (7.10)
c = parâmetro do retículo cristalino: comprimento axial z da célula unitária (3.7)
c = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (22.2)
D = coeficiente de difusão (5.3)
D = deslocamento dielétrico (19.18)
d = diâmetro
d = diâmetro médio do grão (7.8)
d_{hkl} = espaçamento interplanar para planos de índices de Miller h, k e l (3.15)
E = energia (2.5)
E = módulo de elasticidade ou módulo de Young (6.3)
$\mathscr{E}$ = intensidade do campo elétrico (19.3)
E_f = energia de Fermi (19.5)
E_e = energia do espaçamento entre bandas (19.6)
$E_a(t)$ = módulo de relaxação (16.7)
%AL = dutilidade, em porcentagem de alongamento (6.6)
e = carga elétrica por elétron (19.7)
e^- = elétron (18.2)
erf = função erro de Gauss (5.4)
exp = e, a base para logaritmos naturais
F = força, interatômica ou mecânica (2.5, 6.2)
$\mathscr{F}$ = constante de Faraday (18.2)
CFC = estrutura cristalina cúbica de faces centradas (3.4)
G = módulo de cisalhamento (6.3)
H = força do campo magnético (21.2)
H_c = coercividade magnética (21.7)
HB = dureza Brinell (6.10)
HC = estrutura cristalina hexagonal compacta (3.4)
HK = dureza Knoop (6.10)
HRB, HRF = dureza Rockwell: escalas B e F (6.10)
HR15N, HR45W = dureza Rockwell superficial: escalas 15N e 45W (6.10)
HV = dureza Vickers (6.10)
h = constante de Planck (22.2)
(hkl) = índices de Miller para um plano cristalográfico (3.9)
I = corrente elétrica (19.2)
I = intensidade da radiação eletromagnética (22.3)
i = densidade de corrente (18.3)
i_C = densidade de corrente da corrosão (18.4)

J = fluxo de difusão (5.3)
J = densidade da corrente elétrica (19.3)
K = fator de intensidade de tensão (8.5)
K_c = tenacidade à fratura (8.5)
K_{Ic} = tenacidade à fratura em deformação plana para a modalidade I de deslocamento de trincas de superfície (8.5)
k = constante de Boltzmann (4.2)
k = condutividade térmica (20.4)
l = comprimento
l_c = comprimento crítico da fibra (17.4)
ln = logaritmo natural
log = logaritmo tomado na base 10
M = magnetização (21.2)
$\overline{M}_n$ = peso molecular médio de um polímero pelo número de moléculas (15.5)
$\overline{M}_w$ = peso molecular médio de um polímero pelo peso das moléculas (15.5)
%mol = porcentagem molar
N = número de ciclos de fadiga (8.8)
N_A = número de Avogadro (3.5)
N_f = vida em fadiga (8.8)
n = número quântico principal (2.3)
n = número de átomos por célula unitária (3.5)
n = expoente de encruamento (6.7)
n = número de elétrons em uma reação eletroquímica (18.2)
n = número de elétrons condutores por metro cúbico (19.7)
n = índice de refração (22.5)
n' = para materiais cerâmicos, o número de unidades da fórmula por célula unitária (13.2)
n_n = grau de polimerização médio pelo número de moléculas (15.5)
n_p = grau de polimerização médio pelo peso das moléculas (15.5)
P = polarização dielétrica (19.18)
Razão P-B = razão de Pilling-Bedworth (18.10)
p = número de buracos por metro cúbico (19.10)
Q = energia de ativação
Q = magnitude da carga armazenada (19.17)
R = raio atômico (3.4)
R = constante dos gases
r = distância interatômica (2.5)
r = taxa de reação (10.3, 18.3)
r_A, r_C = raios iônicos do ânion e do cátion (13.2)
S = amplitude da tensão de fadiga (8.8)
MEV = microscopia ou microscópio eletrônico de varredura
T = temperatura
T_c = temperatura Curie (21.6)
T_C = temperatura crítica supercondutora (21.11)
T_g = temperatura de transição vítrea (14.2)
T_f = temperatura de fusão
MET = microscopia ou microscópio eletrônico de transmissão
LRT = limite de resistência à tração (6.6)
t = tempo
t_r = tempo de vida até a ruptura (8.13)
U_r = módulo de resiliência (6.6)
$[uvw]$ = índices para uma direção cristalográfica (3.8)
V = diferença de potencial elétrico (voltagem) (18.2)
V_C = volume da célula unitária (3.4)
V_C = potencial de corrosão (18.4)
V_H = voltagem de Hall (19.13)
V_i = fração volumétrica da fase i (9.6)
v = velocidade
%vol = porcentagem em volume
W_i = fração mássica da fase i (9.6)
%p = porcentagem em peso (4.3)
x = comprimento
x = coordenada espacial
Y = parâmetro adimensional ou função na expressão para a tenacidade à fratura (8.5)
y = coordenada espacial
z = coordenada espacial
α = parâmetro do retículo: ângulo interaxial y-z da célula unitária (3.7)
α, β, γ = designações das fases
α_l = coeficiente linear de expansão térmica (20.3)
β = parâmetro do retículo: ângulo interaxial x-z da célula unitária (3.7)
γ = parâmetro do retículo: ângulo interaxial x-y da célula unitária (3.7)
γ = deformação de cisalhamento (6.2)
Δ = variação finita em um parâmetro cujo símbolo ele precede
ϵ = deformação de engenharia (6.2)
ϵ = permissividade dielétrica (19.17)
ϵ_r = constante dielétrica ou permissividade relativa (19.17)
$\dot{\epsilon}_r$ = taxa de fluência em regime estacionário (8.13)
ϵ_V = deformação verdadeira (6.7)
η = viscosidade (13.9)
η = sobrevoltagem (18.4)
θ = ângulo de difração de Bragg (3.15)
θ_D = temperatura Debye (20.2)
λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (3.15)
μ = permeabilidade magnética (21.2)
μ_B = magnéton de Bohr (21.2)
μ_r = permeabilidade magnética relativa (21.2)
μ_e = mobilidade eletrônica (19.7)
μ_b = mobilidade do buraco (19.10)
ν = coeficiente de Poisson (6.5)
ν = freqüência da radiação eletromagnética (22.2)
ρ = densidade (3.5)

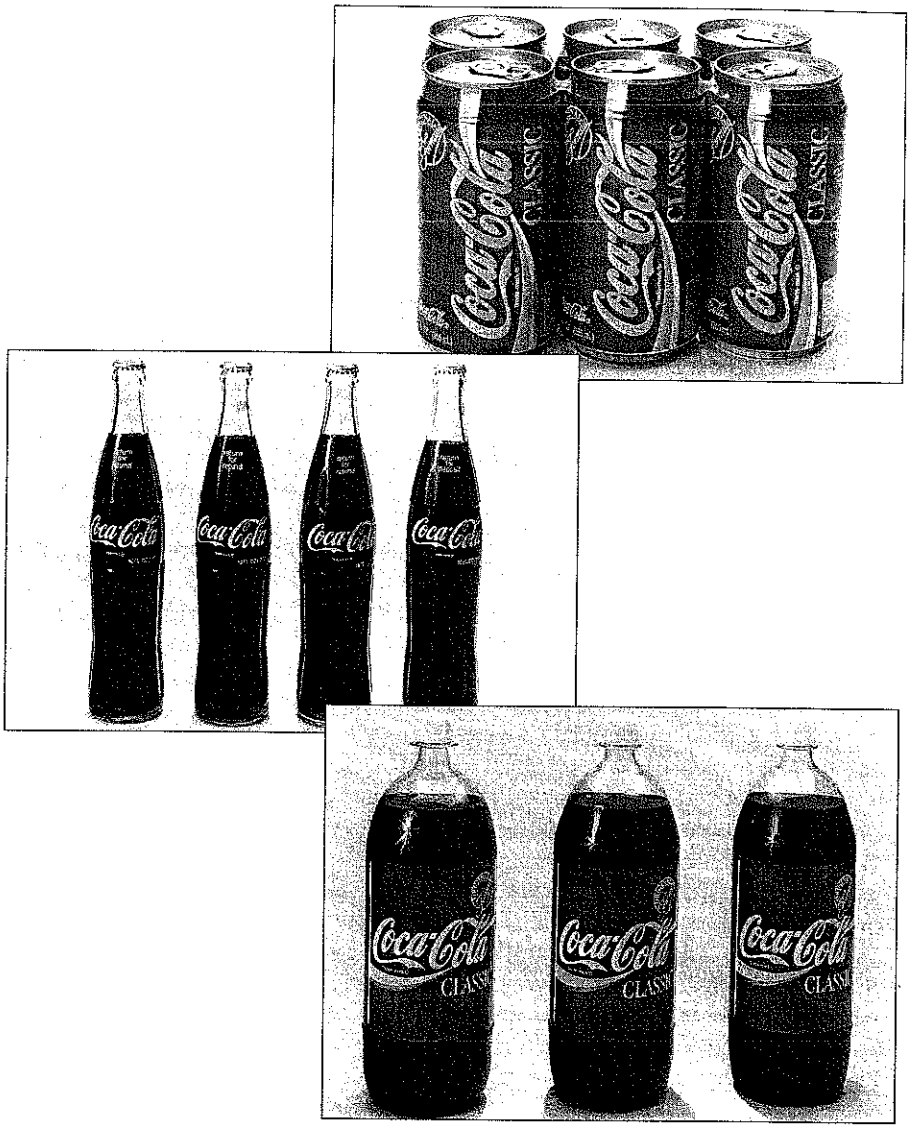
ρ = resistividade elétrica (19.2)
ρ_e = raio de curvatura na extremidade de uma trinca (8.5)
σ = tensão de engenharia, em tração ou compressão (6.2)
σ = condutividade elétrica (19.3)
σ^* = resistência longitudinal (compósito) (17.5)
σ_c = tensão crítica para a propagação de uma trinca (8.5)
σ_{rf} = resistência à flexão (13.8)
σ_m = tensão máxima (8.5)
σ_m = tensão média (8.7)
σ'_m = tensão na matriz na falha do compósito (17.5)
σ_V = tensão verdadeira (6.7)
σ_t = tensão admissível ou de trabalho (6.12)
σ_l = limite de escoamento (6.6)
τ = tensão de cisalhamento (6.2)
τ_c' = força da ligação entre a fibra e a matriz/limite de escoamento em cisalhamento da matriz (17.4)
τ_{rcrc} = tensão de cisalhamento resolvida crítica (7.5)
χ_m = susceptibilidade magnética (21.2)

Índices Subscritos

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

Ciência e Engenharia de Materiais
Uma Introdução

Capítulo 1 / Introdução



Um item familiar fabricado a partir de três tipos de materiais diferentes é o recipiente de bebidas. As bebidas são comercializadas em latas (foto superior) de alumínio (metal), garrafas (foto central) de vidro (cerâmico), e garrafas (foto inferior) plásticas (polímeros). (A permissão para utilização destas fotografias foi concedida pela Coca-Cola Company.)

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Listar seis classificações diferentes de propriedades dos materiais que determinam a sua aplicabilidade.
2. Citar os quatro componentes que estão envolvidos no projeto, produção e utilização de materiais, e descrever sucintamente as relações entre estes componentes.
3. Citar três critérios importantes no processo de seleção de materiais.
4. (a) Listar as três classificações principais de materiais sólidos, e em seguida citar as características químicas distintas de cada uma.
   (b) Citar os três outros tipos de materiais e, para cada um, a(s) sua(s) característica(s) distinta(s).

1.1 Perspectiva Histórica

Os materiais estão provavelmente mais entranhados na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação e produção de alimentos — virtualmente cada seguimento de nossas vidas diárias é influenciado em maior ou menor grau pelos materiais. Historicamente, o desenvolvimento e o avanço das sociedades têm estado intimamente ligados às habilidades dos seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades. De fato, as civilizações antigas foram designadas pelo nível de seus desenvolvimentos em relação aos materiais (isto é, Idade da Pedra, Idade do Bronze).

Os primeiros seres humanos tiveram acesso a apenas um número limitado de materiais, aqueles que ocorrem naturalmente: pedra, madeira, argila, peles, e assim por diante. Com o tempo eles descobriram técnicas para a produção de materiais que tinham propriedades superiores às dos produtos naturais; estes novos materiais incluíam a cerâmica e vários metais. Além disso, foi descoberto que as propriedades de um material poderiam ser alteradas através de tratamentos térmicos e pela adição de outras substâncias. Naquele ponto, a utilização de materiais era totalmente um processo de seleção, isto é, decidia-se, a partir de um conjunto relativamente limitado de materiais disponíveis, aquele que era o mais adequado para uma dada aplicação em virtude das suas características. Não foi senão em tempos relativamente recentes que os cientistas compreenderam as relações entre os elementos estruturais dos materiais e as suas propriedades. Este conhecimento, adquirido ao longo dos últimos 60 anos mais ou menos, deu-lhes condições de moldar, em grande parte, as características dos materiais. Desta forma, dezenas de milhares de materiais diferentes foram desenvolvidos com características relativamente específicas que atendem as necessidades de nossa moderna e complexa sociedade; estes incluem metais, plásticos, vidros e fibras.

O desenvolvimento de muitas tecnologias que tornam nossa existência tão confortável tem estado intimamente associado com a acessibilidade a materiais adequados. Um avanço na compreensão de um tipo de material é freqüentemente o precursor da progressão escalonada de uma tecnologia. Por exemplo, os automóveis não teriam sido possíveis sem a disponibilidade de aço a baixo custo ou de algum outro substituto comparável. Em nossos tempos, dispositivos eletrônicos sofisticados dependem de componentes que são feitos a partir dos chamados materiais semicondutores.

1.2 Ciência e Engenharia dos Materiais

A disciplina *ciência dos materiais* envolve a investigação das relações que existem entre as estruturas e as propriedades dos materiais. Em contraste, a *engenharia de materiais* consiste, com base nestas correlações estrutura-propriedade, no projeto ou engenharia da estrutura de um material para produzir um conjunto predeterminado de propriedades. Ao longo de todo este livro, chamamos a atenção para as relações existentes entre as propriedades dos materiais e os elementos estruturais.

"Estrutura" é, a esta altura, um termo nebuloso que merece alguma explicação. Sucintamente, a estrutura de um material está geralmente relacionada ao arranjo de seus componentes internos. A estrutura subatômica envolve elétrons no interior dos átomos individuais e as interações com seus núcleos. No nível atômico, a estrutura engloba a organização dos átomos ou moléculas em relação uns aos outros. O próximo universo estrutural de maior dimensão, que contém grandes grupos de átomos normalmente conglomerados, é chamado de "microscópico", significando aquele que está sujeito a observação direta usando algum tipo de microscópio. Finalmente, os elementos estruturais que podem ser vistos a olho nu são chamados de "macroscópicos".

A noção de "propriedade" merece elaboração. Enquanto em uso, todos os materiais estão expostos a estímulos externos que provocam algum tipo de resposta. Por exemplo, uma amostra sujeita a forças irá experimentar uma deformação; ou uma superfície metálica polida irá refletir a luz. Propriedade é uma peculiaridade do material em termos do tipo e da intensidade da resposta a um estímulo específico que lhe é imposto. Geralmente, as definições das propriedades são feitas de maneira independente da forma e do tamanho do material.

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

Além da estrutura e propriedades, dois outros componentes importantes estão envolvidos na ciência e na engenharia dos

Processamento → Estrutura → Propriedades → Desempenho

Fig. 1.1 Os quatro componentes da disciplina da ciência e engenharia dos materiais e seu inter-relacionamento linear.

materiais, quais sejam, "processamento" e "desempenho". Com respeito às relações destes quatro componentes, a estrutura de um material irá depender da maneira como ele é processado. Além disso, o desempenho de um material será uma função das suas propriedades. Assim, a inter-relação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho é linear, conforme mostrado na ilustração esquemática da Fig. 1.1. Ao longo de todo este livro chamamos a atenção para a relação entre estes quatro componentes em termos do projeto, produção e utilização dos materiais.

Apresentamos agora um exemplo destes princípios de processamento-estrutura-propriedades-desempenho com o auxílio da Fig. 1.2, uma fotografia que apresenta três amostras com o formato de discos delgados, colocadas sobre algum material impresso. Fica óbvio que as propriedades óticas (isto é, a transmitância da luz) de cada um dos três materiais são diferentes; o material à esquerda é transparente (isto é, virtualmente a totalidade da luz refletida passa através dele), enquanto os discos no centro e à direita são, respectivamente, translúcido e opaco. Todas estas amostras são compostas pelo mesmo material, óxido de alumínio, porém aquela mais à esquerda é o que chamamos de um monocristal — isto é, ela é altamente perfeita —, o que dá origem a sua transparência. A amostra do centro é composta por numerosos monocristais muito pequenos, todos conectados entre si; as fronteiras entre estes pequenos cristais espalham uma fração da luz refletida da página impressa, o que torna este material opticamente translúcido. E, finalmente, a amostra à direita é composta não somente por muitos cristais pequenos interligados, mas também por um grande número de poros ou espaços vazios muito pequenos. Estes poros também espalham de maneira efetiva a luz refletida, tornando este material opaco.

Assim, as estruturas destas três amostras são diferentes em termos das fronteiras entre cristais e poros, o que afeta as propriedades de transmitância ótica. Além disso, cada material foi produzido utilizando uma técnica de processamento diferente. E, obviamente, se a transmitância ótica for um parâmetro importante em relação à aplicação no serviço final, o desempenho de cada material será diferente.

1.3 Por Que Estudar Ciência e Engenharia dos Materiais?

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

Muitas vezes, um problema de materiais consiste na seleção do material correto dentre muitos milhares de materiais disponíveis. Existem vários critérios nos quais a decisão final está normalmente baseada. Em primeiro lugar, as condições de serviço devem ser caracterizadas, uma vez que estas irão ditar as propriedades exigidas do material. Somente em raras ocasiões é que um material possui a combinação máxima ou ideal de propriedades. Desta forma, pode ser necessário abrir mão de uma característica por outra. O exemplo clássico envolve a resistência e a ductilidade; normalmente, um material que possui uma alta resistência terá apenas uma ductilidade limitada. Em tais casos, pode ser necessário um compromisso razoável entre duas ou mais propriedades.

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

Por fim, provavelmente a consideração dominante estará relacionada aos fatores econômicos: quanto irá custar o produto

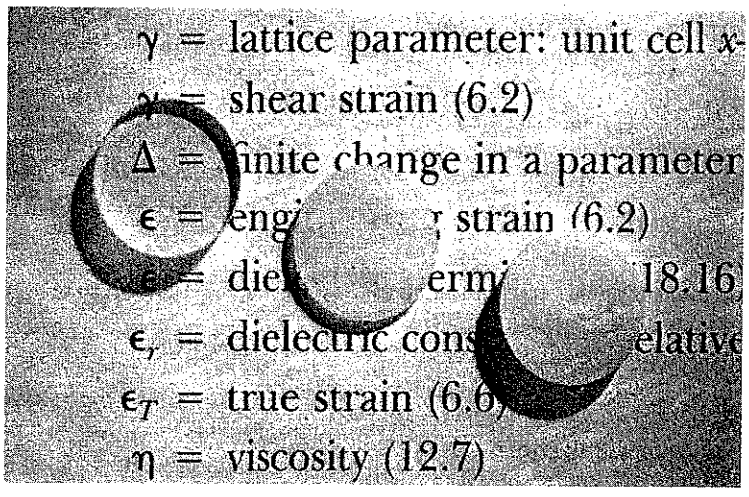


Fig. 1.2 Fotografia mostrando a transmitância à luz de três amostras de óxido de alumínio. Da esquerda para direita: material monocristalino (safira), que é transparente; um material policristalino e completamente denso (não-poroso), que é translúcido; e um material policristalino que contém aproximadamente 5% de porosidade, que é opaco. (Preparação das amostras, P. A. Lessing; fotografia por J. Telford.)

final acabado? Pode ser encontrado um material que possua o conjunto ideal de propriedades, mas que seja proibitivamente caro. Novamente aqui algum comprometimento é inevitável. O custo de uma peça acabada também inclui quaisquer despesas incorridas durante a fabricação para produzir a forma desejada.

Quanto mais familiarizado estiver um(a) engenheiro(a) ou cientista com as várias características e relações estrutura-propriedade, bem como com as técnicas de processamento dos materiais, mais capacitado e confiante ele ou ela estará para fazer opções ponderadas de materiais com base nestes critérios.

1.4 Classificação dos Materiais

Os materiais sólidos têm sido convenientemente agrupados em três classificações básicas: metais, cerâmicos e polímeros. Esse esquema está baseado principalmente na composição química e na estrutura atômica, e a maioria dos materiais se encaixa em um ou outro grupamento distinto, embora existam alguns materiais intermediários. Adicionalmente, existem três outros grupos de materiais importantes na engenharia — compósitos, semicondutores e biomateriais. Os compósitos consistem em combinações de dois ou mais materiais diferentes, enquanto os semicondutores são utilizados devido às suas características elétricas peculiares; os biomateriais são implantados no interior do corpo humano. Uma explicação sucinta dos tipos de materiais e suas características representativas é apresentada a seguir.

METAIS

Materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos. Eles possuem um número grande de elétrons não-localizados; isto é, estes elétrons não estão ligados a qualquer átomo em particular. Muitas propriedades dos metais são atribuídas diretamente a estes elétrons. Os metais são condutores extremamente bons de eletricidade e calor, e não são transparentes à luz visível; uma superfície metálica polida possui uma aparência lustrosa. Além disso, os metais são muito resistentes, e ainda assim deformáveis, o que é responsável pelo seu uso extenso em aplicações estruturais.

CERÂMICOS

Os cerâmicos são compostos entre os elementos metálicos e não-metálicos; eles são freqüentemente óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nesta classificação inclui cerâmicos que são compostos por minerais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém muito quebradiços.

POLÍMEROS

Os polímeros compreendem os materiais comuns de plástico e borracha. Muitos deles são compostos orgânicos que têm sua química baseada no carbono, no hidrogênio e em outros elementos não-metálicos; além disso, eles possuem estruturas moleculares muito grandes. Estes materiais possuem tipicamente baixas densidades e podem ser extremamente flexíveis.

COMPÓSITOS

Vários materiais compósitos, que consistem em mais de um tipo de material, têm sido desenvolvidos pela engenharia. A fibra de vidro é um exemplo familiar, no qual fibras de vidro são incorporadas no interior de um material polimérico. Um compósito é projetado para mostrar uma combinação das melhores características de cada um dos materiais que o compõe. A fibra de vidro adquire resistência do vidro e flexibilidade do polímero. Muitos dos desenvolvimentos recentes de materiais têm envolvido materiais compósitos.

SEMICONDUTORES

Os semicondutores possuem propriedades elétricas que são intermediárias entre aquelas apresentadas pelos condutores elétricos e pelos isolantes. Além disso, as características elétricas destes materiais são extremamente sensíveis à presença de minúsculas concentrações de átomos de impurezas, concentrações que podem ser controladas ao longo de regiões espaciais muito pequenas. Os semicondutores tornaram possível o advento dos circuitos integrados, que revolucionaram totalmente as indústrias de produtos eletrônicos e de computadores (para não mencionar as nossas vidas) ao longo das últimas duas décadas.

BIOMATERIAIS

Os biomateriais são empregados em componentes implantados no interior do corpo humano para a substituição de partes do corpo doentes ou danificadas. Esses materiais não devem produzir substâncias tóxicas e devem ser compatíveis com os tecidos do corpo (isto é, não devem causar reações biológicas adversas). Todos os materiais citados acima — metais, cerâmicos, polímeros, compósitos e semicondutores — podem ser usados como biomateriais. Por exemplo, na Seção 23.8 são discutidos alguns dos biomateriais utilizados nas substituições de quadris artificiais.

1.5 Materiais Avançados

Os materiais utilizados em aplicações de alta tecnologia (ou *high-tech*) são algumas vezes chamados de *materiais avançados*. Por alta tecnologia queremos dizer um dispositivo ou produto que opera ou funciona utilizando princípios relativamente intrincados e sofisticados; são exemplos os equipamentos eletrônicos (videocassetes, aparelhos de *CD* etc.), computadores, sistemas de fibra ótica, espaçonaves, aeronaves e foguetes militares. Estes materiais avançados são tipicamente materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, ou então materiais de alto desempenho recentemente desenvolvidos. Além disso, eles podem ser de todos os tipos de materiais (por exemplo, metais, cerâmicos, polímeros), e em geral são relativamente caros. Os capítulos subseqüentes discutem as propriedades e aplicações de uma variedade de materiais avançados — por exemplo, materiais usados em lasers, circuitos integrados, armazenamento magnético de informações, mostradores de cristal líquido (*LCDs*), fibras óticas, e o sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial (*Space Shuttle Orbiter*).

1.6 Necessidades dos Materiais Modernos

Apesar do tremendo progresso que tem sido feito ao longo dos últimos anos na disciplina da ciência e engenharia dos materiais, ainda existem desafios tecnológicos, incluindo o desenvolvimento de materiais ainda mais sofisticados e especializados, bem como considerações em relação ao impacto ambiental da produção dos materiais. É apropriado algum comentário em relação a estas questões de forma a tornar mais clara esta perspectiva.

A energia nuclear guarda alguma promessa, porém as soluções de muitos problemas que ainda persistem irão necessariamente envolver materiais, dos combustíveis às estruturas de contenção, até as instalações para disposição dos rejeitos radioativos.

Quantidades significativas de energia estão envolvidas na área de transportes. A redução no peso dos veículos de transporte (automóveis, aeronaves, trens etc.), bem como o aumento das temperaturas de operação dos motores, irá melhorar a eficiência dos combustíveis. Novos materiais estruturais de alta resistência e baixa densidade ainda precisam ser desenvolvidos, assim como materiais com recursos para trabalhar em temperaturas mais elevadas, para uso em componentes de motores.

Além disso, existe uma necessidade reconhecida de encontrar fontes de energia novas e econômicas, além de usar as fontes de energia atuais de maneira mais eficiente. Os materiais irão, sem dúvida alguma, desempenhar papel significativo nestes desenvolvimentos. Por exemplo, a conversão direta de energia solar em energia elétrica foi demonstrada. As células solares empregam alguns materiais de certa forma complexos e caros. Para assegurar uma tecnologia que seja viável, devem ser desenvolvidos materiais que sejam altamente eficientes nestes processos de conversão, porém mais baratos.

Ademais, a qualidade do meio ambiente depende da nossa habilidade de controlar a poluição do ar e da água. As técnicas de controle da poluição empregam vários materiais. Adicionalmente, o processamento de materiais e os métodos de refinamento precisam ser aprimorados para que produzam menor degradação do meio ambiente, isto é, menos poluição e menor destruição da paisagem devido à mineração de matérias-primas. Também, em alguns processos de fabricação de materiais, são produzidas substâncias tóxicas, e o impacto ecológico da eliminação dessas substâncias deve ser considerado.

Muitos materiais que usamos são derivados de recursos não-renováveis, isto é, recursos impossíveis de serem regenerados. Nestes incluem-se os polímeros, para os quais a matéria-prima principal é o petróleo e alguns metais. Estes recursos não-renováveis estão se tornando gradualmente escassos, o que exige: 1) a descoberta de reservas adicionais, 2) o desenvolvimento de novos materiais que possuam propriedades comparáveis, porém apresentem impacto ambiental menos adverso, e/ou 3) maiores esforços de reciclagem e o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem. Como conseqüência dos aspectos econômicos não somente da produção, mas também do impacto ambiental e de fatores ecológicos, está se tornando cada vez mais importante considerar o ciclo de vida "desde o berço até o túmulo" dos materiais em relação ao processo global de fabricação.

Os papéis que os cientistas e engenheiros de materiais desempenham em relação a estas, bem como a outras questões ambientais e sociais, serão discutidos em maiores detalhes no Cap. 24.

REFERÊNCIAS

A edição de outubro de 1986 da revista *Scientific American*, Vol. 255, N.° 4, foi totalmente dedicada a vários materiais avançados e suas aplicações. Outras referências para o Cap. 1 são livros que cobrem os fundamentos básicos do campo da ciência e engenharia dos materiais.

Ashby, M. F. and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications*, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1996.

Ashby, M. F. and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Pergamon Press, Oxford, 1986.

Askeland, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, 3rd edition, Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, CA, 1994.

Barrett, C. R., W. D. Nix, and A. S. Tetelman, *The Principles of Engineering Materials*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1973.

Flinn, R. A. and P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.

Jacobs, J. A. and T. F. Kilduff, *Engineering Materials Technology*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

McMahon, C. J., Jr. and C. D. Graham, Jr., *Introduction to Engineering Materials: The Bicycle and the Walkman*, Merion Books, Philadelphia, 1992.

Murray, G. T., *Introduction to Engineering Materials—Behavior, Properties, and Selection*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.

Ohring, M., *Engineering Materials Science*, Academic Press, San Diego, CA, 1995.

Ralls, K. M., T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1976.

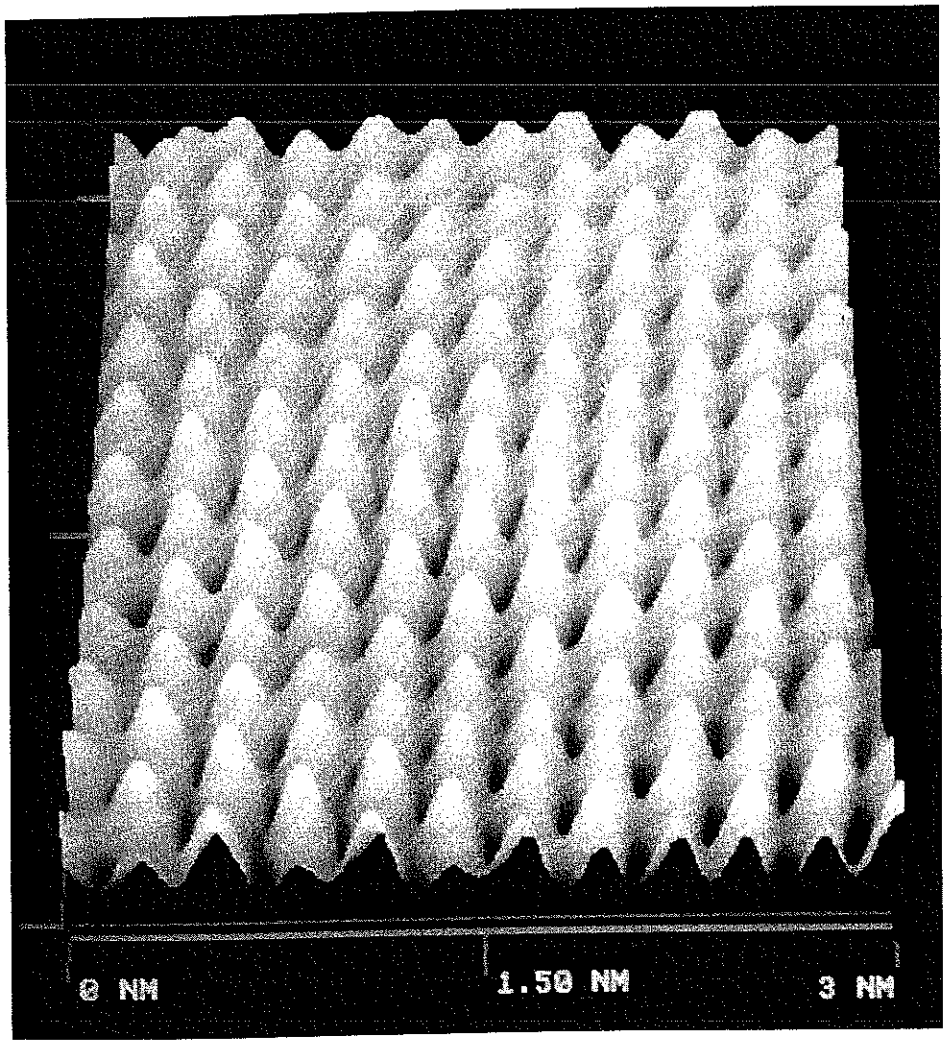
Schaffer, J. P., A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr., and S. B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd edition, WCB/McGraw-Hill, New York, 1999.

Shackelford, J. F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4th edition, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1996.

Smith, W. F., *Principles of Materials Science and Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1995.

Van Vlack, L. H., *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1989.

Capítulo 2 / Estrutura Atômica e Ligação Interatômica



Esta microfotografia, que representa a superfície de uma amostra de ouro, foi tirada com um sofisticado microscópio de força atômica (AFM). Os átomos individuais para este plano superficial cristalográfico (111) estão resolvidos. Observe também a escala dimensional (com ordem de grandeza de nanômetros) abaixo da microfotografia. (Esta imagem é cortesia do Dr. Michael Green, TopoMetrix Corporation.)

Por que Estudar a *Estrutura Atômica e a Ligação Interatômica?*

Uma razão importante para se ter uma compreensão da ligação interatômica em sólidos se deve ao fato de que, em alguns casos, o tipo de ligação nos permite explicar as propriedades de um material. Por exemplo, considere o carbono, que pode existir tanto na forma de grafite como na de diamante. Enquanto o grafite é relativamente macio e "como graxa" ao tato, o diamante é o mais duro material conhecido. Essa disparidade drástica nas propriedades é atribuída diretamente a um tipo de ligação interatômica encontrada no grafite que não existe no diamante (ver Seção 13.4).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Identificar os dois modelos atômicos citados e observar as diferenças entre eles.
2. Descrever o importante princípio quântico-mecânico que se relaciona às energias dos elétrons.
3. (a) Plotar esquematicamente as energias atrativa, repulsiva e líquida em função da separação interatômica para dois átomos ou íons.
   (b) Observar neste diagrama a separação em condições de equilíbrio e a energia de ligação.
4. (a) Descrever sucintamente as ligações iônica, covalente, metálica, de hidrogênio e de van der Waals.
   (b) Observar quais materiais exibem cada um destes tipos de ligação.

2.1 Introdução

Algumas das propriedades importantes dos materiais sólidos dependem dos arranjos geométricos dos átomos e também das interações que existem entre os átomos ou moléculas constituintes. Este capítulo, com o objetivo de preparar para discussões subseqüentes, leva em consideração diversos conceitos fundamentais e importantes, quais sejam: estrutura atômica, configurações eletrônicas dos átomos e tabela periódica, e os vários tipos de ligações interatômicas primárias e secundárias que mantêm unidos os átomos que compõem um sólido. Estes tópicos são aqui revistos de maneira sucinta, com base na hipótese de que parte deste material já seja familiar ao leitor.

ESTRUTURA ATÔMICA

2.2 Conceitos Fundamentais

Cada átomo consiste em um núcleo muito pequeno composto por prótons e nêutrons, que é circundado por elétrons em movimento. Tanto os elétrons como os prótons são eletricamente carregados, com magnitude da carga da ordem de $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, a qual possui sinal negativo para os elétrons e positivo para os prótons; os nêutrons são eletricamente neutros. As massas destas partículas subatômicas são infinitesimalmente pequenas; os prótons e nêutrons possuem aproximadamente a mesma massa, $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg, que é significativamente maior do que a massa de um elétron, $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg.

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

A *massa atômica* (A) de um átomo específico pode ser expressa como a soma das massas de prótons e nêutrons no interior do núcleo. Embora o número de prótons seja o mesmo para todos os átomos de um dado elemento, o número de nêutrons (N) pode ser variável. Assim, os átomos de alguns elementos possuem duas ou mais massas atômicas diferentes; estes são chamados de **isótopos**. O **peso atômico** de um elemento corresponde à média ponderada das massas atômicas dos isótopos do átomo que ocorrem naturalmente.[2] A **unidade de massa atômica (uma)** pode ser usada para cálculos do peso atômico. Foi estabelecida uma escala onde 1 uma é definida como sendo 1/12 da massa atômica do isótopo mais comum do carbono, carbono 12 (^{12}C) ($A = 12{,}00000$). Dentro deste método, as massas de prótons e nêutrons são ligeiramente maiores do que a unidade, e

$$A \cong Z + N \tag{2.1}$$

O peso atômico de um elemento ou o peso molecular de um composto pode ser especificado com base em uma por átomo (molécula) ou massa por mol de material. Em um **mol** de uma substância existem $6{,}023 \times 10^{23}$ (número de Avogadro) átomos ou moléculas. Esses dois métodos de pesos atômicos estão relacionados através da seguinte equação:

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

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

2.3 Elétrons nos Átomos

MODELOS ATÔMICOS

Durante a última parte do século dezenove, observou-se que muitos fenômenos envolvendo elétrons em sólidos não podiam ser explicados em termos da mecânica clássica. O que se seguiu foi o estabelecimento de uma série de princípios e leis que governam os sistemas de entidades atômicas e subatômicas, que veio a ser conhecida como **mecânica quântica**. Uma compreensão do comportamento dos elétrons nos átomos e sólidos cristalinos envolve necessariamente a discussão de conceitos quântico-mecânicos. Contudo, uma exploração detalhada destes princípios está além do escopo deste livro; damos ao assunto apenas um tratamento muito superficial e simplificado.

Um dos primeiros precursores da mecânica quântica foi o **modelo atômico de Bohr** simplificado, no qual assume-se que elétrons orbitam ao redor do núcleo atômico em orbitais distintos, onde a posição de qualquer elétron em particular é mais ou menos bem definida em termos do seu orbital. Este modelo atômico está representado na Fig. 2.1.

[1] Os termos em negrito são definidos no Glossário, após o Apêndice E.

[2] O termo "massa atômica" é realmente mais preciso do que "peso atômico", uma vez que, neste contexto, estamos lidando com massas e não com pesos. Contudo, peso atômico é, por convenção, a terminologia preferida, e será usada ao longo de todo este livro. O leitor deve observar que *não* é necessário dividir o peso molecular pela constante gravitacional.

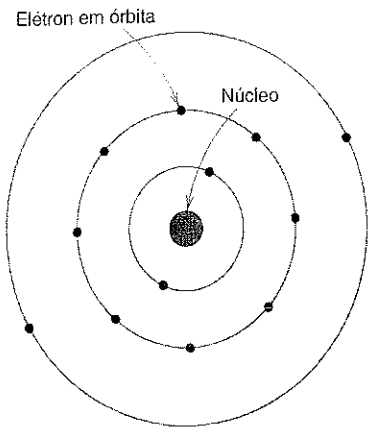


Fig. 2.1 Representação esquemática do átomo de Bohr.

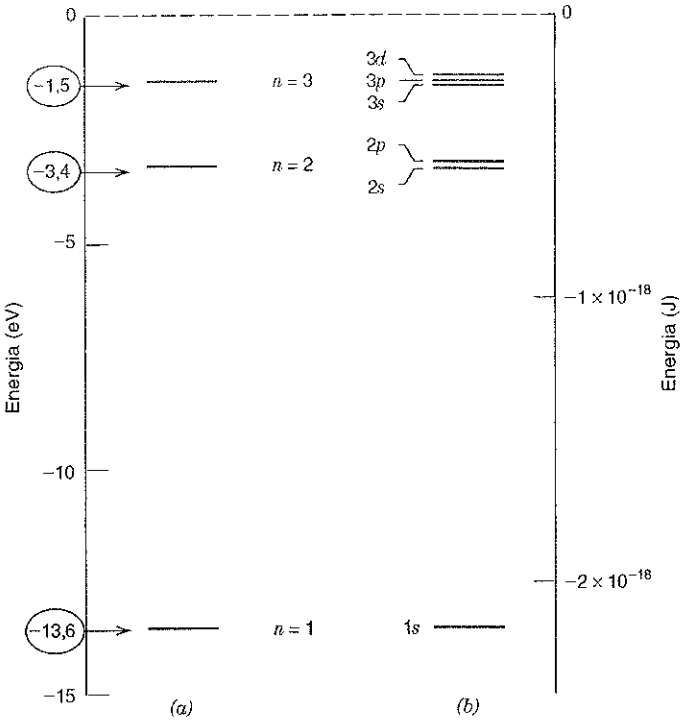


Fig. 2.2 (*a*) Os três primeiros estados de energia eletrônicos para o átomo de hidrogênio de Bohr. (*b*) Estados de energia eletrônicos para as três primeiras camadas do átomo de hidrogênio segundo o modelo mecânico-ondulatório. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 10. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpressão sob permissão da John Wiley & Sons, Inc.)

Um outro importante princípio quântico-mecânico estipula que as energias dos elétrons são quantizadas; isto é, aos elétrons permite-se apenas que possuam valores de energia específicos. A energia de um elétron pode mudar, mas, ao fazê-lo, ele deve efetuar um salto quântico para uma energia permitida mais elevada (com absorção de energia) ou para uma energia permitida mais baixa (com emissão de energia). Com freqüência, é conveniente pensar nestas energias eletrônicas permitidas como estando associadas com *níveis* ou *estados energéticos*. Estes estados não variam continuamente com a energia; isto é, estados adjacentes estão separados por energias finitas. Por exemplo, os estados permitidos para o átomo de hidrogênio de Bohr estão representados na Fig. 2.2*a*. Estas energias são consideradas negativas, enquanto o zero de referência é o elétron sem ligação ou elétron livre. Obviamente, o único elétron associado com o átomo de hidrogênio irá preencher somente um desses estados.

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

Por fim, este modelo de Bohr foi considerado significativamente limitado devido à sua incapacidade de explicar vários fenômenos envolvendo os elétrons. Foi obtida uma solução com um **modelo mecânico-ondulatório**, no qual considera-se que o elétron exibe características tanto de uma onda como de uma partícula. Com este modelo, um elétron não é mais tratado como uma partícula que se move em um orbital distinto; em vez disto, a posição do elétron é considerada como sendo a probabilidade de um elétron estar em vários locais ao redor do núcleo. Em outras palavras, a posição é descrita por uma distribuição de probabilidades ou uma nuvem eletrônica. A Fig. 2.3 compara os modelos de Bohr e mecânico-ondulatório para o átomo de hidrogênio. Ambos os modelos são usados ao longo de todo este livro; a escolha depende de qual modelo permite a explicação mais simples.

NÚMEROS QUÂNTICOS

Usando a mecânica ondulatória, cada elétron em um átomo é caracterizado por quatro parâmetros chamados **números quânticos.** O tamanho, a forma e a orientação espacial da densidade de probabilidade de um elétron são especificados por três desses números quânticos. Além disso, os níveis energéticos de Bohr são separados em subcamadas eletrônicas, e os números quânticos definem o número de estados (ou orbitais) em cada subcamada. As camadas são especificadas por um *número quântico principal n*, que pode assumir números inteiros a partir da unidade; algumas vezes essas camadas são designadas pelas letras *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, e assim por diante, que correspondem, respectivamente, a $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$, conforme está indicado na Tabela 2.1. Deve ser também observado que este número quântico, e somente este, também está associado com o modelo de Bohr. Este número quântico está relacionado à distância de um elétron a partir do núcleo, ou a sua posição.

O segundo número quântico, *l*, significa a subcamada, que é identificada por uma letra minúscula — um *s*, *p*, *d* ou *f*; ele está relacionado à forma da subcamada eletrônica. Adicionalmente, a quantidade destas subcamadas está restrita pela magnitude de *n*. As subcamadas permitidas para os diversos valores de *n* também estão apresentadas na Tabela 2.1. O número de estados energéticos para cada subcamada é determinado pelo terceiro número quântico, m_l. Para uma subcamada *s*, existe um único estado energético, enquanto para as subcamadas *p*, *d* e *f* existem, respectivamente, três, cinco e sete estados ou orbitais (Tabela 2.1). Na ausência de um campo magnético externo, os estados dentro de cada subcamada são idênticos. Contudo, quando um campo magnético é aplicado, esses estados ou orbitais da subcamada se separam, cada estado assumindo uma energia ligeiramente diferente.

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

Desta forma, o modelo de Bohr foi subseqüentemente refinado pela mecânica ondulatória, onde a introdução de três novos números quânticos dá origem a subcamadas eletrônicas dentro de cada camada. Uma comparação entre esses dois modelos com base neste aspecto está ilustrada para o átomo de hidrogênio nas Figs. 2.2*a* e 2.2*b*.

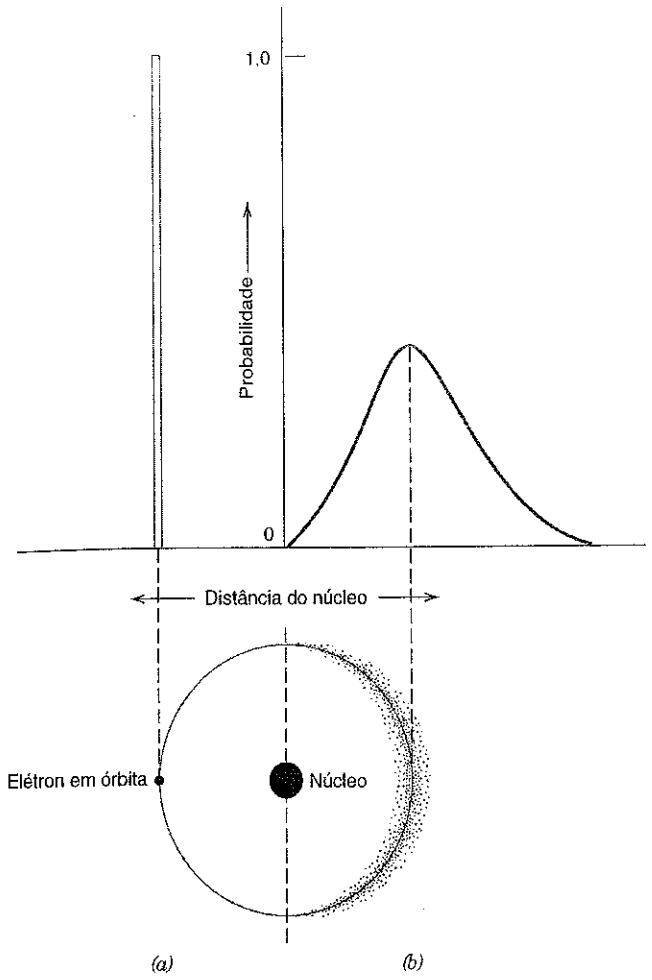


Fig. 2.3 Comparação entre os modelos atômicos de (*a*) Bohr e (*b*) mecânico-ondulatório em termos de distribuição eletrônica. (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3. ed., p. 4. Copyright © 1987 de John Wiley & Sons, New York. Reimpressão sob permissão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

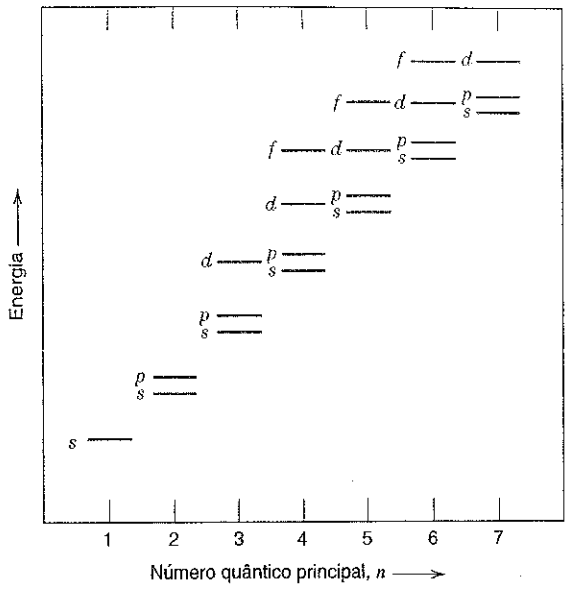


Fig. 2.4 Representação esquemática das energias relativas dos elétrons para as várias camadas e subcamadas. (Extraído de K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reimpressão sob permissão da John Wiley & Sons, Inc.)

Um diagrama completo de níveis energéticos utilizando o modelo mecânico-ondulatório para as várias camadas e subcamadas está mostrado na Fig. 2.4. Várias características do diagrama são dignas de observação. Em primeiro lugar, quanto menor o número quântico principal, menor o nível energético; por exemplo, a energia de um estado ou orbital 1*s* é menor do que aquela de um orbital 2*s*, que por sua vez é menor do que a de um 3*s*. Em segundo lugar, dentro de cada camada, a energia de uma subcamada aumenta com o valor do número quântico *l*. Por exemplo, a energia de um orbital 3*d* é maior do que a de um 3*p*, que por sua vez é maior do que a de um 3*s*. Finalmente, podem existir superposições na energia de um orbital em uma camada com orbitais em uma camada adjacente, o que é especialmente verdadeiro para os orbitais *d* e *f*; por exemplo, a energia de um orbital 3*d* é maior do que aquela de um 4*s*.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

A discussão anterior tratou principalmente dos **estados eletrônicos** — valores de energia que são permitidos para os elétrons. Para determinar a maneira pela qual estes estados são preenchidos com elétrons, nós usamos o **princípio da exclusão de Pauli**, um outro conceito quântico-mecânico. Este princípio estipula que cada estado ou orbital eletrônico pode comportar um máximo de dois elétrons, que devem possuir valores de *spin* opostos. Nesse sentido, as subcamadas *s*, *p*, *d* e *f* podem acomodar, cada uma, um total de 2, 6, 10 e 14 elétrons, respectivamente. A Tabela 2.1 resume o número máximo de elétrons que podem comportar cada uma das quatro primeiras camadas.

Tabela 2.1 O Número de Estados Eletrônicos Disponíveis em Algumas Camadas e Subcamadas Eletrônicas

Número Quântico Principal n	*Designação da Camada*	*Subcamadas*	*Número de Estados*	*Número de Elétrons*	
				Por Subcamadas	*Por Camada*
1	*K*	*s*	1	2	2
		s	1	2	
2	*L*	*p*	3	6	8
		s	1	2	
3	*M*	*p*	3	6	18
		d	5	10	
		s	1	2	
4	*N*	*p*	3	6	32
		d	5	10	
		f	7	14	

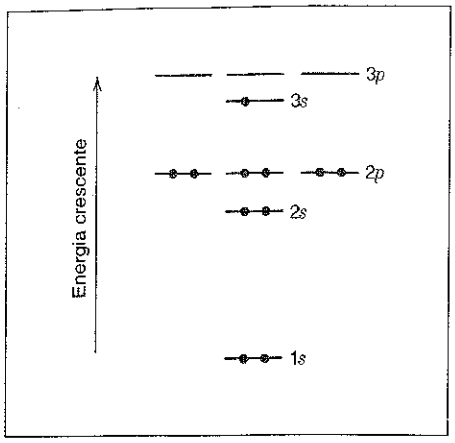


Fig. 2.5 Representação esquemática dos estados energéticos preenchidos para um átomo de sódio.

Obviamente, nem todos os estados possíveis em um átomo estão preenchidos com elétrons. Para a maioria dos átomos, os elétrons preenchem os orbitais energéticos mais baixos possíveis nas camadas e subcamadas eletrônicas, dois elétrons (que possuem *spin* opostos) por estado. A estrutura energética para um átomo de sódio está representada esquematicamente na Fig. 2.5. Quando todos os elétrons ocupam as menores energias possíveis de acordo com as restrições anteriores, diz-se que o átomo está em seu **estado fundamental**. Contudo, são possíveis transições eletrônicas para orbitais de maior energia, como está discutido nos Caps. 19 e 22. A **configuração eletrônica** ou a estrutura de um átomo representa a maneira segundo a qual estes orbitais são ocupados. Na notação convencional, o número de elétrons em cada subcamada é indicado por um índice sobrescrito após a designação da camada e subcamada. Por exemplo, as configurações eletrônicas para o hidrogênio, hélio e sódio são, respectivamente, $1s^1$, $1s^2$ e $1s^22s^22p^63s^1$. As configurações eletrônicas para alguns dos elementos mais comuns estão listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Uma Listagem das Configurações Eletrônicas Esperadas Para Alguns dos Elementos Comuns[a]

Elemento	*Símbolo*	*Número Atômico*	*Configuração Eletrônica*
Hidrogênio	H	1	$1s^1$
Hélio	He	2	$1s^2$
Lítio	Li	3	$1s^22s^1$
Berílio	Be	4	$1s^22s^2$
Boro	B	5	$1s^22s^22p^1$
Carbono	C	6	$1s^22s^22p^2$
Nitrogênio	N	7	$1s^22s^22p^3$
Oxigênio	O	8	$1s^22s^22p^4$
Flúor	F	9	$1s^22s^22p^5$
Neônio	Ne	10	$1s^22s^22p^6$
Sódio	Na	11	$1s^22s^22p^63s^1$
Magnésio	Mg	12	$1s^22s^22p^63s^2$
Alumínio	Al	13	$1s^22s^22p^63s^23p^1$
Silício	Si	14	$1s^22s^22p^63s^23p^2$
Fósforo	P	15	$1s^22s^22p^63s^23p^3$
Enxofre	S	16	$1s^22s^22p^63s^23p^4$
Cloro	Cl	17	$1s^22s^22p^63s^23p^5$
Argônio	Ar	18	$1s^22s^22p^63s^23p^6$
Potássio	K	19	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$
Cálcio	Ca	20	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$
Escândio	Sc	21	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$
Titânio	Ti	22	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$
Vanádio	V	23	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$
Cromo	Cr	24	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$
Manganês	Mn	25	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$
Ferro	Fe	26	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$
Cobalto	Co	27	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$
Níquel	Ni	28	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$
Cobre	Cu	29	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$
Zinco	Zn	30	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$
Gálio	Ga	31	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^1$
Germânio	Ge	32	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$
Arsênio	As	33	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$
Selênio	Se	34	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$
Bromo	Br	35	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$
Criptônio	Kr	36	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$

[a]Quando alguns elementos se ligam covalentemente, eles formam ligações híbridas *sp*. Isto é especialmente verdadeiro para os átomos de C, Si e Ge.

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

Adicionalmente, alguns átomos possuem o que é conhecido por "configurações eletrônicas estáveis", isto é, os orbitais dentro da camada eletrônica mais externa ou de valência estão completamente preenchidos. Normalmente, isto corresponde à ocupação somente dos orbitais *s* e *p* para a camada mais externa por um total de oito elétrons, como é o caso para o neônio, argônio e criptônio; uma exceção é o hélio, que contém apenas dois elétrons 1*s*. Estes elementos (Ne, Ar, Kr e He) são os gases inertes, ou nobres, virtualmente não reativos do ponto de vista químico. Alguns átomos dos elementos que possuem camadas de valência não totalmente preenchidas assumem configurações eletrônicas estáveis pelo ganho ou perda de elétrons para formar íons carregados ou através do compartilhamento de elétrons com outros átomos. Esta é a base para algumas reações químicas e também para as ligações atômicas em sólidos, como está explicado na Seção 2.6.

Sob circunstâncias especiais, os orbitais *s* e *p* se combinam para formar orbitais híbridos sp^n, onde *n* indica o número de orbitais *p* envolvidos, e que podem assumir valores de 1, 2 ou 3. Os elementos dos grupos 3A, 4A e 5A da tabela periódica (Fig. 2.6) são aqueles que mais freqüentemente formam esses híbridos. A força motriz para a formação de orbitais híbridos é um estado energético com energia mais baixa para os elétrons de valência. Para o carbono, o híbrido sp^3 é de fundamental importância nas químicas orgânica e de polímeros. A forma do orbital híbrido sp^3 é o que determina o ângulo de 109° (ou tetraédrico) encontrado nas cadeias de polímeros (Cap. 15).

2.4 A Tabela Periódica

Todos os elementos foram classificados na **tabela periódica** de acordo com a sua configuração eletrônica (Fig. 2.6). Nela os elementos são posicionados em ordem crescente de número atômico, em sete fileiras horizontais chamadas períodos. O arranjo é tal que todos os elementos localizados em uma dada coluna ou grupo possuem estruturas semelhantes dos elétrons de valência, bem como propriedades químicas e físicas semelhantes. Essas propriedades variam gradual e sistematicamente ao se mover horizontalmente ao longo de cada período.

Os elementos posicionados no Grupo 0, o grupo mais à direita, são os gases inertes, que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas e configurações eletrônicas estáveis. Os elementos nos Grupos VIIA e VIA possuem, respectivamente, deficiência de um e dois elétrons para completarem estruturas estáveis. Os elementos no Grupo VIIA (F, Cl, Br, I e At) são algumas vezes chamados de halogênios. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca etc.) são identificados como Grupos IA e IIA, possuindo, respectivamente, um e dois elétrons além das estruturas estáveis. Os elementos nos três períodos longos, Grupos IIIB a IIB, são chamados de metais de transição; possuem orbitais eletrônicos *d* parcialmente preenchidos e, em alguns casos, um ou dois elétrons na camada energética imediatamente mais alta. Os Grupos IIIA, IVA e VA (B, Si, Ge, As etc.) apresentam características que são intermediárias entre os metais e os ametais (não-metais) em virtude das estruturas dos seus elétrons de valência.

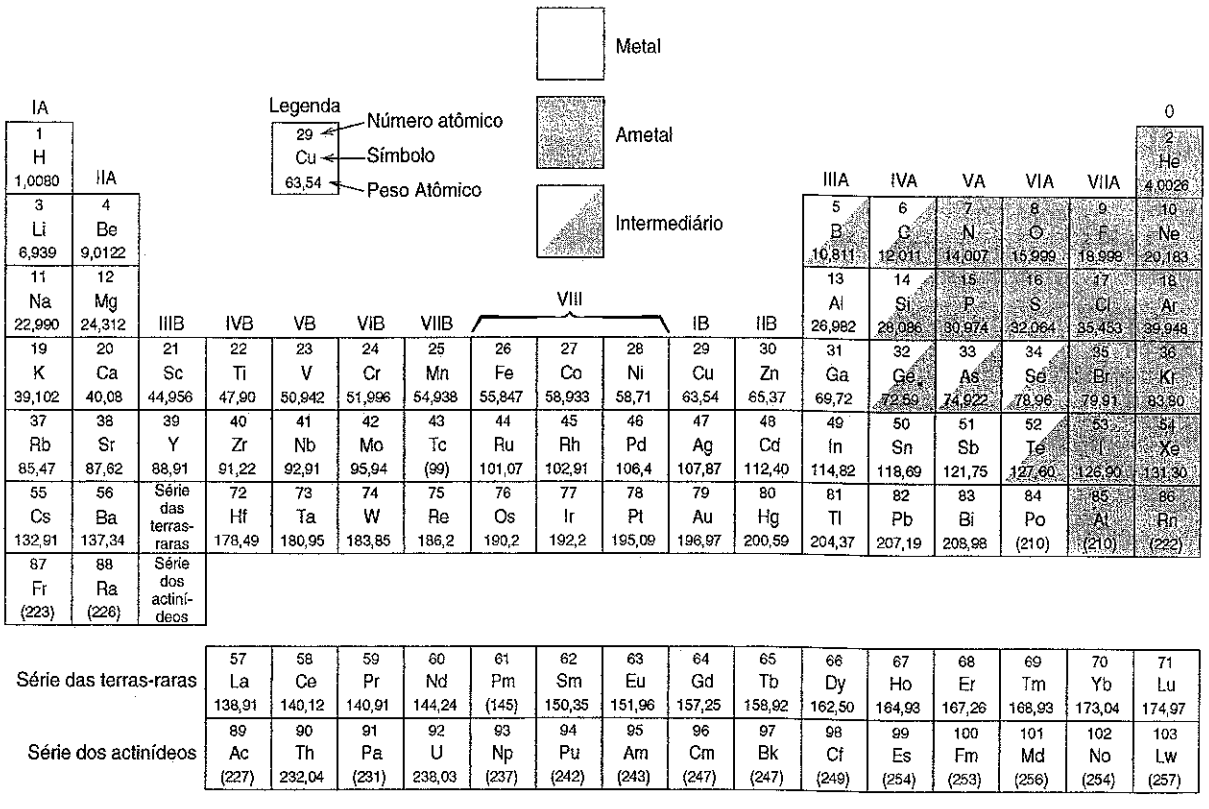


Fig. 2.6 A tabela periódica dos elementos. Os números entre parênteses representam os pesos atômicos dos isótopos mais estáveis ou mais comuns.

IA									VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 2,1	IIA																		2 He –
3 Li 1,0	4 Be 1,5													5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne –
11 Na 0,9	12 Mg 1,2	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB								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																	

Fig. 2.7 Os valores de eletronegatividade para os elementos. (Adaptado de Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3.ª ed. Copyright 1939 e 1940, copyright da 3ª edição © 1960, de Cornell University. Usado sob permissão da editora, Cornell University Press.)

Como pode ser observado na tabela periódica, a maioria dos elementos se enquadra realmente sob a classificação de metal. Estes são às vezes chamados de elementos **eletropositivos**, indicando que são capazes de ceder seus poucos elétrons de valência para se tornarem íons carregados positivamente. Adicionalmente, os elementos situados ao lado direito da tabela periódica são **eletronegativos**; isto é, eles prontamente aceitam elétrons para formar íons carregados negativamente, ou algumas vezes eles compartilham elétrons com outros átomos. A Fig. 2.7 mostra os valores de eletronegatividade que foram atribuídos aos vários elementos distribuídos na tabela periódica. Como regra geral, a eletronegatividade aumenta ao se deslocar da esquerda para a direita e de baixo para cima na tabela. Os átomos apresentam maior tendência em aceitar elétrons se as suas camadas mais externas estiverem quase totalmente preenchidas e se elas estiverem menos "protegidas" (isto é, mais próximas) do núcleo.

LIGAÇÃO ATÔMICA NOS SÓLIDOS

2.5 Forças e Energias de Ligação

A compreensão de muitas das propriedades físicas dos materiais está baseada no conhecimento das forças interatômicas que unem os átomos, prendendo-os. Talvez os princípios das ligações atômicas possam ser mais bem ilustrados considerando-se a interação entre dois átomos isolados à medida que eles são colocados em proximidade desde uma separação infinita. A grandes distâncias, as interações entre eles são desprezíveis; no entanto, à medida que os átomos se aproximam, cada um exerce forças sobre o outro. Essas forças são de dois tipos, atrativa e repulsiva, e a magnitude de cada uma delas é função da separação ou distância interatômica. A origem de uma força atrativa F_A depende do tipo específico de ligação que existe entre os dois átomos. A sua magnitude varia com a distância, como está representado esquematicamente na Fig. 2.8*a*. No final das contas, as camadas eletrônicas mais externas dos dois átomos começam a se superpor, e uma intensa força repulsiva F_R entra em ação. A força líquida F_L entre os dois átomos é exatamente a soma das componentes de atração e de repulsão, isto é,

$$F_L = F_A + F_R \tag{2.2}$$

que também é uma função da separação interatômica, como também está plotado na Fig. 2.8*a*. Quando F_A e F_R se anulam, ou se tornam iguais, não existe qualquer força líquida ou resultante, isto é,

$$F_A + F_R = 0 \tag{2.3}$$

Então, existe um estado de equilíbrio. Os centros dos dois átomos irão permanecer separados pela distância de equilíbrio r_0, conforme indicado na Fig. 2.8*a*. Para muitos átomos, r_0 é de aproximadamente 0,3 nm (3 Å). Uma vez nesta posição, pela ação de uma força atrativa os dois átomos irão neutralizar qualquer tentativa de separá-los, e pela ação de uma força repulsiva também neutralizarão as tentativas de aproximar um contra o outro.

Algumas vezes é mais conveniente trabalhar com as energias potenciais entre dois átomos no lugar das forças entre eles. Matematicamente, a energia (E) e a força (F) estão relacionadas através da expressão

$$E = \int F\,dr \tag{2.4}$$

Ou, para sistemas atômicos,

$$E_L = \int_{\infty}^{r} F_L\,dr \tag{2.5}$$

$$= \int_{\infty}^{r} F_A\,dr + \int_{\infty}^{r} F_R\,dr \tag{2.6}$$

$$= E_A + E_R \tag{2.7}$$

onde E_L, E_A e E_R são, respectivamente, as energias líquida, atrativa e repulsiva para dois átomos adjacentes isolados.

A Fig. 2.8*b* mostra as energias potenciais atrativa, repulsiva e líquida como uma função da separação interatômica entre dois átomos. A curva da energia líquida, que é novamente a soma das

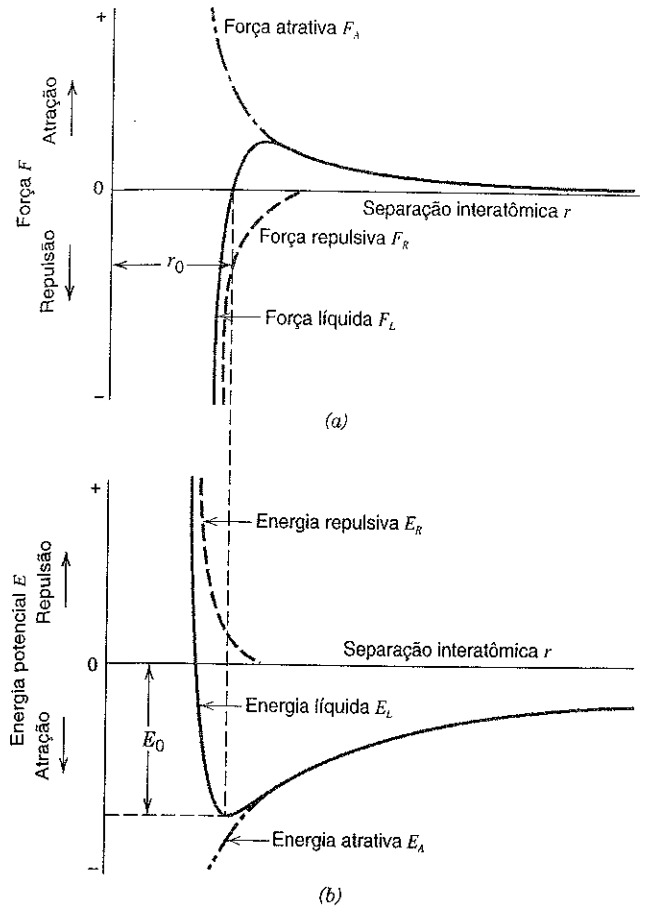


Fig. 2.8 (*a*) A dependência das forças repulsiva, atrativa e líquida sobre a separação interatômica para dois átomos isolados. (*b*) A dependência das energias repulsiva, atrativa e potencial líquida sobre a separação interatômica para dois átomos isolados.

outras duas, apresenta um vale ou uma depressão de energia potencial ao redor do seu mínimo. Aqui, a mesma distância de equilíbrio, r_0, corresponde à distância de separação no ponto mínimo da curva de energia potencial. A **energia de ligação** para estes dois átomos, E_0, corresponde à energia neste ponto mínimo (também mostrado na Fig. 2.8*b*); ela representa a energia que seria necessária para separar esses dois átomos até uma distância de separação infinita.

Embora o tratamento anterior tenha abordado uma situação ideal que envolve apenas dois átomos, existe uma condição semelhante, porém mais complexa, para os materiais sólidos, pois as interações de força e energia entre muitos átomos devem ser consideradas. Não obstante, uma energia de ligação, análoga a E_0 acima, pode estar associada a cada átomo. A magnitude desta energia de ligação e a forma da curva da energia em função da separação interatômica variam de material para material, e ambas dependem do tipo de ligação atômica. Além disso, um certo número de propriedades dos materiais depende de E_0, da forma da curva e do tipo de ligação. Por exemplo, os materiais que possuem grandes energias de ligação em geral também possuem temperaturas de fusão elevadas; à temperatura ambiente, as substâncias sólidas são formadas devido a elevadas energias de ligação, enquanto nos casos em que existem apenas pequenas energias de ligação o estado gasoso é favorecido; os líquidos prevalecem quando as energias são de magnitude intermediária. Adicionalmente, conforme discutido na Seção 6.3, a rigidez mecânica (ou módulo de elasticidade) de um material depende da forma da sua curva da força em função da separação interatômica (Fig. 6.7). A inclinação da curva na posição $r = r_0$ para um material relativamente rígido será bastante íngreme; as inclinações são menos íngremes para os materiais mais flexíveis. Além disso, o quanto um material se expande em função do aquecimento ou se contrai devido ao resfriamento (isto é, o seu coeficiente linear de expansão térmica) está relacionado à forma da sua curva $E_0 \times r_0$ (ver Seção 20.3). Um "vale" profundo e estreito, que ocorre tipicamente para os materiais que possuem elevadas energias de ligação, está normalmente correlacionado com um baixo coeficiente de expansão térmica e alterações dimensionais relativamente pequenas em função de mudanças de temperatura.

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

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

2.6 Ligações Interatômicas Primárias

Ligações Iônicas

Talvez a **ligação iônica** seja a mais fácil de ser descrita e de se visualizar. Ela é sempre encontrada em compostos cuja composição envolve tanto elementos metálicos como não-metálicos, ou seja, elementos que estão localizados nas extremidades horizontais da tabela periódica. Os átomos de um elemento metálico perdem facilmente os seus elétrons de valência para os átomos não-metálicos. No processo, todos os átomos adquirem configurações estáveis ou de gás inerte e, adicionalmente, uma carga elétrica; isto é, eles se tornam íons. O cloreto de sódio (NaCl) é o material iônico clássico. Um átomo de sódio pode assumir a estrutura eletrônica do neônio (e uma carga líquida positiva unitária) pela transferência de seu único elétron de valência, $3s$, para um átomo de cloro. Após esta transferência, o íon cloro adquire uma carga líquida negativa e uma configuração eletrônica idêntica àquela do argônio. No cloreto de sódio, todo sódio e todo cloro existem como íons. Esse tipo de ligação está ilustrado esquematicamente na Fig. 2.9.

As forças de ligação atrativas são **de Coulomb**; isto é, íons positivos e negativos, devido às suas cargas elétricas líquidas, atraem uns aos outros. Para dois átomos isolados, a energia atrativa E_A é uma função da distância interatômica de acordo com a relação[3]

$$E_A = -\frac{A}{r} \tag{2.8}$$

[3] A constante A na Eq. 2.8 é igual a

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}(Z_1 e)(Z_2 e)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m), Z_1 e Z_2 são as valências dos dois tipos de íons, e e é a carga de um elétron ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C).

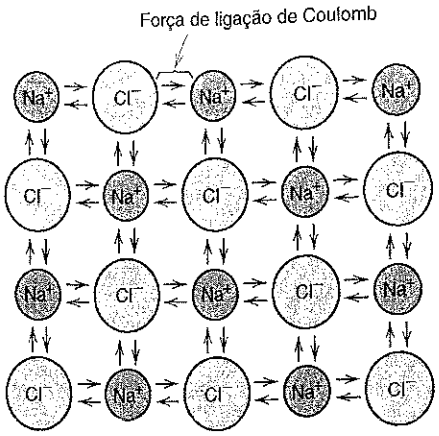


Fig. 2.9 Representação esquemática da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl).

Uma equação análoga para a energia de repulsão é

$$E_R = \frac{B}{r^n} \tag{2.9}$$

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

A ligação iônica é chamada não-direcional, isto é, a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor do íon. Conseqüentemente, para que materiais iônicos sejam estáveis, em um arranjo tridimensional todos os íons positivos devem possuir íons carregados negativamente como seus vizinhos mais próximos, e vice-versa. A ligação predominante nos materiais cerâmicos é iônica. Alguns dos arranjos de íons nestes materiais são discutidos no Cap. 13.

As energias de ligação, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 kJ/mol (3 e 8 eV/átomo), são relativamente altas, o que é refletido na forma de temperaturas de fusão elevadas.[4] A Tabela 2.3 contém as energias de ligação e as temperaturas de fusão de vários materiais iônicos. Os materiais iônicos são, por característica, materiais duros e quebradiços e, além disso, isolantes elétricos e térmicos. Conforme será discutido em capítulos subseqüentes, essas propriedades são uma conseqüência direta das configurações eletrônicas e/ou da natureza da ligação iônica.

LIGAÇÃO COVALENTE

Na **ligação covalente** as configurações eletrônicas estáveis são adquiridas pelo compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Dois átomos ligados de maneira covalente irão cada um contribuir com pelo menos um elétron para a ligação, e os elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos. A ligação covalente está ilustrada esquematicamente na Fig. 2.10 para uma molécula de metano (CH_4). O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, enquanto cada um dos quatro átomos de hidrogênio possui um único elétron de valência. Cada átomo de hidrogênio pode adquirir uma configuração eletrônica de hélio (dois elétrons de valência $1s$) quando o átomo de carbono compartilha um elétron com ele. O carbono agora possui quatro elétrons compartilhados adicionais, um de cada átomo de hidrogênio, completando um total de oito elétrons de valência, e a estrutura eletrônica do neônio. A ligação covalente é direcional; isto é, ela ocorre entre átomos específicos e pode existir somente na direção entre um átomo e o outro que participa no compartilhamento de elétrons.

Muitas moléculas elementares de não-metais (H_2, Cl_2, F_2 etc.), bem como moléculas contendo átomos diferentes, tais como CH_4, H_2O, HNO_3 e HF, são ligadas covalentemente. Além disso, esse tipo de ligação é encontrado em sólidos elementares, como o diamante (carbono), o silício e o germânio, bem como em outros compostos sólidos cuja composição inclui elementos que estão localizados no lado direito da tabela periódica, como o arseneto de gálio (GaAs), o antimoneto de índio (InSb) e o carbeto de silício (SiC).

O número de ligações covalentes que é possível para um átomo particular é determinado pelo número de elétrons de valência. Para N' elétrons de valência, um átomo pode se ligar de maneira covalente com, no máximo, $8 - N'$ outros átomos. Por exemplo, $N' = 7$ para o cloro, e $8 - N' = 1$, o que significa que um átomo de cloro pode se ligar a apenas

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

Tabela 2.3 Energias de Ligação e Temperaturas de Fusão para Várias Substâncias

Tipo de Ligação	*Substância*	*Energia de Ligação* — *kJ/mol (kcal/mol)*	*Energia de Ligação* — *eV/Átomo, Íon, Molécula*	*Temperatura de Fusão (°C)*
Iônica	NaCl	640 (153)	3,3	801
	MgO	1000 (239)	5,2	2800
Covalente	Si	450 (108)	4,7	1410
	C (diamante)	713 (170)	7,4	>3550
Metálica	Hg	68 (16)	0,7	−39
	Al	324 (77)	3,4	660
	Fe	406 (97)	4,2	1538
	W	849 (203)	8,8	3410
van der Waals	Ar	7,7 (1,8)	0,08	−189
	Cl_2	31 (7,4)	0,32	−101
Hidrogênio	NH_3	35 (8,4)	0,36	−78
	H_2O	51 (12,2)	0,52	0

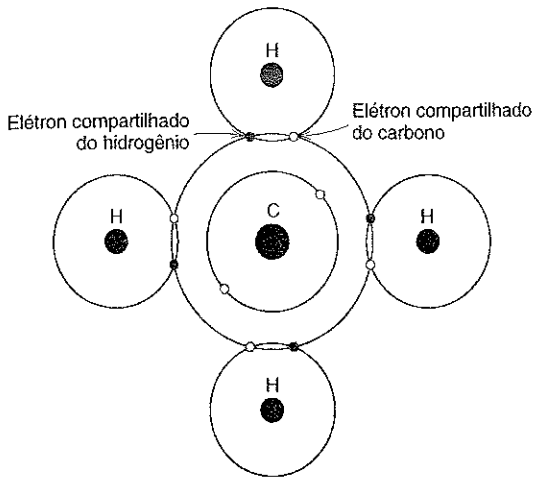


Fig. 2.10 Representação esquemática da ligação covalente em uma molécula de metano (CH_4).

um outro átomo, como ocorre no Cl_2. De maneira semelhante, para o carbono, $N' = 4$, e cada átomo de carbono possui $8 - 4$, ou quatro, elétrons para compartilhar. O diamante é simplesmente a estrutura tridimensional de interconexão em que cada átomo de carbono se liga covalentemente com quatro outros átomos de carbono. Esse arranjo está representado na Fig. 13.15.

As ligações covalentes podem ser muito fortes, como no diamante, que é muito duro e possui uma temperatura de fusão muito alta, > 3550°C (6400°F), ou elas podem ser muito fracas, como ocorre com o bismuto, que funde a aproximadamente 270°C (518°F). As energias de ligação e temperaturas de fusão de alguns materiais ligados covalentemente estão apresentadas na Tabela 2.3. Os materiais poliméricos tipificam essa ligação, sendo a estrutura molecular básica uma longa cadeia de átomos de carbono que se encontram ligados entre si de maneira covalente, através de duas das quatro ligações disponíveis em cada átomo. As duas ligações restantes são normalmente compartilhadas com outros átomos, que também se encontram ligados covalentemente. As estruturas moleculares poliméricas são discutidas em detalhes no Cap. 15.

É possível a existência de ligações interatômicas que sejam parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, e, de fato, poucos compostos exibem ligações com caráter que seja exclusivamente iônico ou covalente. Para um composto, o grau de cada tipo de ligação depende das posições relativas dos átomos constituintes na tabela periódica (Fig. 2.6) ou da diferença nas suas eletronegatividades (Fig. 2.7). Quanto maior for a separação (tanto horizontalmente — em relação ao Grupo IVA — como verticalmente) do canto inferior esquerdo para o canto superior direito (isto é, quanto maior for a diferença entre as eletronegatividades), mais iônica será a ligação. De maneira contrária, quanto mais próximos estiverem os átomos (isto é, quanto menor for a diferença de eletronegatividades), maior será o grau de covalência. O percentual de caráter iônico de uma ligação entre os elementos A e B (onde A é o elemento mais eletronegativo) pode ser aproximado pela expressão

$$\%\ \text{caráter iônico} = \{1 - \exp[-(0{,}25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100 \tag{2.10}$$

onde X_A e X_B são as eletronegatividades dos respectivos elementos.

LIGAÇÃO METÁLICA

A **ligação metálica**, o último tipo de ligação primária, é encontrada em metais e suas ligas. Foi proposto um modelo relativamente simples que muito se aproxima do esquema de ligação. Os materiais metálicos possuem um, dois ou, no máximo, três elétrons de valência. Com esse modelo, estes elétrons de valência não se encontram ligados a qualquer átomo em particular no sólido e estão mais ou menos livres para se movimentar ao longo de todo o metal. Eles podem ser considerados como pertencendo ao metal como um todo, ou como se estivessem formando um "mar de elétrons" ou uma "nuvem de elétrons". Os elétrons restantes, aqueles que não são elétrons de valência, juntamente com os núcleos atômicos, formam o que são chamados *núcleos iônicos*, que possuem uma carga líquida positiva igual em magnitude à carga total dos elétrons de valência por átomo. A Fig. 2.11 é uma ilustração esquemática da ligação metálica. Os elétrons livres protegem os núcleos iônicos carregados positivamente das forças eletrostáticas mutuamente repulsivas que eles iriam, de outra forma, exercer uns sobre os outros; conseqüentemente, a ligação metálica apresenta caráter não-direcional. Adicionalmente, esses elétrons livres atuam como uma "cola" para manter juntos os núcleos iônicos. As energias de ligação e temperaturas de fusão para diversos metais estão listadas na Tabela 2.3. A ligação pode ser fraca ou forte; as energias variam na faixa entre 68 kJ/mol (0,7 eV/átomo) para o mercúrio e 850 kJ/mol (8,8 eV/átomo) para o tungstênio. As respectivas temperaturas de fusão destes metais são −39 e 3410°C (−38 e 6170°F).

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

Alguns comportamentos gerais dos diversos tipos de materiais (isto é, metais, cerâmicos, polímeros) podem ser explicados pelo tipo de ligação. Por exemplo, os metais são bons condutores de calor e eletricidade, como conseqüência dos seus elétrons livres (ver Seções 19.5, 19.6 e 20.4). Em contraste, materiais ligados ionicamente e covalentemente são tipicamente isolantes elétricos e térmicos, devido à ausência de grandes números de elétrons livres.

Além disso, na Seção 7.4 observamos que à temperatura ambiente a maioria dos metais e suas ligas falha de maneira dúctil; isto é, ocorre fratura após os materiais experimentarem níveis significativos de deformação permanente. Esse comportamento

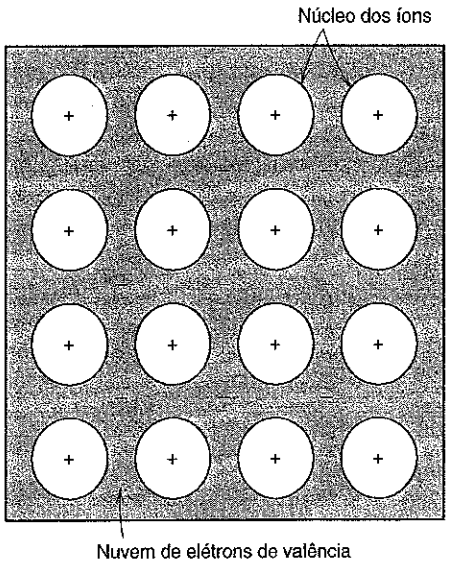


Fig. 2.11 Ilustração esquemática da ligação metálica.

é explicado em termos do mecanismo de deformação (Seção 7.2), que está implicitamente relacionado às características da ligação metálica. De maneira contrária, à temperatura ambiente os materiais ligados ionicamente são intrinsecamente quebradiços, como conseqüência da natureza eletricamente carregada de seus íons componentes (ver Seção 13.9).

2.7 Ligações Secundárias ou Ligações de Van der Waals

As ligações secundárias, ligações de van der Waals, ou ligações físicas são fracas quando comparadas às ligações primárias ou químicas; as energias de ligação são tipicamente da ordem de apenas 10 kJ/mol (0,1 eV/átomo). Ligações secundárias existem entre virtualmente todos os átomos ou moléculas, mas a sua presença pode ficar obscurecida se qualquer um dos três tipos de ligação primária estiver presente. A ligação secundária fica evidente para os gases inertes, que possuem estruturas eletrônicas estáveis, e ainda entre suas moléculas, em estruturas moleculares que são ligadas covalentemente.

As forças de ligações secundárias surgem de **dipolos** atômicos ou moleculares. Essencialmente, um dipolo elétrico existirá sempre que houver alguma separação entre as frações positiva e negativa de um átomo ou molécula. A ligação resulta da atração coulombiana entre a extremidade positiva de um dipolo e a região negativa de um dipolo adjacente, conforme está indicado na Fig. 2.12. As interações de dipolo ocorrem entre dipolos induzidos, entre dipolos induzidos e moléculas polares (que possuem dipolos permanentes), e entre moléculas polares. A **ligação de hidrogênio**, um tipo especial de ligação secundária, existe entre algumas moléculas que possuem hidrogênio como um de seus constituintes. Esses mecanismos de ligação são agora discutidos de maneira sucinta.

LIGAÇÕES DE DIPOLO INDUZIDO FLUTUANTES

Um dipolo pode ser criado ou induzido em um átomo ou molécula que seja normalmente simétrico; isto é, a distribuição espacial global dos elétrons é simétrica em relação ao núcleo carregado positivamente, conforme mostrado na Fig. 2.13*a*. Todos os átomos experimentam constantes movimentos vibracionais, que podem causar distorções instantâneas e de curta duração nessa simetria elétrica em alguns dos átomos ou moléculas, com a conseqüente criação de pequenos dipolos elétricos, conforme está representado na Fig. 2.13*b*. Um desses dipolos pode, por sua vez, produzir um deslocamento na distribuição eletrônica de uma molécula ou átomo adjacente, o que induz a segunda molécula ou átomo a também se tornar um dipolo, que é, então, fracamente atraído ou ligado ao primeiro; este é um tipo de ligação de van der Waals. Essas forças atrativas podem existir entre grandes números de átomos ou moléculas, cujas forças são temporárias e flutuam ao longo do tempo.

A liquefação e, em alguns casos, a solidificação dos gases inertes e de outras moléculas eletricamente neutras e simétricas, tais como H_2 e Cl_2, são obtidas devido a este tipo de ligação. As temperaturas de fusão e ebulição são extremamente baixas em materiais para os quais a ligação por dipolos induzidos é predominante; dentre todos os tipos de ligação intermoleculares possíveis, estas são as mais fracas. As energias de ligação e temperaturas de fusão para o argônio e o cloro também estão tabuladas na Tabela 2.3.

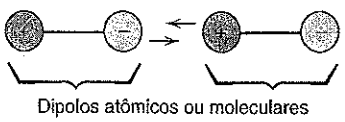


Fig. 2.12 Ilustração esquemática da ligação de van der Waals entre dois dipolos.

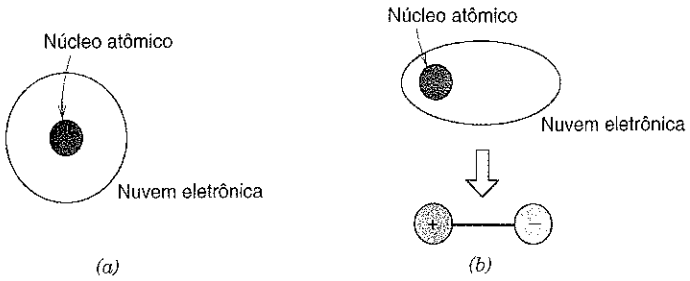


Fig. 2.13 Representações esquemáticas de (*a*) um átomo eletricamente simétrico e (*b*) um dipolo atômico induzido.

LIGAÇÕES ENTRE MOLÉCULAS POLARES E DIPOLOS INDUZIDOS

Momentos dipolo permanentes existem em algumas moléculas em virtude de um arranjo assimétrico de regiões carregadas positivamente e negativamente; tais moléculas são chamadas **moléculas polares**. A Fig. 2.14 apresenta uma representação esquemática de uma molécula de cloreto de hidrogênio; um momento dipolo permanente tem sua origem a partir das cargas líquidas positiva e negativa que estão associadas, respectivamente, às extremidades contendo o hidrogênio e o cloro da molécula de HCl.

As moléculas polares também podem induzir dipolos em moléculas apolares adjacentes, e uma ligação irá se formar como resultado das forças atrativas entre as duas moléculas. Além disso, a magnitude dessa ligação será maior do que aquela que existe para dipolos induzidos flutuantes.

LIGAÇÕES DIPOLO PERMANENTES

As forças de van der Waals também irão existir entre moléculas polares adjacentes. As energias de ligação associadas são significativamente maiores do que aquelas para ligações envolvendo dipolos induzidos.

O tipo mais forte de ligação secundária, a ligação de hidrogênio, é um caso especial de ligação entre moléculas polares. Ela ocorre entre moléculas nas quais o hidrogênio está ligado covalentemente ao flúor (como no HF), ao oxigênio (como na H_2O) e ao nitrogênio (como no NH_3). Para cada ligação H-F, H-O ou H-N, o único elétron do hidrogênio é compartilhado com o outro átomo. Assim, a extremidade da ligação contendo o hidrogênio consiste essencialmente em um próton isolado, carregado positivamente, e que não está neutralizado por qualquer elétron.

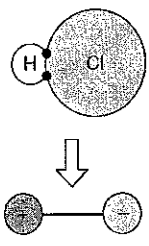


Fig. 2.14 Representação esquemática de uma molécula polar de cloreto de hidrogênio (HCl).

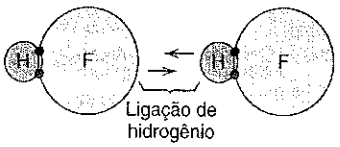


Fig. 2.15 Representação esquemática da ligação de hidrogênio no fluoreto de hidrogênio (HF).

Essa extremidade carregada da molécula, altamente positiva, é capaz de exercer uma grande força de atração sobre a extremidade negativa de uma molécula adjacente, conforme está demonstrado na Fig. 2.15 para o HF. Essencialmente, este próton isolado forma uma ponte entre dois átomos carregados negativamente. A magnitude da ligação de hidrogênio é geralmente maior do que aquela para outros tipos de ligações secundárias, e pode ser tão elevada quanto 51 kJ/mol (0,52 eV/molécula), como está mostrado na Tabela 2.3. As temperaturas de fusão e ebulição para o fluoreto de hidrogênio e para a água são anormalmente elevadas para os seus baixos pesos moleculares, sendo isto uma conseqüência da ligação de hidrogênio.

2.8 Moléculas

Para concluir este capítulo, vamos dedicar alguns momentos discutindo o conceito de **molécula**, analisando-a em termos de materiais sólidos. Uma molécula pode ser definida como um grupo de átomos que estão ligados entre si por meio de fortes ligações primárias. Dentro deste contexto, a totalidade das amostras sólidas unidas por meio de ligações iônicas e metálicas pode ser considerada como sendo uma única molécula. Contudo, esse não é o caso para muitas substâncias nas quais a ligação covalente é predominante; estas incluem moléculas diatômicas elementares (F_2, O_2, H_2 etc.), bem como uma gama de compostos (H_2O, CO_2, HNO_3, C_6H_6, CH_4 etc.). Nos estados líquido condensado e sólido, as ligações entre as moléculas consistem em fracas ligações secundárias. Conseqüentemente, os materiais moleculares possuem relativamente baixas temperaturas de fusão e ebulição. A maioria daqueles que possuem moléculas pequenas, compostas por apenas uns poucos átomos, são gases a temperaturas e pressões ordinárias ou ambiente. Por outro lado, muitos dos polímeros modernos, sendo materiais moleculares compostos por moléculas extremamente grandes, existem como sólidos; algumas das suas propriedades são fortemente dependentes da presença de ligações secundárias de van der Waals e de hidrogênio.

RESUMO

Este capítulo começou com um levantamento dos fundamentos da estrutura atômica, apresentando os modelos de Bohr e mecânico-ondulatório para os elétrons nos átomos. Enquanto o modelo de Bohr assume que os elétrons sejam partículas que orbitam em torno do núcleo em trajetórias distintas, na mecânica ondulatória nós os consideramos como sendo ondas, e tratamos a posição do elétron no átomo em termos de uma distribuição de probabilidades.

Os estados de energia eletrônicos são especificados em termos de números quânticos, que dão origem às camadas e subcamadas eletrônicas. A configuração eletrônica de um átomo corresponde à maneira pela qual essas camadas e subcamadas são preenchidas com elétrons de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. A tabela periódica dos elementos é gerada pelo arranjo dos vários elementos de acordo com a configuração do elétron de valência.

A ligação atômica nos sólidos pode ser considerada em termos de forças e energias de atração e de repulsão. Os três tipos de ligação primária nos sólidos são iônica, covalente e metálica. Para as ligações iônicas, íons carregados eletricamente são formados pela transferência dos elétrons de valência de um tipo de átomo para outro; as forças são de Coulomb. Existe um compartilhamento de elétrons de valência entre átomos adjacentes quando a ligação é covalente. Na ligação metálica, os elétrons de valência formam uma "nuvem de elétrons" que está uniformemente dispersa em torno dos núcleos iônicos do metal, e atua como um tipo de cola para eles.

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

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Configuração eletrônica
Dipolo (elétrico)
Elétron de valência
Eletronegativo
Eletropositivo
Energia de ligação
Estado eletrônico
Estado fundamental
Força de Coulomb
Isótopo
Ligação covalente
Ligação de hidrogênio
Ligação de van der Waals
Ligação iônica
Ligação metálica
Ligação primária
Ligação secundária
Mecânica quântica
Modelo atômico de Bohr
Modelo mecânico-ondulatório
Mol
Molécula
Molécula polar
Número atômico
Número quântico
Peso atômico
Princípio da exclusão de Pauli
Tabela periódica
Unidade de massa atômica (uma)

REFERÊNCIAS

A maioria do material deste capítulo é abordada em livros de química de nível superior. Abaixo estão listados dois destes livros como referência.

Kotz, J. C. and P. Treichel, Jr., *Chemistry and Chemical Reactivity,* 4th edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, 1999.

Masterton, W. L. and C. N. Hurley, *Chemistry, Principles and Reactions,* 3rd edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1996.

Observação: Em cada capítulo, a maioria dos termos listados na seção "Termos e Conceitos Importantes" está definida no Glossário, que é apresentado após o Apêndice E. Os outros são suficientemente importantes para garantir seu tratamento em uma seção inteira do texto, podendo ser consultados através da tabela de conteúdo ou do índice.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

2.1 (a) O que é um isótopo?
(b) Por que os pesos atômicos dos elementos não são números inteiros? Cite dois motivos.

2.2 Diga qual a diferença que existe entre massa atômica e peso atômico.

2.3 (a) Quantos gramas existem em 1 uma de um material?
(b) Mol, no contexto deste livro, é considerado em termos de unidades de grama-mol. Nesta base, quantos átomos existem em uma libra-mol de uma substância?

2.4 (a) Cite dois importantes conceitos quântico-mecânicos associados com o modelo atômico de Bohr.
(b) Cite dois importantes refinamentos adicionais que resultaram do modelo atômico mecânico-ondulatório.

2.5 Em relação aos elétrons e aos estados eletrônicos, o que cada um dos quatro números quânticos especifica?

2.6 Os valores permitidos para os números quânticos dos elétrons são os seguintes:

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$$
$$m_s = \pm 1/2$$

As relações entre n e as designações da camada estão observadas na Tabela 2.1. Em relação às subcamadas,

$l = 0$ corresponde a uma subcamada s
$l = 1$ corresponde a uma subcamada p
$l = 2$ corresponde a uma subcamada d
$l = 3$ corresponde a uma subcamada f

Para a camada K, os quatro números quânticos para cada um dos dois elétrons no orbital $1s$, em ordem de nlm_lm_s, são 100(1/2) e 100(−1/2).

Escreva os quatro números quânticos para todos os elétrons nas camadas L e M, e chame a atenção para quais correspondem às subcamadas s, p e d.

2.7 Forneça as configurações eletrônicas para os seguintes íons: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, Ba^{2+}, Br^{-} e S^{2-}.

2.8 O brometo de césio (CsBr) exibe ligação predominantemente iônica. Os íons Cs^{+} e Br^{-} possuem estruturas eletrônicas que são idênticas a quais gases inertes?

2.9 Em relação à configuração eletrônica, o que todos os elementos no Grupo VIIA da tabela periódica têm em comum?

2.10 Sem consultar a Fig. 2.6 ou a Tabela 2.2, determine se cada uma das configurações eletrônicas dadas abaixo pertence a um gás inerte, a um halogênio, a um metal alcalino, a um metal alcalino-terroso ou a um metal de transição. Justifique as suas escolhas.

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$.
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
(c) $1s^2 2s^2 2p^5$.
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.
(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.
(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2.11 (a) Qual subcamada eletrônica está sendo preenchida nos elementos da série das terras raras na tabela periódica?
(b) Qual subcamada eletrônica está sendo preenchida na série dos actinídeos?

2.12 Calcule a força de atração entre um íon K^+ e um íon O^{2-} cujos centros encontram-se separados por uma distância de 1,5 nm.

2.13 A energia potencial líquida entre dois íons adjacentes, E_L, pode ser representada pela soma das Eq. 2.8 e 2.9, isto é,

$$E_L = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{2.11}$$

Calcule a energia de ligação E_0 em termos dos parâmetros A, B e n usando o seguinte procedimento:
1. Obtenha a derivada de E_L em relação a r, e então iguale a expressão resultante a zero, uma vez que a curva de E_L em função de r apresenta um mínimo em E_0.
2. Resolva esta equação para r em termos de A, B e n, o que fornece r_0, o espaçamento interiônico em condições de equilíbrio.
3. Determine a expressão para E_0 pela substituição de r_0 na Eq. 2.11.

2.14 Para um par iônico $K^+ - Cl^-$, as energias atrativa e repulsiva E_A e E_R, respectivamente, dependem da distância entre os íons r, de acordo com as expressões

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

$$E_R = \frac{5{,}86 \times 10^{-6}}{r^9}$$

Para essas expressões, as energias estão expressas em elétrons volts por par $K^+ - Cl^-$, e r representa a distância entre os íons em nanômetros. A energia líquida E_L é simplesmente a soma das duas expressões acima.

(a) Superponha em um único gráfico E_L, E_R e E_A em função de r, até uma distância de 1,0 nm.
(b) Com base neste gráfico, determine (i) o espaçamento r_0 entre os íons K^+ e Cl^- em condições de equilíbrio, e (ii) a magnitude da energia de ligação E_0 entre os dois íons.
(c) Determine matematicamente os valores de r_0 e E_0 usando as soluções para o Problema 2.13 e compare esses resultados com os resultados gráficos obtidos para a parte b.

2.15 Considere algum par iônico hipotético $X^+ - Y^-$ para o qual os valores do espaçamento interiônico e da energia de ligação em condições de equilíbrio sejam de 0,35 nm e −6,13 eV, respectivamente. Se for de conhecimento que n na Eq. 2.11 possui um valor de 10, usando os resultados para o Problema 2.13 determine explicitamente expressões para as energias atrativa e repulsiva E_a e E_R, respectivamente, das Eq. 2.8 e 2.9.

2.16 A energia potencial líquida E_L entre dois íons adjacentes é algumas vezes representada pela expressão

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

onde r representa a separação interiônica e C, D e ρ são constantes, cujos valores dependem do material específico.

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

1. Obtenha a derivada de E_L em relação a r, e então iguale a expressão resultante a zero.
2. Resolva essa expressão para C em termos de D, ρ e r_0.
3. Determine a expressão para E_0 por substituição de C na Eq. 2.12.

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

2.17 (a) Cite sucintamente as principais diferenças entre as ligações iônica, covalente e metálica.
(b) Diga o que é o princípio da exclusão de Pauli.

2.18 Dê uma explicação para a razão pela qual os materiais ligados covalentemente são, em geral, menos densos do que aqueles ligados por meio de ligação iônica ou metálica.

2.19 Calcule os percentuais de caráter iônico das ligações interatômicas nos seguintes compostos: TiO_2, ZnTe, CsCl, InSb e $MgCl_2$.

2.20 Faça um gráfico da energia de ligação em função da temperatura de fusão para os metais listados na Tabela 2.3. Usando esse gráfico, obtenha uma estimativa aproximada para a energia de ligação do cobre, que possui uma temperatura de fusão de 1084°C.

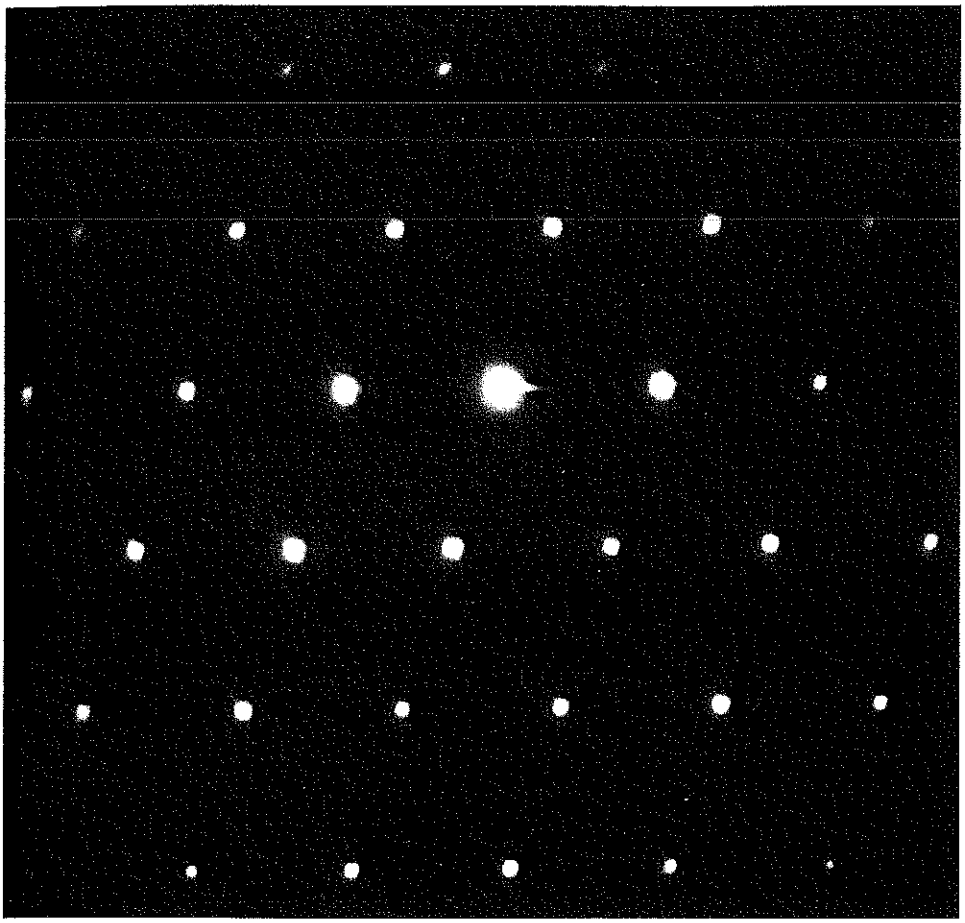
2.21 Usando a Tabela 2.2, determine o número de ligações covalentes que são possíveis para os átomos dos seguintes elementos: germânio, fósforo, selênio e cloro.

2.22 Qual(is) tipo(s) de ligação seria(m) esperada(s) para cada um dos seguintes materiais: latão (uma liga de cobre e zinco), borracha, sulfeto de bário (BaS), xenônio sólido, bronze, náilon e fosfeto de alumínio (AlP)?

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

2.24 Com base na ligação de hidrogênio, explique o comportamento anormal da água quando ela se congela. Isto é, por que existe uma expansão do volume quando ela se solidifica?

Capítulo 3 / A Estrutura de Sólidos Cristalinos



Feixes de elétrons de alta velocidade que são produzidos quando elétrons são acelerados através de elevadas voltagens tornam-se de natureza ondulatória. Seus comprimentos de onda são menores do que os espaçamentos interatômicos, e assim esses feixes podem ser difratados pelos planos atômicos em materiais cristalinos, da mesma maneira que os raios X experimentam difração.

Esta fotografia mostra um padrão de difração produzido por um monocristal de arseneto de gálio usando-se um microscópio eletrônico de transmissão. O ponto mais brilhante próximo ao centro é produzido pelo feixe de elétrons incidente, que é paralelo a uma direção cristalográfica (110). Cada um dos outros pontos brancos resulta de um feixe de elétrons que é difratado por um conjunto específico de planos cristalográficos. (Esta fotografia é cortesia do Dr. Raghaw S. Rai, da Motorola, Inc., Austin, Texas.)

Por que Estudar a *Estrutura de Sólidos Cristalinos*?

As propriedades de alguns materiais estão diretamente relacionadas às suas estruturas cristalinas. Por exemplo, magnésio e berílio puros, sem deformação, tendo uma certa estrutura cristalina, são muito mais quebradiços (isto é, fraturam a menores níveis de deformação) do que metais puros e sem deformação, como o ouro e a prata, que já possuem uma outra estrutura cristalina (ver Seção 7.4).

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

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever a diferença nas estruturas atômicas/moleculares de materiais cristalinos e não-cristalinos.
2. Desenhar células unitárias para as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.
3. Desenvolver relações entre o comprimento da aresta da célula unitária e o raio atômico para as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e cúbica de corpo centrado.
4. Calcular as densidades para metais com estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e cúbica de corpo centrado, dadas as dimensões das suas células unitárias.
5. Dados três índices inteiros de direção, esboçar a direção que corresponde a esses índices em uma célula unitária.
6. Especificar os índices de Miller para um plano que tenha sido traçado no interior de uma célula unitária.
7. Descrever como as estruturas cristalinas cúbica de faces centradas e hexagonal compacta podem ser geradas pelo empilhamento de planos compactos de átomos.
8. Fazer distinção entre monocristais e materiais policristalinos.
9. Definir *isotropia* e *anisotropia* em relação às propriedades dos materiais.

3.1 Introdução

O Cap. 2 tratou principalmente dos vários tipos de ligação atômica, os quais são determinados pela estrutura eletrônica dos átomos individuais. Esta discussão se dedica ao próximo nível da estrutura dos materiais, especificamente a alguns arranjos que podem ser assumidos pelos átomos no estado sólido. Dentro desse contexto, são introduzidos os conceitos de cristalinidade e não-cristalinidade. Para os sólidos cristalinos é apresentada a noção de estrutura cristalina, especificada em termos de uma célula unitária. As três estruturas cristalinas usuais encontradas em metais são então detalhadas, juntamente com o esquema através do qual são expressos as direções e planos cristalográficos. São considerados os materiais monocristalinos, policristalinos e não-cristalinos.

ESTRUTURAS CRISTALINAS

3.2 Conceitos Fundamentais

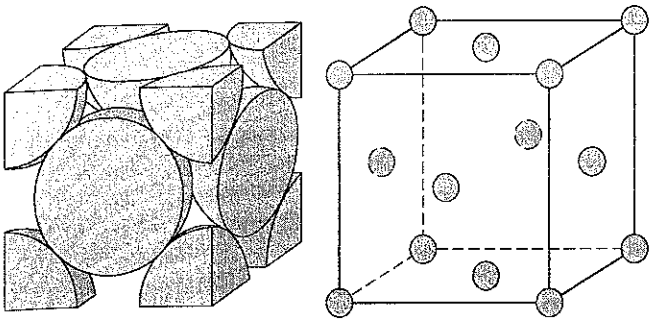
Materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade segundo a qual os átomos ou íons estão arranjados em relação uns aos outros. Um material **cristalino** é aquele no qual os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe ordem de longo alcance, de tal modo que quando ocorre a solidificação os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Para aqueles que não cristalizam, esta ordem atômica de longo alcance está ausente; estes materiais *não-cristalinos* ou *amorfos* são discutidos sucintamente ao final deste capítulo.

Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos dependem da **estrutura cristalina** do material, ou seja, da maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente. Existe um número extremamente grande de estruturas cristalinas diferentes, todas elas com ordenação atômica de longo alcance. Estas variam desde estruturas relativamente simples, como ocorre para os metais, até estruturas excessivamente complexas, como as que são apresentadas por alguns materiais cerâmicos e poliméricos. Esta discussão trata de várias estruturas cristalinas usuais encontradas nos metais. Os Caps. 13 e 15 são dedicados às estruturas cristalinas de materiais cerâmicos e poliméricos, respectivamente.

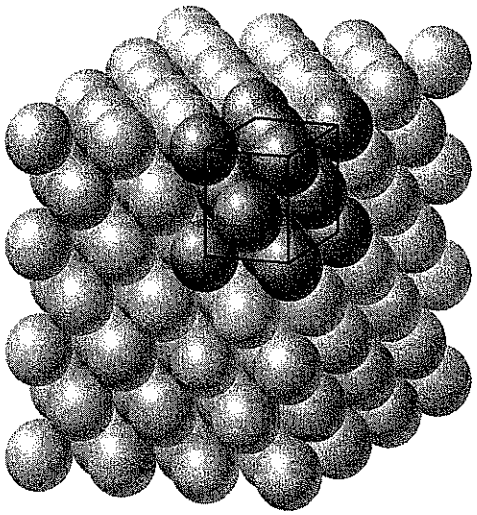
Ao descrever estruturas cristalinas, os átomos (ou íons) são considerados como se fossem esferas sólidas que possuem diâmetros bem definidos. Isso é conhecido como o *modelo da esfera rígida atômica*, no qual as esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos se tocam entre si. Um exemplo do modelo de esferas rígidas para o arranjo atômico encontrado em alguns metais elementares comuns está mostrado na Fig. 3.1*c*. Neste caso em particular, todos os átomos são idênticos. Algumas vezes, o termo **retículo** é utilizado no contexto de estruturas cristalinas; neste sentido, "retículo" significa uma matriz tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos (ou centros das esferas).

3.3 Células Unitárias

A ordenação atômica em sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. Dessa forma, ao descrever estruturas cristalinas, com freqüência torna-se conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades que se repetem, chamadas **células unitárias**. As células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas que possuem três conjuntos de faces paralelas; uma destas está desenhada dentro do agregado de esferas (Fig. 3.1*c*), e que neste caso vem a ter a forma de um cubo. Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas mediante translações proporcionais às distâncias inteiras da célula unitária ao longo de cada uma das suas arestas. Assim sendo, a célula unitária consiste na unidade estrutural básica ou bloco de construção básico da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina em virtude da sua geometria e das posições dos átomos no seu interior. Em geral, a conveniência dita que os vértices do paralelepípedo devem coincidir com os centros dos átomos em forma de esferas rígidas. Além disso, mais de uma única célula unitária pode ser escolhida para uma estrutura cristalina específica; contudo, geralmente usamos a célula unitária que possui o maior grau de simetria geométrica.



(a) (b)



(c)

Fig. 3.1 Para a estrutura cristalina cúbica de faces centradas: (*a*) uma representação da célula unitária através de esferas rígidas, (*b*) uma célula unitária com esferas reduzidas, e (*c*) um agregado de muitos átomos. (A Fig. *c* foi adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

3.4 Estruturas Cristalinas de Metais

A ligação atômica neste grupo de materiais é metálica, de tal modo que sua natureza é não-direcional. Conseqüentemente, não existem restrições em relação ao número e à posição dos átomos vizinhos mais próximos; isto leva a números relativamente grandes de vizinhos mais próximos, bem como a empacotamentos densos dos átomos para a maioria das estruturas cristalinas dos metais. Ainda, no caso dos metais, ao se utilizar o modelo de esferas rígidas para representar a estrutura cristalina, cada esfera representa um núcleo iônico. A Tabela 3.1 apresenta os raios atômicos para diversos metais. Três estruturas cristalinas relativamente simples são encontradas para a maioria dos metais mais comuns, elas são: cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado, e hexagonal compacta.

A ESTRUTURA CRISTALINA CÚBICA DE FACES CENTRADAS

A estrutura cristalina encontrada em muitos metais possui uma célula unitária com geometria cúbica, com os átomos localizados em cada um dos vértices e nos centros de todas as faces do cubo. Esta é adequadamente chamada de estrutura cristalina **cúbica de faces centradas (CFC)**. Alguns dos metais mais familiares que possuem essa estrutura cristalina são o cobre, o alumínio, a prata e o ouro (ver também a Tabela 3.1). A Fig. 3.1*a* mostra um modelo de esferas rígidas para a célula unitária CFC, enquanto na Fig. 3.1*b* os centros dos átomos estão representados por pequenos círculos com o objetivo de proporcionar melhor perspectiva das posições dos átomos. O agregado de átomos na Fig. 3.1*c* representa uma seção de cristal que consiste em muitas células unitárias CFC. Estas esferas ou núcleos iônicos se tocam umas às outras através de uma diagonal da face; o comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R estão relacionados através da expressão

$$a = 2R\sqrt{2} \tag{3.1}$$

Este resultado é obtido como um problema-exemplo.

Para a estrutura cristalina CFC, cada átomo em um vértice é compartilhado por oito células unitárias, enquanto um átomo centrado em uma face pertence a apenas duas. Portanto, um oitavo de cada um dos oito átomos em vértices e metade de cada um dos seis átomos localizados nas faces, ou um total de quatro átomos inteiros, pode ser atribuído a uma dada célula unitária. Isto está mostrado na Fig. 3.1*a*, onde apenas frações das esferas estão representadas dentro dos limites do cubo. A célula compreende o volume do cubo, que é gerado a partir dos centros dos átomos nos vértices, conforme está mostrado na figura.

Tabela 3.1 Raios Atômicos e Estruturas Cristalinas para 16 Metais

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

[a]CFC = cúbico de faces centradas; HC = hexagonal compacto; CCC = cúbico de corpo centrado.
[b]Um nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} m; para converter unidades de nanômetros em angstrons (Å), multiplique o valor em nanômetros por 10.

As posições nos vértices e nas faces são na realidade equivalentes; isto é, uma translação do vértice do cubo de um átomo originalmente em um vértice para um átomo localizado no centro de uma das faces não irá alterar a estrutura da célula.

Duas outras características importantes de uma estrutura cristalina são o **número de coordenação** e o **fator de empacotamento atômico (FEA)**. Para os metais, cada átomo possui o mesmo número de vizinhos mais próximos ou de átomos em contato, o que se constitui no seu número de coordenação. No caso das estruturas cristalinas cúbicas nas faces centradas, o número de coordenação é 12. Isto pode ser confirmado através de um exame da Fig. 3.1*a*; o átomo na face frontal possui quatro átomos vizinhos mais próximos localizados nos vértices ao seu redor, quatro átomos de faces que se encontram em contato pelo lado de trás, e quatro outros átomos de faces equivalentes localizados na próxima célula unitária, à frente, que não é mostrada.

O FEA representa a fração do volume de uma célula unitária que corresponde a esferas sólidas, assumindo o modelo da esfera atômica rígida, ou

$$\text{FEA} = \frac{\text{volume de átomos em uma célula unitária}}{\text{volume total da célula unitária}} \tag{3.2}$$

Para a estrutura CFC, o fator de empacotamento é de 0,74, que consiste no máximo empacotamento possível para um conjunto de esferas onde todas possuem o mesmo diâmetro. O cálculo deste valor de FEA também está incluído como um problema-exemplo. Tipicamente, os metais possuem fatores de empacotamento atômico relativamente elevados, a fim de maximizar a proteção dada pela nuvem de elétrons livres.

A ESTRUTURA CRISTALINA CÚBICA DE CORPO CENTRADO

Outro tipo comum de estrutura cristalina encontrada em metais também possui uma célula unitária cúbica, com átomos localizados em todos os oito vértices e um único átomo localizado no centro do cubo. Esta é conhecida por estrutura cristalina **cúbica de corpo centrado (CCC)**. Um conjunto de esferas demonstrando essa estrutura cristalina está mostrado na Fig. 3.2*c*, enquanto as Fig. 3.2*a* e 3.2*b* são diagramas de células unitárias CCC onde os átomos são representados segundo os modelos de esferas rígidas e esferas reduzidas, respectivamente. Os átomos no centro e nos vértices tocam-se ao longo da diagonal do cubo, e o comprimento da célula unitária a e o raio atômico R estão relacionados através da expressão

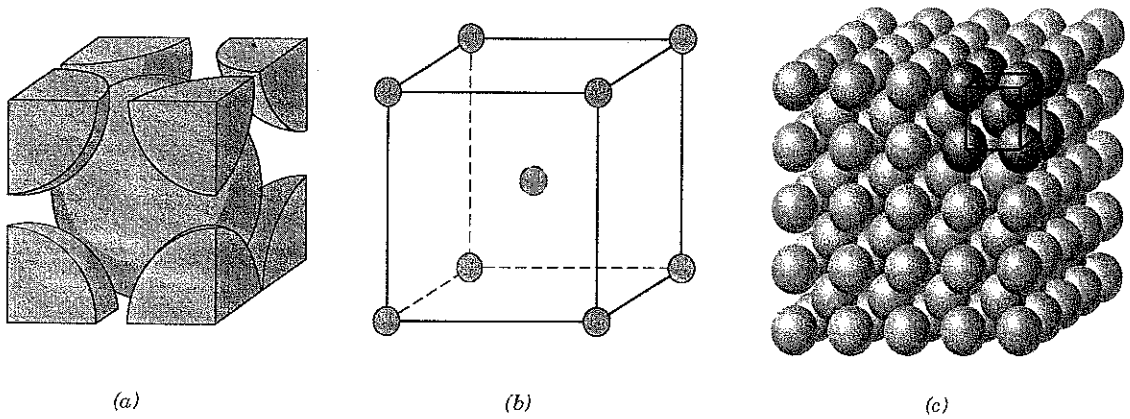
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \tag{3.3}$$

O cromo, o ferro, o tungstênio, bem como diversos outros metais listados na Tabela 3.1, exibem estrutura cristalina do tipo CCC.

Dois átomos estão associados a cada célula unitária CCC: o equivalente a um átomo, distribuído entre os oito vértices, onde cada átomo em um vértice é compartilhado por oito células unitárias, e o único átomo do centro, que está totalmente contido dentro da sua célula. Além disso, as posições atômicas central e no vértice são equivalentes. O número de coordenação para a estrutura cristalina CCC é 8; cada átomo central possui como vizinhos mais próximos os seus oito átomos localizados nos vértices do cubo. Uma vez que o número de coordenação é menor na CCC do que na CFC, o fator de empacotamento atômico na CCC também é menor do que na CFC, sendo de 0,68, contra 0,74 na CFC.

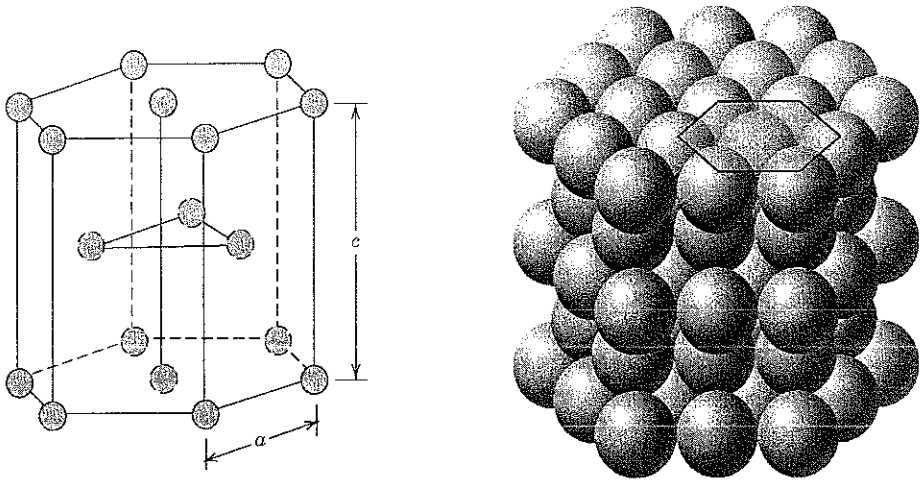
A ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL COMPACTA

Nem todos os metais possuem células unitárias com simetria cúbica. A última estrutura cristalina comumente encontrada nos metais que vamos discutir possui uma célula unitária com o formato hexagonal. A Fig. 3.3*a* mostra uma célula unitária com esferas reduzidas para esta estrutura, que é conhecida como **hexagonal compacta (HC)**; uma construção composta por várias células unitárias HC é apresentada na Fig. 3.3*b*. As faces superior e inferior da célula unitária são compostas por seis átomos que formam hexágonos regulares e que se encontram em torno de um único átomo no centro. Um outro plano que fornece três átomos adicionais para a célula unitária está localizado entre os planos superior e inferior. Os átomos nesse plano intermediário possuem como vizinhos mais próximos os átomos em ambos os planos adjacentes. O equivalente a seis átomos está contido em cada célula unitária; um sexto de cada um dos 12 átomos localizado nos vértices das faces superior e inferior, metade de cada um dos dois átomos centrais localizados nas faces superior e inferior, e todos os três átomos interiores no plano intermediário. Se a e c



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 3.2 Para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, (*a*) uma representação da célula unitária através de esferas rígidas, (*b*) uma célula unitária com esferas reduzidas, e (*c*) um agregado de muitos átomos. (A Fig. (*c*) foi adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)



(a) (b)

Fig. 3.3 Para a estrutura cristalina hexagonal compacta, (*a*) uma célula unitária com esferas reduzidas (*a* e *c* representam os comprimentos das arestas curta e comprida, respectivamente) e (*b*) um agregado de muitos átomos. (A Fig. (*b*) foi adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

representarem, respectivamente, as dimensões menor e maior da célula unitária mostrada na Fig. 3.3*a*, a razão *c*/*a* deve ser de 1,633; contudo, no caso de alguns metais que apresentam a estrutura cristalina HC, essa razão apresenta um desvio em relação ao valor ideal.

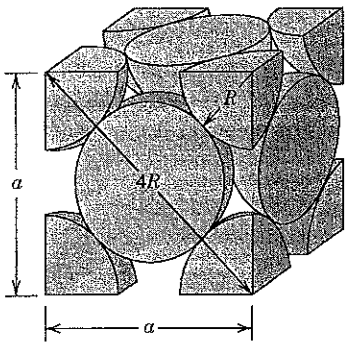
O número de coordenação e o fator de empacotamento atômico para a estrutura cristalina HC são os mesmos que para a estrutura CFC, ou seja: 12 e 0,74, respectivamente. Os metais HC são cádmio, magnésio, titânio e zinco. Alguns destes estão listados na Tabela 3.1.

Problema-Exemplo 3.1

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

Solução

Na célula unitária CFC ilustrada,



os átomos se tocam uns nos outros ao longo de uma diagonal da face, cujo comprimento equivale a 4*R*. Uma vez que a célula unitária é um cubo, seu volume é a^3, onde *a* representa o comprimento da aresta da célula unitária. A partir do triângulo reto na face,

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

ou, resolvendo para *a*,

$$a = 2R\sqrt{2} \tag{3.1}$$

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

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2} \tag{3.4}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 3.2

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

SOLUÇÃO

O FEA é definido como sendo a fração do volume que corresponde às esferas sólidas em uma célula unitária, ou

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

Tanto o volume total das esferas como o volume da célula unitária podem ser calculados em termos do raio atômico R. O volume para uma esfera é de $4/3\pi R^3$, e uma vez que existem quatro átomos por célula unitária CFC, o volume total das esferas na CFC é de

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

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

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

Portanto, o fator de empacotamento atômico é de

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

3.5 CÁLCULOS DA DENSIDADE

Um conhecimento da estrutura cristalina de um sólido metálico permite o cálculo da sua densidade verdadeira ρ, que é obtida através da relação

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \tag{3.5}$$

onde

n = número de átomos associados a cada célula unitária
A = peso atômico
V_C = volume da célula unitária
N_A = número de Avogadro ($6{,}023 \times 10^{23}$ átomos/mol)

PROBLEMA-EXEMPLO 3.3

O cobre possui um raio atômico de 0,128 nm (1,28 Å), uma estrutura cristalina CFC, e um peso atômico de 63,5 g/mol. Calcule a sua densidade e compare a resposta com a sua densidade medida experimentalmente.

SOLUÇÃO

A Eq. 3.5 é empregada na solução deste problema. Uma vez que a estrutura cristalina é CFC, n, o número de átomos por célula unitária, é 4. Além disso, o peso atômico A_{Cu} é dado como sendo de 63,5 g/mol. O volume da célula unitária V_C para a CFC foi determinado no Problema-Exemplo 3.1 como sendo $16R^3\sqrt{2}$, onde o valor de R, o raio atômico, é de 0,128 nm.

A substituição dos vários parâmetros na Eq. 3.5 fornece

$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_C N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3\sqrt{2})N_A}$$

$$= \frac{(4 \text{ átomos / célula unitária})(63{,}5 \text{ g / mol})}{[16\sqrt{2}(1{,}28\times10^{-8} \text{ cm})^3/\text{célula unitária}](6{,}023\times10^{23} \text{ átomos / mol})}$$

$$= 8{,}89 \text{ g/cm}^3$$

O valor encontrado na literatura para a densidade do cobre é de 8,94 g/cm^3, que está em boa concordância com o resultado anterior.

3.6 POLIMORFISMO E ALOTROPIA

Alguns metais, bem como alguns não-metais, podem ter mais do que uma estrutura cristalina, um fenômeno conhecido por **polimorfismo**. Quando encontrado em sólidos elementares, esta condição é freqüentemente conhecida por **alotropia**. A estrutura cristalina que prevalece depende tanto da temperatura como da pressão externa. Um exemplo familiar é encontrado no carbono: a grafita é o polimorfo estável nas condições ambientes, enquanto o diamante é formado a pressões extremamente elevadas. Ainda, o ferro puro possui uma estrutura cristalina CCC à temperatura ambiente, que se altera para uma estrutura CFC à temperatura de 912°C (1674°F). Na maioria das vezes, uma mudança da densidade e de outras propriedades físicas acompanha uma transformação polimórfica.

3.7 Sistemas Cristalinos

Uma vez que existem muitas estruturas cristalinas diferentes possíveis, algumas vezes é conveniente dividi-las em grupos, de acordo com as configurações das células unitárias e/ou arranjos atômicos. Um desses esquemas está baseado na geometria da célula unitária, isto é, no formato do paralelepípedo apropriado para a célula unitária, independente das posições atômicas na célula. Nesse contexto, um sistema de coordenadas x, y, z é estabelecido com a sua origem localizada em um dos vértices da célula unitária. Cada um dos eixos x, y e z coincide com um dos três vértices do paralelepípedo que se estende a partir deste vértice, conforme está ilustrado na Fig. 3.4. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a, b e c, e os três ângulos entre os eixos, α, β, e γ. Estes estão indicados na Fig. 3.4 e são algumas vezes chamados de **parâmetros de rede** de uma estrutura cristalina.

Com base neste princípio, são encontrados cristais que possuem sete possíveis combinações diferentes de a, b e c, e α, β e γ, cada um dos quais representa um **sistema cristalino** distinto. Estes sete sistemas cristalinos são os sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclínico e triclínico. As relações para os parâmetros de rede e as configurações das células unitárias para cada um estão representadas na Tabela 3.2. O sistema cúbico, para o qual $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, possui o maior grau de simetria. A menor simetria é apresentada pelo sistema triclínico, uma vez que $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

A partir da discussão a respeito das estruturas cristalinas de metais, deve estar claro que as estruturas CFC e CCC pertencem ao sistema cristalino cúbico, enquanto a HC se enquadra na categoria de sistema cristalino hexagonal. A célula unitária hexagonal convencional realmente consiste em três paralelepípedos que estão localizados conforme está mostrado na Tabela 3.2.

É importante observar que muitos dos princípios e conceitos abordados em discussões anteriores neste capítulo também se aplicam aos sistemas cristalinos cerâmicos e poliméricos (Caps. 13 e 15). Por exemplo, as estruturas cristalinas são mais freqüentemente descritas em termos de células unitárias, normalmente mais complexas do que aquelas para os sistemas CFC, CCC e HC. Adicionalmente, para estes outros sistemas estamos freqüentemente interessados em determinar os fatores de empacotamento atômico e as densidades, usando formas modificadas das Eqs. 3.2 e 3.5. Além disso, de acordo com a geometria da célula unitária, as estruturas cristalinas destes outros tipos de materiais também estão agrupadas dentro dos sete sistemas cristalinos.

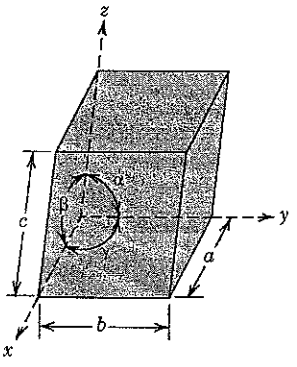


Fig. 3.4 Uma célula unitária com os eixos coordenados x, y e z, mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos interaxiais (α, β e γ).

DIREÇÕES E PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

Ao se tratar com materiais cristalinos, com freqüência se torna necessário especificar algum plano cristalográfico de átomos específico ou uma direção cristalográfica. Foram estabelecidas convenções de identificação onde três números inteiros ou índices são utilizados para designar as direções e os planos. A base para determinação dos valores dos índices é a célula unitária, com um sistema de coordenadas que consiste em três eixos (x, y e z), cuja origem está localizada em um dos vértices e cujas direções coincidem com as arestas da célula unitária, conforme mostrado na Fig. 3.4. Para alguns sistemas cristalinos, quais sejam, hexagonal, romboédrico, monoclínico e triclínico, os três eixos *não* são mutuamente perpendiculares, como ocorre no sistema familiar de coordenadas cartesianas.

3.8 Direções Cristalográficas

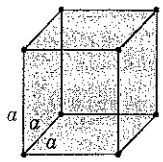
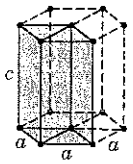
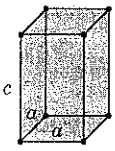
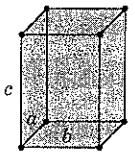
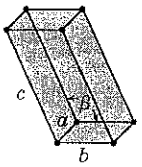
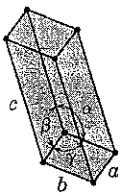
Uma direção cristalográfica é definida como uma linha entre dois pontos, ou um vetor. As seguintes etapas são utilizadas na determinação dos três índices direcionais:

1. Um vetor com o comprimento conveniente é posicionado de tal modo que ele passa através da origem do sistema de coordenadas. Qualquer vetor pode ser movido através do retículo cristalino sem sofrer alterações, desde que seu paralelismo seja mantido.
2. O comprimento da projeção do vetor sobre cada um dos três eixos é determinado; *estes são medidos em termos das dimensões da célula unitária, a, b e c.*
3. Estes três números são multiplicados ou divididos por um fator comum, a fim de reduzi-los aos menores valores inteiros.
4. Os três índices, não separados por vírgulas, são colocados entre colchetes: [*uvw*]. Os inteiros u, v, e w correspondem às projeções reduzidas ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente.

Para cada um dos três eixos, irão existir tanto coordenadas positivas como negativas. Além disso, também são possíveis índices negativos, representados mediante a colocação de uma barra sobre o índice apropriado. Por exemplo, a direção $[1\bar{1}1]$ teria uma componente na direção $-y$. Além disso, a mudança dos sinais de todos os índices produz uma direção antiparalela; isto é, $[\bar{1}1\bar{1}]$ é diretamente oposta a $[1\bar{1}1]$. Se mais de uma direção ou plano tiver que ser especificado para uma estrutura cristalina particular, torna-se imperativo para a manutenção da consistência que uma convenção positiva-negativa, uma vez estabelecida, não seja mudada.

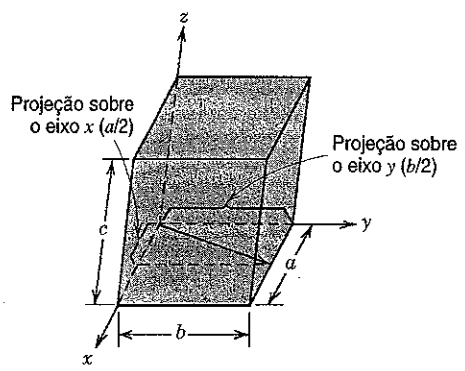
As direções [100], [110] e [111] são direções usuais; elas estão representadas na célula unitária mostrada na Fig. 3.5.

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

Sistema Cristalino	*Relações Axiais*	*Ângulos Interaxiais*	*Geometria da Célula Unitária*
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

PROBLEMA-EXEMPLO 3.4

Determine os índices para a direção mostrada na figura abaixo.



SOLUÇÃO

O vetor, conforme representado, passa através da origem do sistema de coordenadas, portanto não é necessária qualquer translação. As projeções deste vetor sobre os eixos x, y e z são, respectivamente, $a/2$, b e $0c$, que se tornam 1/2, 1 e 0, em termos dos parâmetros da célula unitária (isto é, quando a, b e c são descartados). A redução destes números ao menor conjunto de números inteiros possível é acompanhada pela multiplicação de cada um deles pelo fator 2. Isto produz os números inteiros 1, 2 e 0, que são então colocados entre colchetes na forma de [120].

Este procedimento pode ser resumido da seguinte forma:

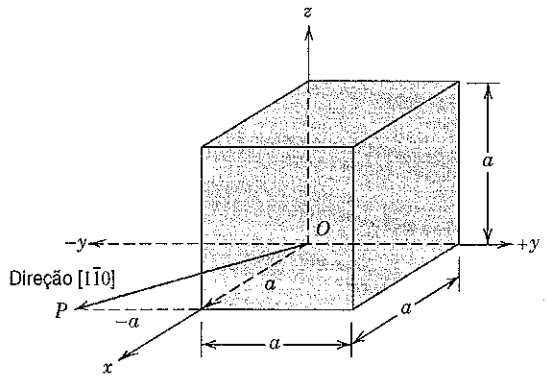
	x	y	z
Projeções	$a/2$	b	$0c$
Projeções (em termos de a, b e c)	1/2	1	0
Redução	1	2	0
Colocação entre colchetes		[120]	

PROBLEMA-EXEMPLO 3.5

Esboce uma direção $[1\bar{1}0]$ dentro de uma célula unitária cúbica.

SOLUÇÃO

Em primeiro lugar, construa uma célula unitária e um sistema de eixos coordenados apropriados. Na figura a seguir, a célula unitária é cúbica, e a origem do sistema de coordenadas, o ponto O, está localizada em um dos vértices do cubo.



Este problema é resolvido invertendo-se o procedimento adotado para o exemplo anterior. Para esta direção $[1\bar{1}0]$, as projeções ao longo dos eixos x, y e z são a, $-a$ e $0a$, respectivamente. Essa direção é definida por um vetor que vai desde a origem até o ponto P, que é posicionado movendo-se primeiramente a unidades ao longo do eixo x, e a partir desta posição, paralelamente ao eixo y, $-a$ unidades, conforme está indicado na figura. Este vetor não possui uma componente paralela ao eixo z, uma vez que a projeção sobre o eixo z é igual a zero.

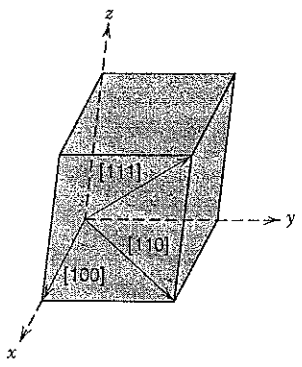


Fig. 3.5 As direções [100], [110] e [111] dentro de uma célula unitária.

Para algumas estruturas cristalinas, várias direções não-paralelas com índices diferentes são, na realidade, equivalentes; isto significa que o espaçamento entre os átomos ao longo de cada direção é o mesmo. Por exemplo, em cristais cúbicos, todas as direções representadas pelos seguintes índices são equivalentes: [100], $[\bar{1}00]$, [010], $[0\bar{1}0]$, [001] e $[00\bar{1}]$. Por conveniência, as direções equivalentes são agrupadas em uma *família*, que é representada entre colchetes angulados, assim: $\langle 100 \rangle$. Ademais, direções em cristais cúbicos que possuam os mesmos índices, independente da ordem ou do sinal, como por exemplo [123] e $[\bar{2}1\bar{3}]$, são equivalentes. Contudo, isto não é, em geral, verdadeiro para outros sistemas cristalinos. Por exemplo, para cristais com simetria tetragonal, as direções [100] e [010] são equivalentes, enquanto as direções [100] e [001] não são.

CRISTAIS HEXAGONAIS

Há um problema em relação aos cristais que possuem simetria hexagonal, e este é o fato de que algumas direções cristalográficas equivalentes não irão possuir o mesmo conjunto de índices. Isto é resolvido utilizando-se um sistema com quatro eixos, ou sistema coordenado de *Miller-Bravais*, conforme está mostrado na Fig. 3.6. Os três eixos a_1, a_2 e a_3 estão todos contidos dentro de um único plano (chamado de plano da base), e a 120° em relação um ao outro. O eixo z é perpendicular a este plano da base. Os índices direcionais, que são obtidos conforme descrito acima, serão representados por quatro índices, no formato $[uvtw]$; por convenção, os três primeiros índices dizem respeito a projeções ao longo dos respectivos eixos a_1, a_2 e a_3 no plano da base.

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

$$[u'v'w'] \longrightarrow [uvtw]$$

é feita mediante o uso das seguintes fórmulas:

$$u = \frac{n}{3}(2u' - v') \tag{3.6a}$$

$$v = \frac{n}{3}(2v' - u') \tag{3.6b}$$

$$t = -(u + v) \tag{3.6c}$$

$$w = nw' \tag{3.6d}$$

onde os índices marcados com a "linha" estão associados ao sistema com três índices, e os índices sem a "linha" estão associados ao novo sistema com os quatro índices de Miller-Bravais; n é um fator que pode ser necessário para reduzir u, v, t e w aos menores números inteiros. Por exemplo, usando esta conversão, a direção [010] se torna $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Várias direções diferentes estão indicadas na célula unitária hexagonal (Fig. 3.7*a*).

3.9 Planos Cristalográficos

As orientações dos planos para uma estrutura cristalina são representadas de uma maneira semelhante. Novamente, a célula unitária é a base, com o sistema de coordenadas com três eixos conforme está representado na Fig. 3.4. Em todos os sistemas cristalinos, à exceção do sistema cristalino hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por três **índices de Miller** conforme (hkl). Quaisquer dois planos que sejam paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos. O procedimento empregado na determinação dos valores dos índices h, k e l é o seguinte:

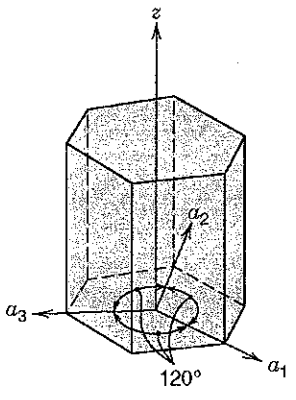


Fig. 3.6 Sistema de eixos coordenados para uma célula unitária hexagonal (esquema de Miller-Bravais).

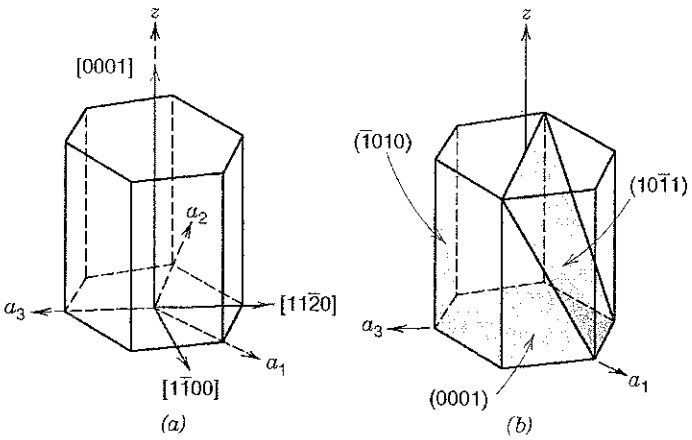


Fig. 3.7 Para o sistema cristalino hexagonal, (*a*) as direções [0001], [1$\bar{1}$00] e [11$\bar{2}$0] e (*b*) os planos (0001), (10$\bar{1}$1) e ($\bar{1}$010).

1. Se o plano passa através da origem que foi selecionada, ou um outro plano paralelo deve ser construído no interior da célula unitária mediante uma translação apropriada, ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice de uma outra célula unitária.
2. Neste ponto, o plano cristalográfico ou intercepta ou é paralelo a cada um dos três eixos; o comprimento da interseção planar para cada eixo é determinado em termos dos parâmetros de rede a, b, e c.
3. Os valores inversos desses números são calculados e tomados. Um plano que é paralelo a um eixo pode ser considerado como tendo uma interseção no infinito e, portanto, um índice igual a zero.
4. Se necessário, estes três números são modificados para o conjunto de menores números inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum.[1]
5. Finalmente, os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados entre parênteses, assim: (hkl).

Uma interseção no lado negativo da origem é indicada por uma barra ou por um sinal de menos posicionado sobre o índice apropriado. Além disso, a inversão das direções de todos os índices especifica um outro plano que é paralelo, pelo lado oposto e equidistante, à origem. Vários planos com índices baixos estão representados na Fig. 3.8.

Uma característica interessante e peculiar dos cristais cúbicos é o fato de que os planos e direções que possuem os mesmos índices são perpendiculares uns aos outros; contudo, no caso dos outros sistemas cristalinos, não existem relações geométricas simples relacionando os planos e as direções que possuem os mesmos índices.

[1]Eventualmente, a redução do índice não é executada (por exemplo, para os estudos da difração de raios X, que são descritos na Seção 3.15); por exemplo, o plano (002) não é reduzido para (001). Adicionalmente, para os materiais cerâmicos, o arranjo iônico para um plano com índices reduzidos pode ser diferente daquele para um plano que não tenha os seus índices reduzidos.

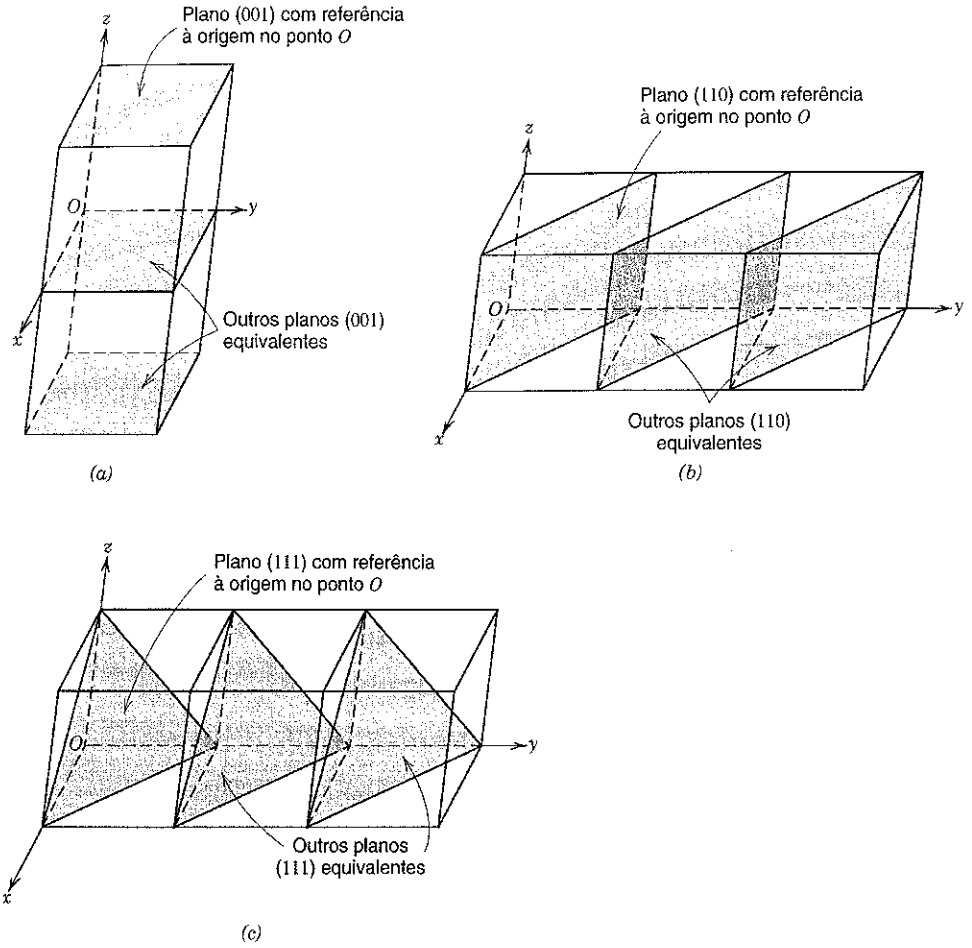
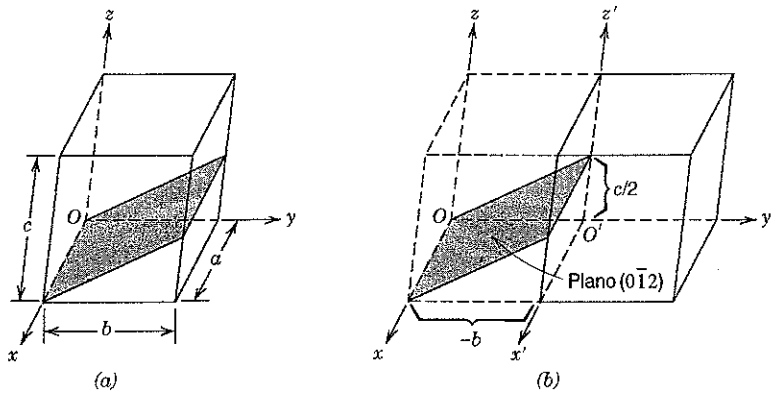


Fig. 3.8 Representações de uma série de planos cristalográficos cada um equivalente a (*a*) (001), (*b*) (110), e (*c*) (111).

PROBLEMA-EXEMPLO 3.6

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



SOLUÇÃO

Uma vez que o plano passa através da origem que foi selecionada, *O*, uma nova origem deve ser escolhida, localizada no vértice de uma célula unitária adjacente, sendo esta nova origem chamada de *O'*, mostrada na figura (*b*). Este plano é paralelo ao eixo *x*, e a interseção pode ser considerada como sendo ∞ *a*. As interseções com os eixos *y* e *z*, em relação à nova origem *O'*, são $-b$ e *c*/2, respectivamente. Dessa forma, em termos dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, estas interseções são, respectivamente, ∞, -1 e 1/2. Os inversos desses números são 0, -1 e 2; e uma vez que todos são números inteiros, nenhuma redução adicional se torna necessária. Finalmente, colocando entre parênteses, obtêm-se $(0\bar{1}2)$.

Essas etapas estão resumidas na tabela abaixo:

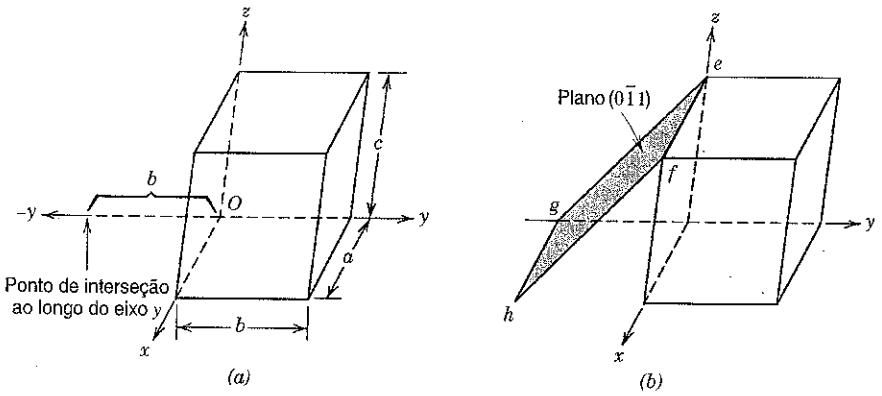
	x	y	z
Interseções	∞a	$-b$	$c/2$
Interseções (em termos de parâmetros de rede)	∞	-1	$\frac{1}{2}$
Inversos	0	-1	2
Reduções (não são necessárias)			
Colocação entre parênteses		$(0\bar{1}2)$	

PROBLEMA-EXEMPLO 3.7

Construa um plano localizado no interior de uma célula unitária cúbica.

SOLUÇÃO

Para resolver este problema, execute o procedimento utilizado no exemplo anterior, porém na ordem inversa. Para começar, os índices são removidos dos parênteses, e os seus valores inversos são calculados, o que fornece ∞, -1 e 1. Isto significa que o plano em questão é paralelo ao eixo x ao mesmo tempo que intercepta o eixos y e z em $-b$ e c, respectivamente, conforme indicado na figura (*a*) a seguir. Este plano foi desenhado na figura (*b*). Um plano é indicado por linhas que representam suas interseções com os planos que constituem as faces da célula unitária ou suas extensões. Por exemplo, nesta figura, a linha *ef* representa a interseção entre o plano $(0\bar{1}1)$ e a face superior da célula unitária; ainda, a linha *gh* representa a interseção entre este mesmo plano $(0\bar{1}1)$ e o plano da extensão da face inferior da célula unitária. De maneira semelhante, as linhas *eg* e *fh* representam as interseções entre o plano $(0\bar{1}1)$ e as faces posterior e anterior da célula, respectivamente.



ARRANJOS ATÔMICOS

O arranjo atômico para um plano cristalográfico, que com freqüência é de interesse, depende da estrutura cristalina. Os planos atômicos (110) para as estruturas cristalinas CFC e CCC estão representados nas Figs. 3.9 e 3.10; as células unitárias representadas por esferas reduzidas também estão incluídas. Observe que o empacotamento atômico é diferente para cada caso. Os círculos representam átomos que estão localizados nos planos cristalográficos, da forma como estes seriam obtidos a partir de uma fatia tomada através dos centros das esferas rígidas em tamanho total.

Uma "família" de planos contém todos aqueles planos que são cristalograficamente equivalentes — ou seja, que possuem o mesmo empacotamento atômico; e uma família é designada por índices que são colocados entre chaves —, como $\{100\}$. Por exemplo, em cristais cúbicos, os planos (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ pertencem todos à família $\{111\}$. Por outro lado, em estruturas cristalinas tetragonais, a família $\{100\}$ conteria somente os planos (100), $(\bar{1}00)$, (010) e $(0\bar{1}0)$, uma vez que os planos (001) e $(00\bar{1})$ não são cristalograficamente equivalentes. Também, somente no sistema cúbico os planos que possuem os mesmos índices, independente da ordem em que aparecem e do sinal, são equivalentes. Por exemplo, tanto $(\bar{1}23)$ como $(3\bar{1}2)$ pertencem à família $\{123\}$.

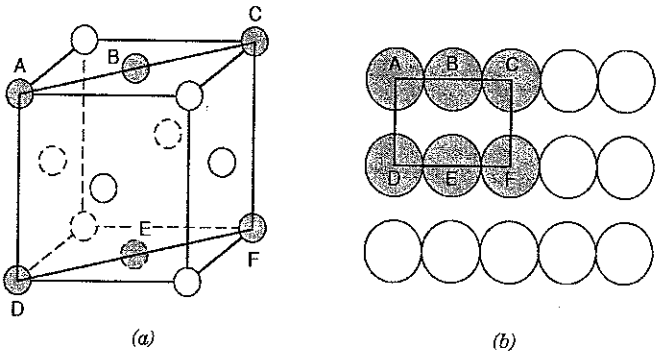


Fig. 3.9 (*a*) Célula unitária CFC com esferas reduzidas mostrando o plano (110). (*b*) Empacotamento atômico de um plano (110) em um cristal CFC. As posições que correspondem aos átomos em (*a*) estão indicadas.

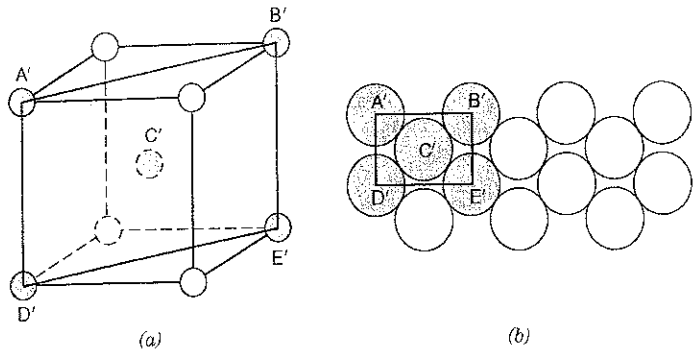


Fig. 3.10 (*a*) Célula unitária CCC com esferas reduzidas mostrando o plano (110). (*b*) Empacotamento atômico de um plano (110) em um cristal CCC. As posições que correspondem aos átomos em (*a*) estão indicadas.

CRISTAIS HEXAGONAIS

Para cristais que possuem uma simetria hexagonal, é desejável que os planos equivalentes possuam os mesmos índices. Como ocorre com as direções, isso é obtido mediante a utilização do sistema de Miller-Bravais mostrado na Fig. 3.6. Essa convenção leva ao sistema de quatro índices (*hkil*), que é favorecido na maioria dos casos, uma vez que ele identifica de maneira mais clara a orientação de um plano em um cristal hexagonal. Existe alguma redundância no fato de o índice i ser determinado pela soma dos índices h e k, através da relação

$$i = -(h + k) \tag{3.7}$$

Nos demais aspectos, os três índices h, k e l são idênticos para ambos os sistemas de indexação. A Fig. 3.7*b* apresenta vários dos planos usualmente encontrados em cristais que possuem simetria hexagonal.

3.10 Densidades Atômicas Linear e Planar

As duas seções anteriores discutiram a equivalência de direções e planos cristalográficos não-paralelos. A equivalência direcional está relacionada à *densidade atômica linear*, no sentido de que direções equivalentes possuem densidades lineares idênticas. O vetor direção está posicionado de forma a passar através dos centros dos átomos, e a fração do comprimento da linha que é interceptada por estes átomos é igual à densidade linear.

De maneira correspondente, os planos cristalográficos que são equivalentes possuem a mesma *densidade atômica planar*. O plano de interesse está posicionado de modo tal que ele passa através dos centros dos átomos. E a densidade planar é simplesmente a fração da área cristalográfica planar total que está ocupada pelos átomos (representados como círculos). Deve-se observar que os conceitos das densidades linear e planar são os análogos unidimensional e bidimensional do fator de empacotamento atômico; suas determinações estão ilustradas nos dois problemas-exemplo apresentados a seguir.

Problema-Exemplo 3.8

Calcule a densidade linear para a direção [100] em uma estrutura cristalina CCC.

Solução

Uma célula unitária CCC (representada com esferas reduzidas) e a direção [100] nesta célula estão mostradas na Fig. 3.11*a*. O empacotamento linear nesta direção está representado na Fig. 3.11*b*. Como uma base para o nosso cálculo, vamos utilizar o comprimento linear dentro da célula unitária, L_l, que neste caso é o parâmetro de rede a, que representa a distância entre os centros dos átomos M e N. Em termos do raio atômico R,

$$L_l = a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ver Eq. 3.3)}$$

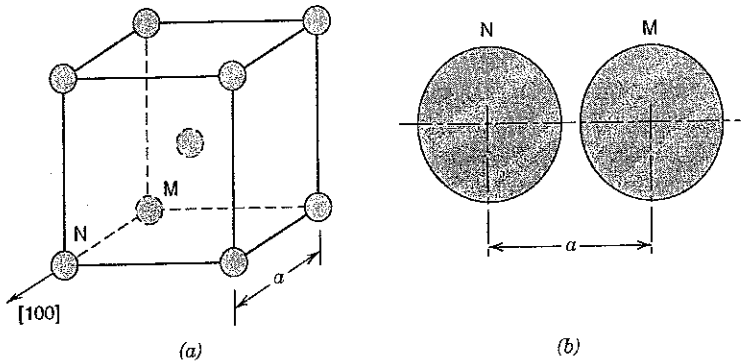


Fig. 3.11 (*a*) Célula unitária CCC com esferas reduzidas com a indicação da direção [100]. (*b*) Espaçamento atômico na direção [100] para a estrutura cristalina CCC — entre os átomos M e N em (*a*).

Agora, o comprimento linear total que intercepta os círculos (átomos M e N), L_c, é igual a $2R$. E a densidade linear DL é justamente a seguinte razão:

$$\text{DL} = \frac{L_c}{L_l} = \frac{2R}{4R/\sqrt{3}} = 0{,}866$$

PROBLEMA-EXEMPLO 3.9

Calcule a densidade planar para o plano (110) em uma estrutura cristalina CFC.

SOLUÇÃO

O empacotamento atômico deste plano está representado na Fig. 3.9*b*. Considere aquela fração deste plano que intercepta uma célula unitária (Fig. 3.9*b*), e em seguida calcule tanto esta área planar como a área total dos círculos, em termos do raio atômico R. A densidade planar, então, é justamente a razão entre essas duas áreas.

A área planar da célula unitária, A_p, é simplesmente aquela do retângulo circunscrito pelos centros dos átomos A, C, D e F (Fig. 3.9*b*). O comprimento $(\overline{AC})$ e a largura $(\overline{AD})$ do retângulo são, respectivamente,

$$\overline{AC} = 4R$$
$$\overline{AD} = 2R\sqrt{2} \qquad \text{(ver Eq. 3.1)}$$

Portanto,

$$A_p = (\overline{AC})(\overline{AD})$$
$$= (4R)(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$$

Agora, para a área total dos círculos, um quarto de cada um dos átomos A, C, D e F e metade dos átomos B e E residem no interior deste retângulo, o que fornece uma área total equivalente àquela de 2 círculos. Dessa forma, a área total de círculos, A_c, é simplesmente

$$A_c = (2)\pi R^2$$

Finalmente, a densidade planar DP é justamente

$$\text{DP} = \frac{A_c}{A_p} = \frac{2\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0{,}555$$

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

3.11 ESTRUTURAS CRISTALINAS COMPACTAS

Pode ser lembrado da discussão sobre as estruturas cristalinas metálicas que tanto a estrutura cúbica de faces centradas como a estrutura hexagonal compacta possuem fatores de empacotamento atômico iguais a 0,74, que consiste na forma de empacotamento mais eficiente que é possível de ser obtida com esferas ou átomos do mesmo tamanho. Além das representações das células unitárias, essas duas estruturas cristalinas podem ser descritas em termos de planos compactos de átomos (isto é, planos que possuem uma densidade máxima de empacotamento dos átomos ou esferas). Uma fração de um desses planos está ilustrada na Fig. 3.12*a*. Ambas as estruturas cristalinas podem ser geradas pelo empilhamento desses planos compactos, uns sobre os outros; a diferença entre as duas estruturas reside na seqüência do empilhamento.

Vamos chamar de A os centros de todos os átomos em um plano compacto. Associado a este plano estão dois conjuntos de depressões triangulares equivalentes, formadas por três átomos adjacentes, no interior dos quais o próximo plano compacto de

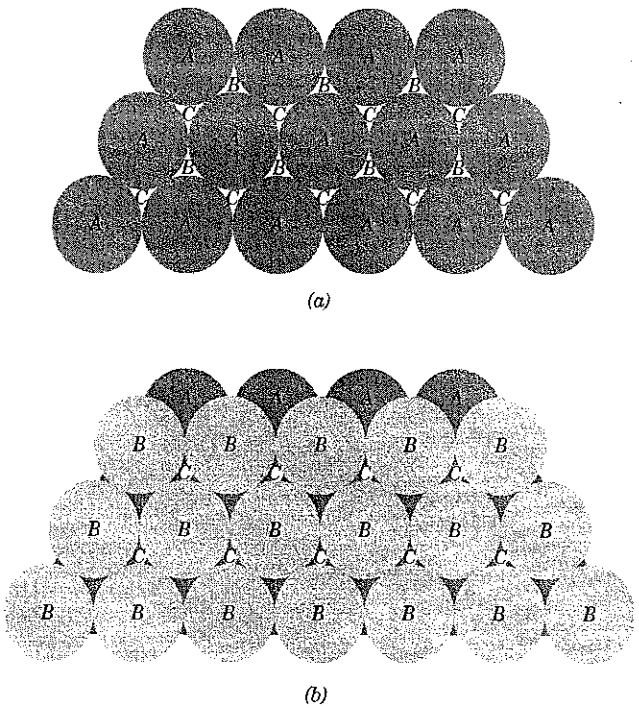


Fig. 3.12 (*a*) Uma fração de um plano compacto de átomos; as posições *A*, *B* e *C* estão indicadas. (*b*) A seqüência de empilhamento *AB* para planos atômicos compactos. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 50. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

átomos pode se localizar. Aquelas depressões que possuem o vértice do triângulo apontado para cima são designadas arbitrariamente como posições *B*, enquanto as demais depressões são aquelas para as quais o vértice do triângulo aponta para baixo, marcadas com um *C* na Fig. 3.12*a*.

Um segundo plano compacto pode ser posicionado com os centros de seus átomos tanto sobre os sítios marcados com *B* como sobre os sítios marcados com *C*; até este ponto ambos são equivalentes. Suponha que as posições *B* sejam escolhidas arbitrariamente; a seqüência de empilhamento é chamada então de *AB*, e está ilustrada na Fig. 3.12*b*. A verdadeira distinção entre as estruturas CFC e HC reside no local onde a terceira camada compacta está posicionada. Na estrutura cristalina HC, os centros dessa camada estão alinhados diretamente sobre as posições *A* originais. Essa seqüência de empacotamento, *ABABAB*..., se repete uma camada após a outra. Obviamente, o arranjo *ACACAC*... seria equivalente. Esses planos compactos para a estrutura HC são planos do tipo (0001), e a correspondência entre isso e a representação da célula unitária está mostrada na Fig. 3.13.

Para a estrutura cristalina cúbica de faces centradas, os centros do terceiro plano estão situados sobre os sítios *C* do primeiro plano (Fig. 3.14*a*). Isso fornece uma seqüência de empilhamento do tipo *ABCABCABC*...; isto é, o alinhamento atômico se repete a cada terceiro plano. É mais difícil correlacionar o empilhamento de planos compactos à célula unitária CFC. Contudo, esta relação está demonstrada na Fig. 3.14*b*; estes planos são do tipo (111). A importância desses planos compactos CFC e HC se tornará evidente no Cap. 7.

Os conceitos detalhados nas quatro seções anteriores também estão relacionados a materiais cristalinos cerâmicos e poliméricos, que são discutidos nos Caps. 13 e 15. Isto é o mesmo que dizer que podemos especificar planos e direções cristalográficos em termos de índices direcionais e de Miller; além disso, eventualmente torna-se importante determinar os arranjos atômico e iônico de planos cristalográficos específicos. Ainda, as estruturas cristalinas de uma variedade de materiais cerâmicos podem ser geradas pelo empilhamento de planos compactos de íons (Seção 13.2).

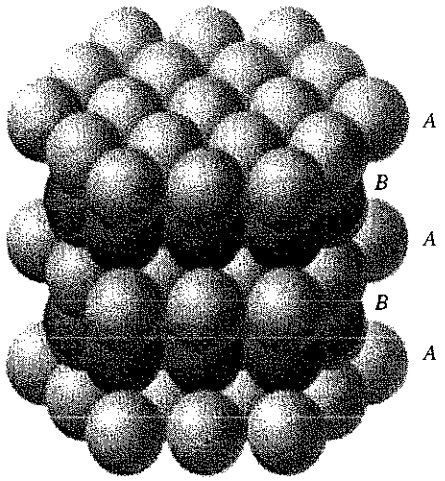


Fig. 3.13 Seqüência de empilhamento de planos compactos para a estrutura hexagonal compacta. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO-CRISTALINOS

3.12 Monocristais

Para um sólido cristalino, quando o arranjo periódico e repetido de átomos é perfeito ou se estende ao longo da totalidade da amostra, sem interrupção, o resultado é um **monocristal**. Todas as células unitárias se ligam da mesma maneira e possuem a mesma orientação. Os monocristais existem na natureza, mas também podem ser produzidos artificialmente. Usualmente, eles

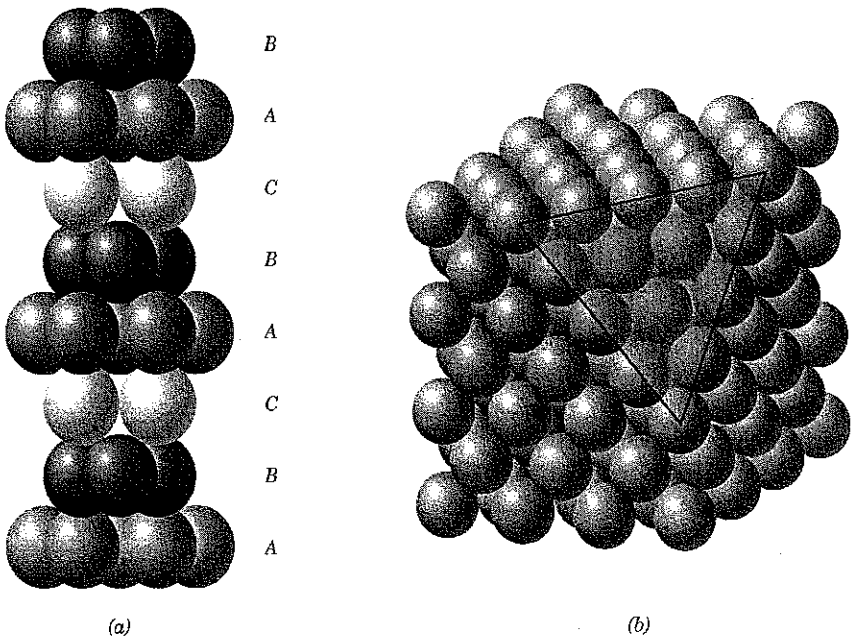


Fig. 3.14 (*a*) Seqüência de empilhamento de planos compactos para a estrutura cúbica de faces centradas. (*b*) Um vértice foi removido para mostrar a relação entre o empilhamento de planos atômicos compactos e a estrutura cristalina CFC; o triângulo em destaque delineia um plano (111). (A Fig. (*b*) foi adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

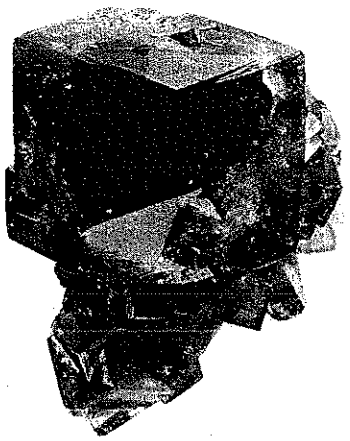


Fig. 3.15 Fotografia mostrando vários monocristais de fluorita, CaF_2. (Fotografia número 38181P do Instituto Smithsoniano.)

são de crescimento difícil, pois o seu ambiente deve ser cuidadosamente controlado.

Quando se deixa crescerem as extremidades de um monocristal, sem qualquer restrição externa, o cristal irá assumir uma forma geométrica regular, possuindo faces planas, como acontece com algumas pedras preciosas; a forma é um indicativo da estrutura do cristal. A Fig. 3.15 mostra uma fotografia de vários monocristais. Nos últimos anos, os monocristais se tornaram extremamente importantes em muitas de nossas tecnologias modernas, em particular em microcircuitos eletrônicos, que empregam monocristais de silício e outros semicondutores.

3.13 Materiais Policristalinos

A maioria dos sólidos cristalinos é composta por uma coleção de muitos cristais pequenos ou **grãos**; tais materiais são chamados **policristalinos**. Vários estágios na solidificação de uma amostra policristalina estão representados esquematicamente na Fig. 3.16. Inicialmente, pequenos cristais ou núcleos se formam em várias posições. Estes possuem orientações cristalográficas aleatórias, conforme está indicado pelos retículos quadrados. Os pequenos grãos crescem mediante a adição sucessiva de átomos, vindos do líquido circunvizinho, à estrutura de cada um deles. As extremidades de grãos adjacentes se chocam umas com as outras à medida que o processo de solidificação se aproxima de seu término. Conforme está indicado na Fig. 3.16, a orientação cristalográfica varia de grão para grão. Além disso, existem algumas más combinações atômicas dentro da região onde dois grãos se encontram; esta área, chamada de **contorno do grão**, é discutida em maiores detalhes na Seção 4.5.

3.14 Anisotropia

As propriedades físicas dos monocristais de algumas substâncias dependem da direção cristalográfica na qual as medições são tomadas. Por exemplo, o módulo de elasticidade, a condutivida-

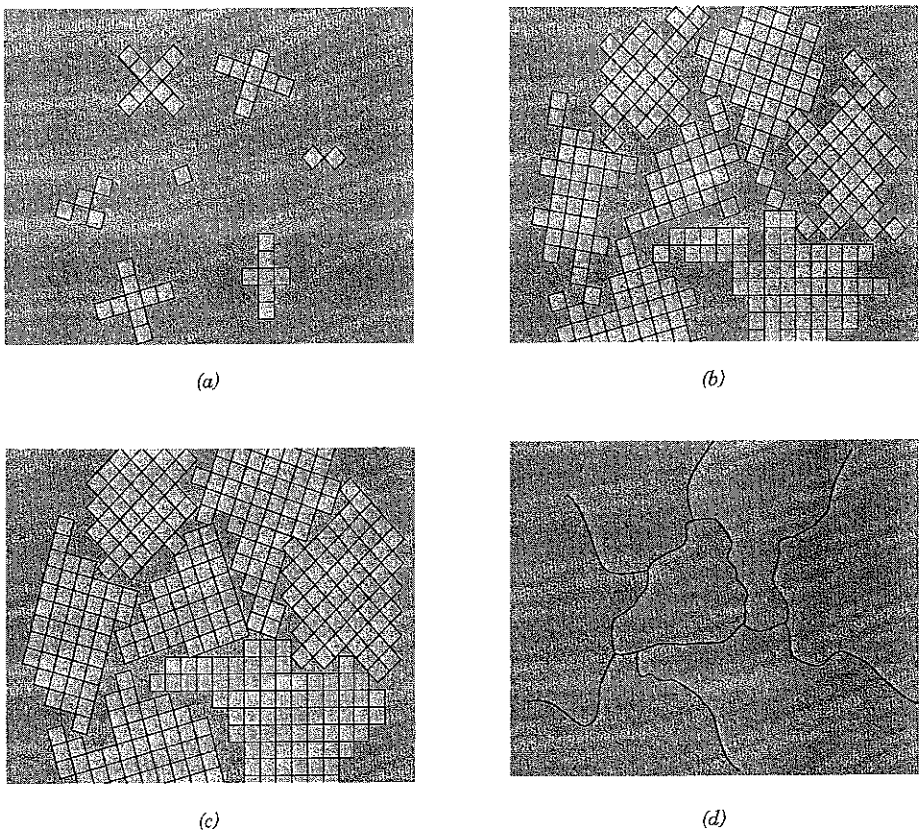


Fig. 3.16 Diagramas esquemáticos dos vários estágios na solidificação de um material policristalino; os retículos quadrados representam células unitárias. (*a*) Pequenos núcleos de cristalização (cristalitos). (*b*) Crescimento dos cristalitos; a obstrução de alguns grãos que são adjacentes uns aos outros também é mostrada. (*c*) Ao se completar a solidificação, ocorreu a formação de grãos que possuem formatos irregulares. (*d*) A estrutura de grãos como ela apareceria em um microscópio; as linhas escuras são os contornos dos grãos. (Adaptado de W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy*, 2nd edition, Constable & Company Ltd., London, 1915.)

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

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

Fonte: R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1989 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

de elétrica e o índice de refração podem ter valores diferentes nas direções [100] e [111]. Esta direcionalidade das propriedades é conhecida por **anisotropia**, e está associada à diferença do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. As substâncias nas quais as propriedades medidas são independentes da direção são conhecidas por **isotrópicas**. A extensão e a magnitude dos efeitos da anisotropia em materiais cristalinos são funções da simetria da estrutura cristalina; o grau de anisotropia aumenta em função da diminuição da simetria estrutural — as estruturas triclínicas são normalmente acentuadamente anisotrópicas. Os valores do módulo de elasticidade das orientações [100], [110] e [111] para vários materiais estão apresentados na Tabela 3.3.

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

3.15 Difração de Raios X: Determinação de Estruturas Cristalinas

Historicamente, muito da nossa compreensão no que se refere aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultou de investigações de difração dos raios X; além disso, os raios X ainda são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais. Agora será dada uma breve visão geral do fenômeno da difração, além de como as distâncias atômicas interplanares e as estruturas cristalinas são determinadas ao se utilizarem raios X.

O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO

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

Considere as ondas 1 e 2 na Fig. 3.17*a*, que possuem o mesmo comprimento de onda (λ) e estão em fase no ponto *O*-*O'*.

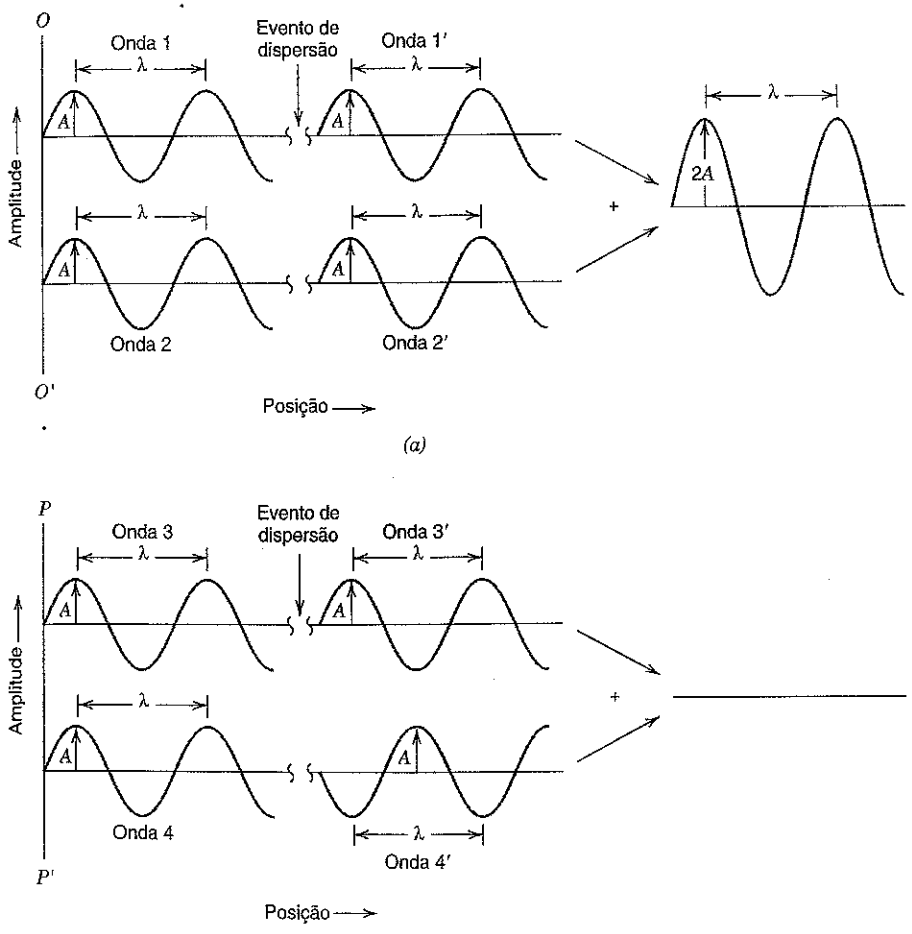


Fig. 3.17 (*a*) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 1 e 2) que possuem o mesmo comprimento de onda λ e que permanecem em fase após o evento de dispersão (ondas 1′ e 2′) interferem de maneira construtiva uma na outra. As amplitudes das ondas dispersas se somam na onda resultante. (*b*) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 3 e 4) que possuem o mesmo comprimento de onda e que se tornam fora de fase após o evento de dispersão (ondas 3′ e 4′) interferem de maneira destrutiva uma na outra. As amplitudes das duas ondas dispersas cancelam-se entre si.

Agora, vamos supor que ambas as ondas sejam dispersas de tal maneira que passam a cruzar trajetórias diferentes. A relação de fases entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença entre os comprimentos das trajetórias, é importante. Uma possibilidade resulta quando essa diferença no comprimento da trajetória corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Conforme indicado na Fig. 3.17*a*, essas ondas dispersas (agora nomeadas 1′ e 2′) ainda se encontram em fase. Diz-se que elas se reforçam mutuamente (ou interferem construtivamente uma na outra). Quando as amplitudes são somadas, tem-se como resultado a onda mostrada no lado direito da figura. Isto corresponde a uma manifestação do fenômeno da **difração**, e nos referimos ao feixe difratado como sendo composto por um grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente.

São possíveis outras relações de fases entre ondas dispersas que não levarão a este reforço mútuo. O outro extremo é aquele demonstrado na Fig. 3.17*b*, onde a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é de algum número inteiro de *meios* comprimentos de onda. As ondas dispersas estão fora de fase — isto é, as amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam umas às outras, ou interferem destrutivamente (isto é, a onda resultante possui uma amplitude igual a zero), conforme está indicado na extremidade direita da figura. Obviamente, existem relações de fase que são intermediárias entre esses dois extremos, resultando em um reforço apenas parcial.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X E A LEI DE BRAGG

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

Considere os dois planos paralelos de átomos A-A′ e B-B′ na Fig. 3.18, que possuem os mesmos índices de Miller h, k e l, e que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl}. Agora, suponha que um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos, de acordo com um ângulo θ. Dois raios nesse feixe, chamados 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q. Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre 1-P-1′ e 2-Q-2′ (isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$) seja igual a um número inteiro, n, de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1′ e 2′ também irá ocorrer em um ângulo de θ em relação aos planos. Isto é, a condição para difração é

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \tag{3.8}$$

ou

$$n\lambda = d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta + d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta = 2d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta \tag{3.9}$$

A Eq. 3.9 é conhecida como **lei de Bragg**; ainda, n representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) que seja consistente com o fato de que sen θ não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda do raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-construtiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa.

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos (isto é, o espaçamento interplanar d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h, k e l), bem como do(s) parâmetro(s) de rede. Por exemplo, para estruturas cristalinas que possuem uma simetria cúbica,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.10}$$

onde a representa o parâmetro de rede (comprimento da aresta da célula unitária). Existem relações semelhantes à Eq. 3.10, porém mais complexas, para os outros seis sistemas cristalinos citados na Tabela 3.2.

A lei de Bragg, Eq. 3.9, é uma condição necessária, porém não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Entretanto, átomos situados em outros locais (por exemplo, posições nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre com a CFC e CCC) atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg. O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a Eq. 3.9, deveriam estar presentes. Por exemplo, para a estrutura cristalina CCC, a soma $h + k + l$ deverá ser um número par para que a difração ocorra, en-

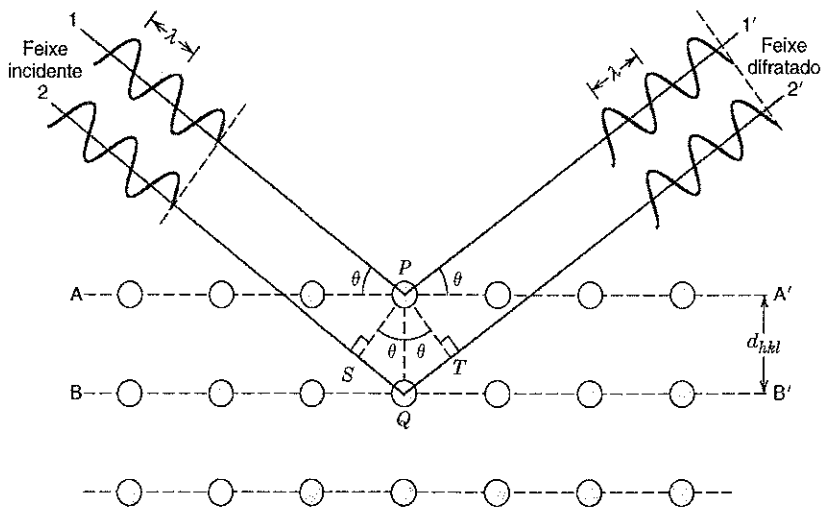


Fig. 3.18 Difração de raios X por planos de átomos (A-A′ e B-B′).

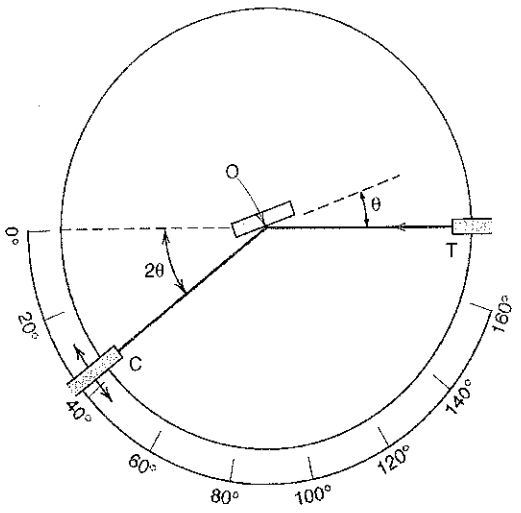


Fig. 3.19 Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, A = amostra, C = detetor e O = o eixo em torno do qual a amostra e o detetor giram.

quanto para estruturas CFC, os valores de h, k e l devem ser todos números pares ou ímpares.

TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO

Uma técnica usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula de pó (ou grão) é um cristal, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada, de tal modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estarão disponíveis para difração.

O *difratômetro* é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas; suas características estão representadas esquematicamente na Fig. 3.19. Uma amostra A, com o formato de uma placa plana, está sustentada de tal maneira que são possíveis rotações em torno do eixo identificado por O; este eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe de raios X monocromático é gerado no ponto T, e as intensidades dos feixes difratados são detectadas mediante o uso de um contador, identificado por C na figura. A amostra, a fonte de raios X e o contador encontram-se todos no mesmo plano.

O contador está montado sobre uma plataforma móvel, que também pode ser girada em torno do eixo O; a sua posição angular em termos de 2θ está marcada sobre uma escala graduada.[2] A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de tal modo que uma rotação da amostra por um ângulo θ é acompanhada de uma rotação do contador que equivale a 2θ; isso assegura que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais um ao outro (Fig. 3.19). Colimadores são incorporados dentro da trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A utilização de um filtro proporciona um feixe praticamente monocromático.

À medida que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado (monitorada pelo contador) em função do valor de 2θ; 2θ é chamado de *ângulo de difração*, que é medido experimentalmente. A Fig. 3.20 mostra um difratograma para uma amostra policristalina de ferro. Os picos de alta intensidade surgem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos. Na figura, esses picos estão indexados de acordo com os planos que os originaram.

Foram desenvolvidas outras técnicas para material em pó nas quais a intensidade do feixe difratado e a posição são registradas em um filme fotográfico, em vez de serem medidas por um contador.

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

Os raios X, bem como feixes de elétrons e feixes de nêutrons, também são usados em outros tipos de investigações de materiais. Por exemplo, é possível determinar as orientações crista-

[2]Deve-se ressaltar que o símbolo θ foi utilizado em dois contextos diferentes nesta discussão. Aqui, θ representa as posições angulares tanto da fonte de raios X como do contador, em relação à superfície da amostra. Anteriormente (por exemplo, na Eq. 3.9), ele representava o ângulo segundo o qual o critério de Bragg para difração é satisfeito.

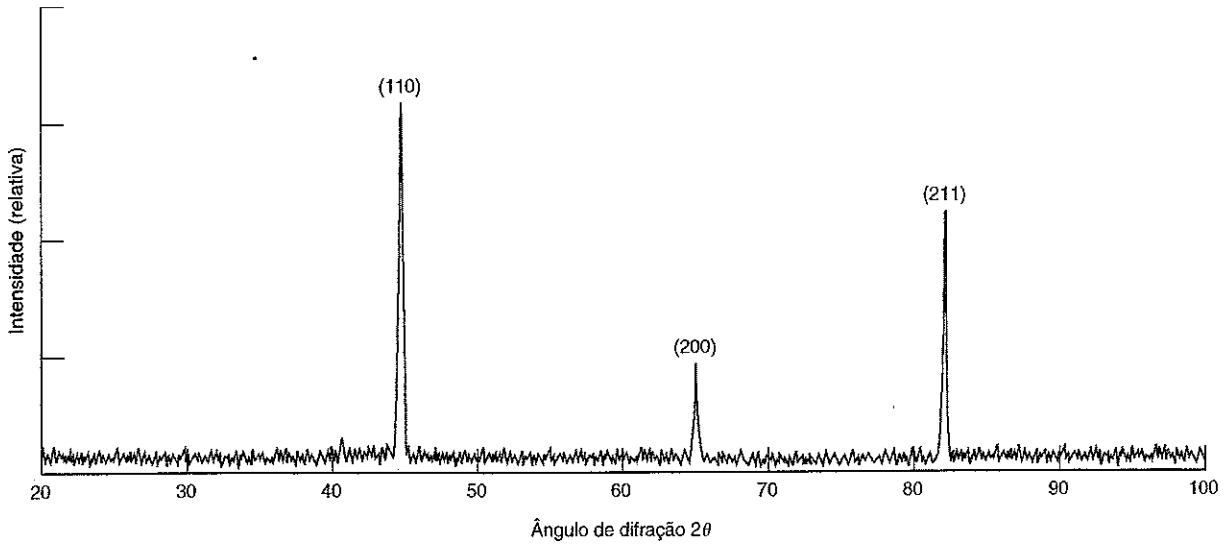


Fig. 3.20 Difratograma para o ferro α policristalino.

lográficas de monocristais utilizando fotografias da difração de raios X (ou Laue). No início deste capítulo mostramos uma fotografia que foi gerada utilizando-se um feixe de elétrons incidente direcionado sobre um cristal de arseneto de gálio; cada ponto (com exceção daquele mais brilhante próximo ao centro da fotografia) resultou de um feixe de elétrons que foi difratado por um conjunto específico de planos cristalográficos. Outros usos para os raios X incluem identificações químicas qualitativas e quantitativas e a determinação de tensões residuais e tamanhos de cristais.

PROBLEMA-EXEMPLO 3.10

Para o ferro com estrutura cristalina CCC, compute (a) o espaçamento interplanar, e (b) o ângulo de difração para o conjunto de planos (220). O parâmetro de rede para o Fe equivale a 0,2866 nm (2,866 Å). Ainda, admita que uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1790 nm (1,790 Å) seja usada, e que a ordem da reflexão seja de 1.

SOLUÇÃO

(a) O valor do espaçamento interplanar d_{hkl} é determinado através da Eq. 3.10, com $a = 0{,}2866$ nm, e $h = 2$, $k = 2$ e $l = 0$, uma vez que estamos considerando os planos (220). Portanto,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$= \frac{0{,}2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0{,}1013 \text{ nm } (1{,}013 \text{ Å})$$

(b) O valor de θ pode agora ser computado utilizando a Eq. 3.9, com $n = 1$, uma vez que esta é uma reflexão de primeira ordem:

$$\text{sen}\,\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0{,}1790 \text{ nm})}{(2)(0{,}1013 \text{ nm})} = 0{,}884$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}(0{,}884) = 62{,}13°$$

O ângulo de difração equivale a 2θ, ou

$$2\theta = (2)(62{,}13°) = 124{,}26°$$

3.16 SÓLIDOS NÃO-CRISTALINOS

Foi mencionado que sólidos **não-cristalinos** são carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes. Algumas vezes, esses materiais também são chamados **amorfos** (significando, literalmente, sem forma), ou líquidos super-resfriados, visto que suas estruturas atômicas lembram as de um líquido.

Uma condição amorfa pode ser ilustrada mediante a comparação das estruturas cristalina e não-cristalina do composto cerâmico dióxido de silício (SiO_2), que pode existir em ambos os estados. As Figs. 3.21*a* e 3.21*b* apresentam diagramas esquemáticos bidimensionais para ambas as estruturas do SiO_2. Apesar de cada íon de silício se ligar a três íons de oxigênio em ambos os estados, a estrutura é muito mais desordenada e irregular para a estrutura não-cristalina.

A formação de um sólido cristalino ou de um sólido amorfo depende da facilidade segundo a qual uma estrutura atômica aleatória no estado líquido pode se transformar em um estado ordenado durante o processo de solidificação. Portanto, materiais amorfos são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas e que se tornam ordenadas ape-

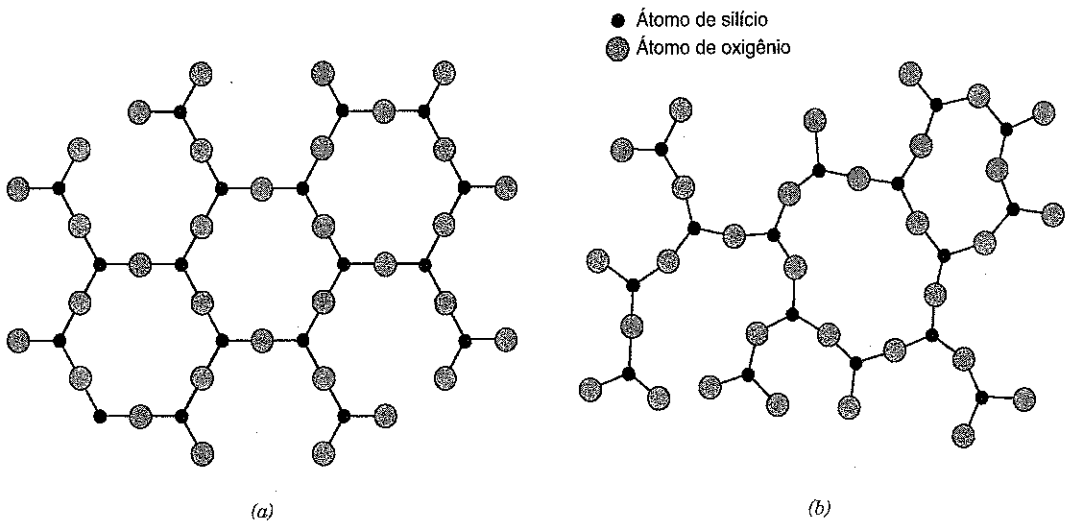


Fig. 3.21 Esquemas bidimensionais da estrutura do (*a*) dióxido de silício cristalino e (*b*) do dióxido de silício não-cristalino.

nas com alguma dificuldade. Além disso, o resfriamento rápido, até temperaturas inferiores à temperatura de congelamento, favorece a formação de um sólido não-cristalino, uma vez que pouco tempo fica disponível para o processo de ordenação.

Normalmente, os metais formam sólidos cristalinos; porém, alguns materiais cerâmicos são cristalinos, enquanto outros, os vidros inorgânicos, são amorfos. Os polímeros podem ser completamente cristalinos, totalmente não-cristalinos, ou uma mistura de ambos. Mais a respeito da estrutura e das propriedades de materiais cerâmicos e polímeros amorfos pode ser encontrado nos Caps. 13 e 15.

RESUMO

Os átomos em sólidos cristalinos estão posicionados em um padrão ordenado e repetido que está em contraste com a distribuição atômica aleatória e desordenada encontrada em materiais não-cristalinos ou amorfos. Os átomos podem ser representados como esferas sólidas, e, para sólidos cristalinos, a estrutura do cristal é exatamente o arranjo espacial dessas esferas. As várias estruturas cristalinas são especificadas em termos de células unitárias com a forma de paralelepípedos, que são caracterizadas pela geometria e pelas posições dos átomos em seu interior.

Os metais mais comuns existem em pelo menos uma dentre três estruturas cristalinas relativamente simples: cúbica de faces centradas (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC). Duas características de uma estrutura cristalina são o número de coordenação (ou número de átomos vizinhos mais próximos) e o fator de empacotamento atômico (a fração do volume das esferas sólidas na célula unitária). O número de coordenação e o fator de empacotamento atômico são os mesmos para as estruturas cristalinas CFC e HC, cada uma das quais pode ser gerada mediante o empilhamento de planos compactos de átomos.

Planos e direções cristalográficos são especificados em termos de um esquema de indexação. A base para a determinação de cada índice é um sistema de eixos coordenados definido pela célula unitária para a estrutura cristalina específica. Os índices direcionais são calculados em termos de projeções vetoriais sobre cada um dos eixos coordenados, enquanto os índices planares são determinados a partir dos inversos das interseções com os eixos. Para as células unitárias hexagonais, um sistema com quatro índices, tanto para as direções como para os planos, é mais conveniente.

As equivalências cristalográficas direcional e planar estão relacionadas às densidades atômicas linear e planar, respectivamente. O empacotamento atômico (isto é, a densidade planar) das esferas em um plano cristalográfico depende dos índices do plano e também da estrutura cristalina. Para uma dada estrutura cristalina, planos que possuem empacotamentos atômicos idênticos, porém índices de Miller diferentes, pertencem a uma mesma família.

Monocristais são materiais para os quais a ordem atômica se estende ininterruptamente ao longo da totalidade da amostra; sob algumas circunstâncias, eles podem possuir faces planas e formas geométricas regulares. A grande maioria dos sólidos cristalinos, no entanto, são policristalinos, sendo compostos por muitos cristais pequenos ou grãos, que possuem diferentes orientações cristalográficas.

A difratometria de raios X é usada para determinações da estrutura cristalina e do espaçamento interplanar. Um feixe de raios X direcionado sobre um material cristalino pode experimentar difração (interferência construtiva) como resultado da sua interação com uma série de planos atômicos paralelos, de acordo com a lei de Bragg. O espaçamento interplanar é uma função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede, bem como da estrutura cristalina.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Alotropia
Amorfo
Anisotropia
Célula unitária
Contorno do grão
Cristalino
Cúbico de corpo centrado (CCC)
Cúbico de faces centradas (CFC)
Difração
Estrutura cristalina
Fator de empacotamento atômico (FEA)
Grão
Hexagonal compacto (HC)
Índices de Miller
Isotrópico
Lei de Bragg
Monocristal
Não-cristalino
Número de coordenação
Parâmetros de rede
Policristalino
Polimorfismo
Rede
Sistema cristalino

REFERÊNCIAS

Azaroff, L. F., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968. Reimpresso por TechBooks, Marietta, OH, 1990.

Barrett, C. S. and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.

Buerger, M. J., *Elementary Crystallography*, John Wiley & Sons, New York, 1956.

Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd edition, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1998.

Schwartz, L. H. and J. B. Cohen, *Diffraction from Materials*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1987.

Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*, 2nd edition, Interscience Publishers, 1963. Reimpresso por Krieger Publishing Company, Melbourne, FL, 1986.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

3.1 Qual é a diferença entre estrutura atômica e estrutura cristalina?

3.2 Qual é a diferença entre uma estrutura cristalina e um sistema cristalino?

3.3 Se o raio atômico do alumínio é de 0,143 nm, calcule o volume de sua célula unitária em metros cúbicos.

3.4 Mostre que para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado o comprimento da aresta da célula unitária a e o raio atômico R estão relacionados através da expressão $a = 4R/\sqrt{3}$.

3.5 Para a estrutura cristalina HC, mostre que a razão *c/a* ideal é de 1,633.

3.6 Mostre que o fator de empacotamento atômico para a CCC é de 0,68.

3.7 Mostre que o fator de empacotamento atômico para a HC é de 0,74.

3.8 O ferro possui uma estrutura cristalina CCC, um raio atômico de 0,124 nm, e um peso atômico de 55,85 g/mol. Calcule e compare a sua densidade com o valor experimental encontrado na contracapa deste livro.

3.9 Calcule o raio de um átomo de irídio dado que o Ir possui uma estrutura cristalina CFC, uma densidade de 22,4 g/cm^3, e um peso atômico de 192,2 g/mol.

3.10 Calcule o raio de um átomo de vanádio, dado que o V possui uma estrutura cristalina CCC, uma densidade de 5,96 g/cm^3, e um peso atômico de 50,9 g/mol.

3.11 Um metal hipotético possui a estrutura cristalina cúbica simples mostrada na Fig. 3.22. Se o seu peso atômico é de 70,4 g/mol e o raio atômico é de 0,126 nm, calcule a sua densidade.

3.12 O zircônio possui uma estrutura cristalina HC e uma densidade de 6,51 g/cm^3.
(a) Qual o volume da sua célula unitária em metros cúbicos?
(b) Se a razão *c/a* é de 1,593, calcule os valores de *c* e de *a*.

3.13 Usando os dados de peso atômico, estrutura cristalina e raio atômico tabulados na contracapa deste livro, calcule as densidades teóricas para o chumbo, o cromo, o cobre e o cobalto, e então compare esses valores com as densidades medidas listadas nesta mesma tabela. A razão *c/a* para o cobalto é de 1,623.

3.14 O ródio possui um raio atômico de 0,1345 nm (1,345 Å) e uma densidade de 12,41 g/cm^3. Determine se ele possui uma estrutura cristalina CFC ou CCC.

3.15 Abaixo estão listados o peso atômico, a densidade e o raio atômico para três ligas hipotéticas. Para cada uma determine se a sua estrutura cristalina é CFC, CCC ou cúbica simples, e então justifique a sua determinação. Uma célula unitária cúbica simples está mostrada na Fig. 3.22.

Liga	*Peso Atômico (g/mol)*	*Densidade (g/cm^3)*	*Raio Atômico (nm)*
A	77,4	8,22	0,125
B	107,6	13,42	0,133
C	127,3	9,23	0,142

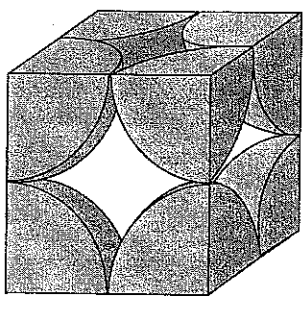


Fig. 3.22 Representação da célula unitária através de esferas rígidas para uma estrutura cristalina cúbica simples.

3.16 A célula unitária para o estanho possui uma simetria tetragonal, com os parâmetros de rede *a* e *b* de 0,583 e 0,318 nm, respectivamente. Se a sua densidade, peso atômico e raio atômico são de 7,30 g/cm^3, 118,69 g/mol e 0,151 nm, respectivamente, calcule o fator de empacotamento atômico.

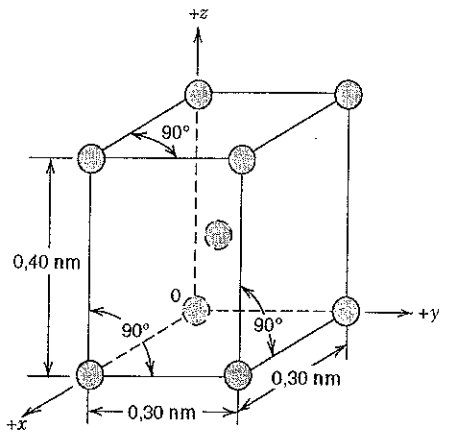
3.17 O iodo possui uma célula unitária ortorrômbica, para a qual os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* são 0,479, 0,725 e 0,978 nm, respectivamente.
(a) Se o fator de empacotamento atômico e o raio atômico são de 0,547 e 0,177 nm, respectivamente, determine o número de átomos em cada célula unitária.
(b) O peso atômico do iodo é de 126,91 g/mol; calcule a sua densidade.

3.18 O titânio possui uma célula unitária HC para a qual a razão dos parâmetros de rede *c/a* é de 1,58. Se o raio do átomo de Ti é de 0,1445 nm, **(a)** determine o volume da célula unitária e **(b)** calcule a densidade do Ti e a compare com o valor encontrado na literatura.

3.19 O zinco possui uma estrutura cristalina HC, uma razão *c/a* de 1,856 e uma densidade de 7,13 g/cm^3. Calcule o raio atômico para o Zn.

3.20 O rênio possui uma estrutura cristalina HC, um raio atômico de 0,137 nm e uma razão *c/a* de 1,615. Calcule o volume da célula unitária para o rênio.

3.21 Esta é a célula unitária para um metal hipotético:



(a) A qual sistema cristalino pertence essa célula unitária?
(b) Como seria chamada essa estrutura cristalina?
(c) Calcule a densidade do material, dado que o seu peso atômico é de 141 g/mol.

3.22 Com base no conteúdo das Seções 3.2 a 3.4, gere uma célula unitária tridimensional para o composto intermetálico AuCu dadas as seguintes condições: 1) a célula unitária é cúbica e suas arestas têm comprimento de 0,374 nm, 2) os átomos de ouro estão localizados em todos os vértices do cubo e 3) os átomos de cobre estão localizados nos centros de todas as faces das células unitárias.

3.23 Com base no conteúdo das Seções 3.2 a 3.4, gere uma célula unitária tridimensional para o composto intermetálico AuCu dadas as seguintes condições: 1) a célula unitária é tetragonal com $a = 0{,}289$ nm e $c = 0{,}367$ nm (ver Tabela 3.2), 2) os átomos de ouro estão localizados em

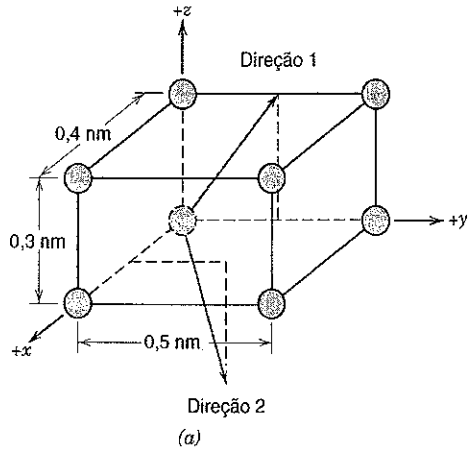
todos os vértices da célula unitária e 3) os átomos de cobre estão localizados no centro da célula unitária.

3.24 Esboce uma célula unitária para a estrutura cristalina ortorrômbica de corpo centrado.

3.25 Desenhe uma célula unitária ortorrômbica, e dentro desta célula represente uma direção $[12\bar{1}]$ e um plano (210).

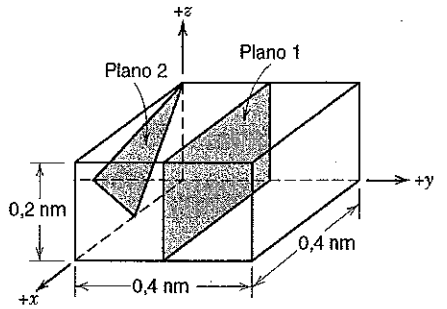
3.26 Esboce uma célula unitária monoclínica, e dentro desta célula represente uma direção $[0\bar{1}1]$ e um plano (002).

3.27 Aqui estão representadas as células unitárias para dois metais hipotéticos:
(a) Quais são os índices para as direções indicadas pelos dois vetores na figura (*a*)?



(*a*)

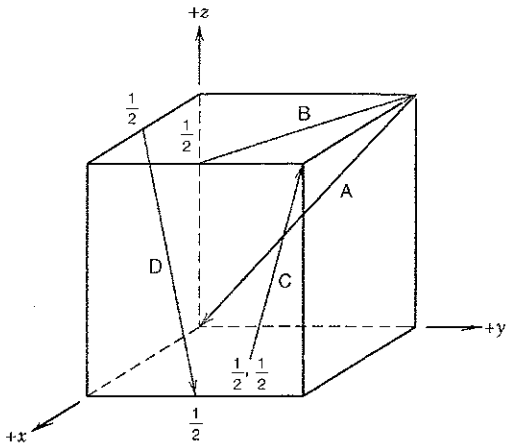
(b) Quais são os índices para os dois planos representados na figura (*b*)?



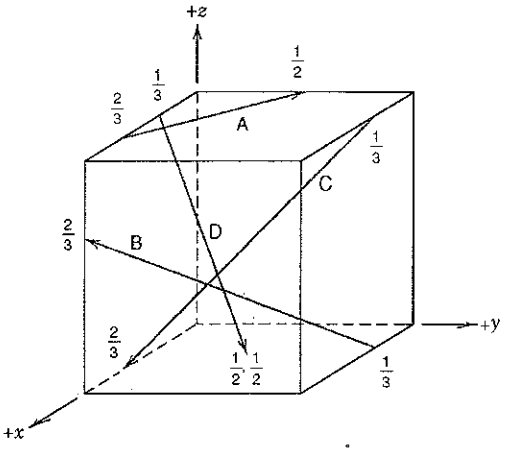
(*b*)

3.28 Dentro de uma célula unitária cúbica, esboce as seguintes direções:
(a) $[\bar{1}10]$;
(b) $[\bar{1}\bar{2}1]$;
(c) $[0\bar{1}2]$;
(d) $[1\bar{3}3]$;
(e) $[\bar{1}\bar{1}1]$;
(f) $[\bar{1}22]$;
(g) $[1\bar{2}\bar{3}]$;
(h) $[\bar{1}03]$.

3.29 Determine os índices para as direções mostradas na seguinte célula unitária cúbica:



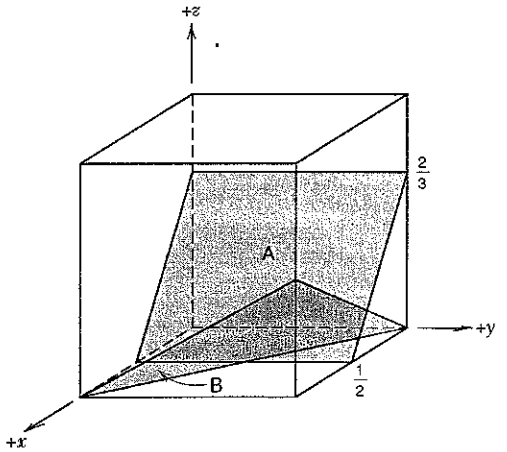
3.30 Determine os índices para as direções mostradas na seguinte célula unitária cúbica:



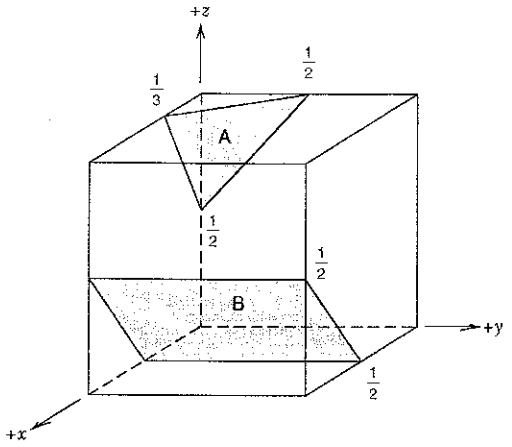
3.31 Para cristais tetragonais, cite os índices das direções que são equivalentes a cada uma das seguintes direções:
(a) [101];
(b) [110];
(c) [010].

3.32 **(a)** Converta as direções [100] e [111] para o esquema de quatro índices de Miller-Bravais para células unitárias hexagonais.
(b) Faça a mesma conversão para os planos (010) e (101).

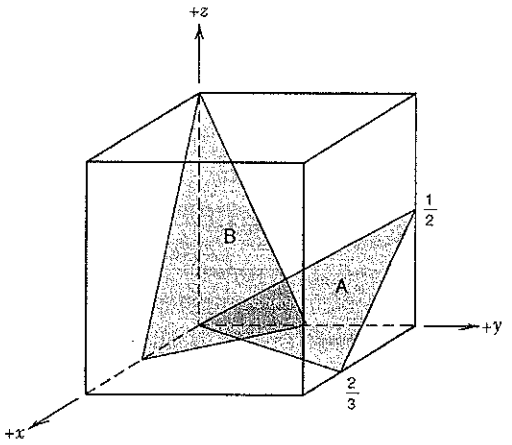
3.33 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:



3.34 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:

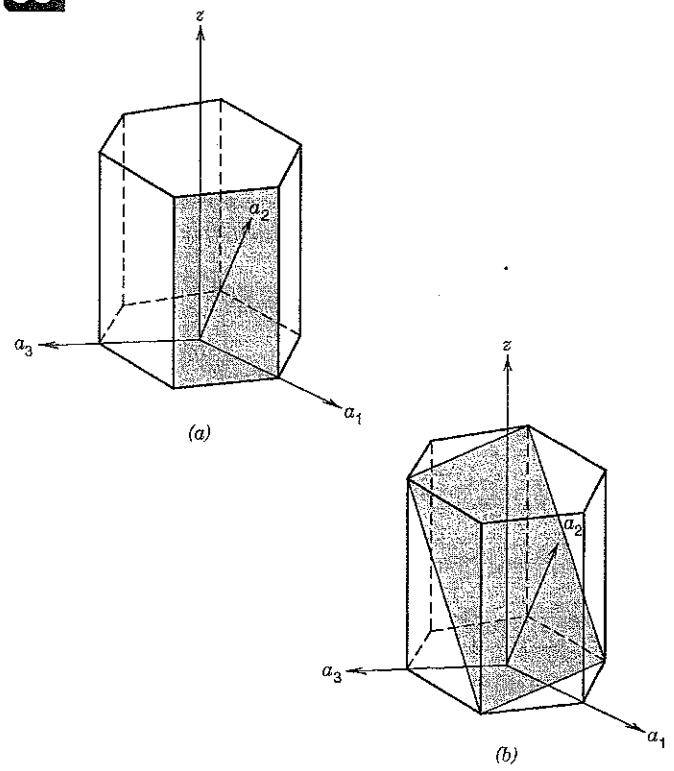


3.35 Determine os índices de Miller para os planos mostrados na seguinte célula unitária:



3.36 Esboce os planos $(1\bar{1}01)$ e $(11\bar{2}0)$ em uma célula unitária hexagonal.

3.37 Determine os índices para os planos mostrados nas células unitárias hexagonais mostradas abaixo.



3.38 Esboce dentro de uma célula unitária cúbica os seguintes planos:

(a) $(0\bar{1}\bar{1})$;
(b) $(11\bar{2})$;
(c) $(10\bar{2})$;
(d) $(\bar{1}31)$;
(e) $(\bar{1}1\bar{1})$;
(f) $(1\bar{2}\bar{2})$;
(g) $(\bar{1}\bar{2}\bar{3})$;
(h) $(0\bar{1}3)$.

3.39 Esboce o empacotamento atômico do **(a)** plano (100) para a estrutura cristalina CFC e do **(b)** plano (111) para a estrutura cristalina CCC (semelhante às Figs. 3.9*b* e 3.10*b*).

3.40 Considere a célula unitária representada por esferas reduzidas mostrada no Problema 3.21, que tem a origem do sistema de coordenadas posicionada no átomo identificado com um O. Para os seguintes conjuntos de planos, determine quais são equivalentes:

(a) (100), $(0\bar{1}0)$ e (001).
(b) (110), (101), (011) e $(\bar{1}10)$.
(c) (111), $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ e $(\bar{1}1\bar{1})$.

3.41 Cite os índices da direção que resulta da interseção de cada um dos seguintes pares de planos dentro de um cristal cúbico: **(a)** planos $(1\bar{1}0)$ e (111); **(b)** planos (110) e $(1\bar{1}0)$; e **(c)** planos $(10\bar{1})$ e (001).

3.42 Calcule e compare as densidades lineares das direções [100], [110] e [111] para a estrutura cristalina CFC.

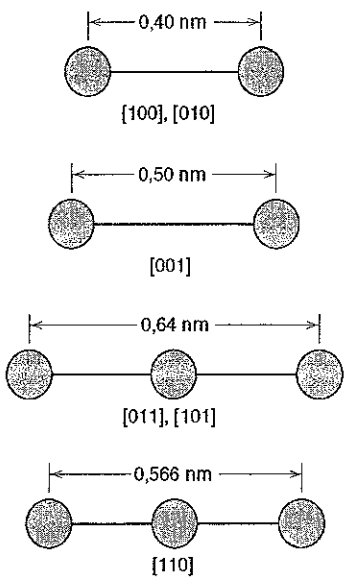
3.43 Calcule e compare as densidades lineares das direções [110] e [111] para a estrutura cristalina CCC.

3.44 Calcule e compare as densidades planares dos planos (100) e (111) para a estrutura cristalina CFC.

3.45 Calcule e compare as densidades planares dos planos (100) e (110) para a estrutura cristalina CCC.

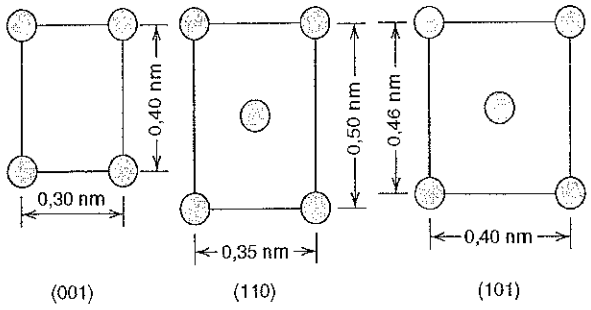
3.46 Calcule a densidade planar do plano (0001) para a estrutura cristalina HC.

3.47 Aqui estão mostrados os esquemas de empacotamento atômico para várias direções cristalográficas diferentes para um metal hipotético. Para cada direção, os círculos



representam apenas aqueles átomos que estão contidos dentro de uma célula unitária, cujos círculos estão reduzidos do seu tamanho real.
(a) A qual sistema cristalino pertence a célula unitária?
(b) Como seria chamada essa estrutura cristalina?

3.48 Abaixo estão mostrados três planos cristalográficos diferentes para uma célula unitária de um metal hipotético; os círculos representam átomos:



(a) A qual sistema cristalino pertence a célula unitária?
(b) Como seria chamada essa estrutura cristalina?
(c) Se a densidade desse metal é de 8,95 g/cm^3, determine o seu peso atômico.

3.49 Explique por que as propriedades dos materiais policristalinos são mais freqüentemente isotrópicas.

3.50 Usando os dados para o molibdênio listados na Tabela 3.1, calcule o espaçamento interplanar para o conjunto de planos (111).

3.51 Determine o ângulo de difração esperado para a reflexão de primeira ordem do conjunto de planos (113) para a platina com estrutura cristalina CFC quando uma radiação monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm é usada.

3.52 Usando os dados para o alumínio listados na Tabela 3.1, calcule os espaçamentos interplanares para os conjuntos de planos (110) e (221).

3.53 O metal irídio possui uma estrutura cristalina CFC. Se o ângulo de difração para o conjunto de planos (220) ocorre a 69,22° (reflexão de primeira ordem) quando é usada radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm, calcule **(a)** o espaçamento interplanar para este conjunto de planos e **(b)** o raio atômico para o átomo de irídio.

3.54 O metal rubídio possui uma estrutura cristalina CCC. Se o ângulo de difração para o conjunto de planos (321) ocorre a 27,00° (reflexão de primeira ordem) quando é usada radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,0711 nm, calcule **(a)** o espaçamento interplanar para este conjunto de planos e **(b)** o raio atômico para o átomo de rubídio.

3.55 Para qual conjunto de planos cristalográficos irá ocorrer um pico de difração de primeira ordem em um ângulo de difração de 46,21° para o ferro CCC quando for usada radiação monocromática com comprimento de onda de 0,0711 nm?

3.56 A Fig. 3.20 mostra um difratograma de raios X para o ferro α, tirado utilizando-se um difratômetro e uma radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm; cada pico de difração no padrão foi indexado. Calcule o espaçamento interplanar para cada conjunto de planos que foi indexado; determine também o parâmetro de rede do Fe para cada um dos picos.

3.57 Os picos de difração mostrados na Fig. 3.20 estão indexados de acordo com as regras de reflexão para uma estrutura cristalina CCC (isto é, a soma $h + k + l$ deve ser igual a um número par). Cite os índices h, k e l para os quatro primeiros picos de difração em cristais CFC consistentes com o fato de todos os índices h, k e l serem par ou ímpar.

3.58 A Fig. 3.23 mostra os quatro primeiros picos do difratograma de raios X para o cobre, que possui uma estrutura cristalina CFC; foi usada radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm.
(a) Faça uma indexação (isto é, forneça os índices h, k e l) de cada um desses picos.
(b) Determine o espaçamento interplanar para cada um dos picos.
(c) Para cada pico, determine o raio atômico para o Cu e compare esses valores com o valor apresentado na Tabela 3.1.

3.59 Em relação a um material covalente, você esperaria que um material que apresenta ligação atômica de natureza predominantemente iônica fosse mais ou menos provável de formar um sólido não-cristalino ao se solidificar? Por quê? (Ver a Seção 2.6.)

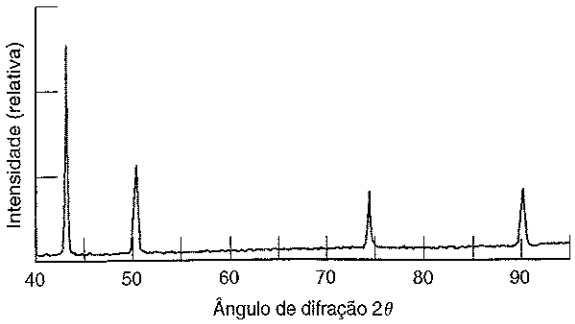
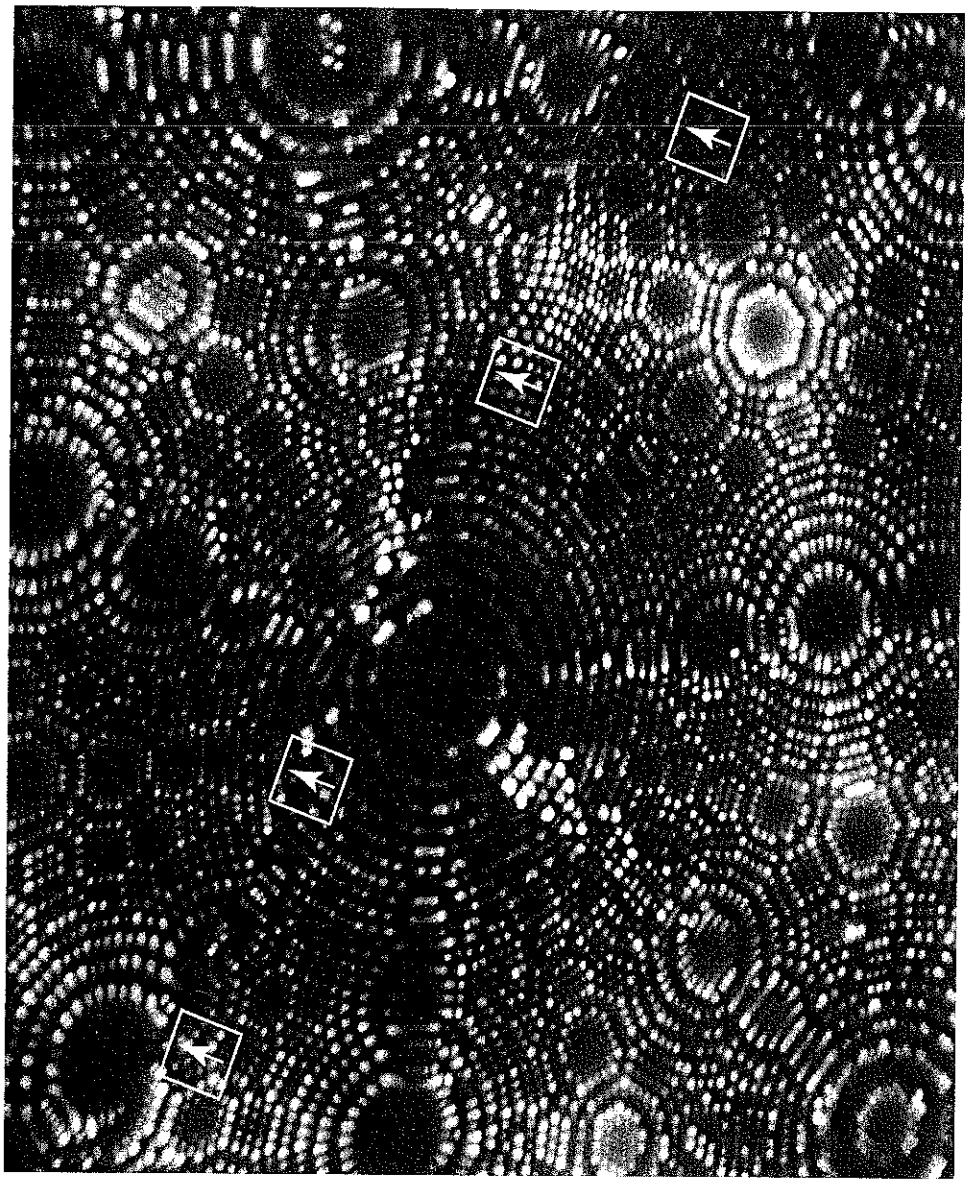


Fig. 3.23 Difratograma para o cobre policristalino.

Capítulo 4 / Imperfeições em Sólidos



Uma micrografia de campo iônico tirada da extremidade de uma amostra afilada de tungstênio. A microscopia de campo iônico é uma técnica sofisticada e fascinante que permite a observação dos átomos individuais em um sólido, os quais são representados por pontos brancos. A simetria e a regularidade dos arranjos atômicos são evidentes a partir das posições dos pontos brancos nesta micrografia. O rompimento desta simetria ocorre ao longo do contorno de grão, que está traçado pelas setas. Aumento de aproximadamente 3.460.000 ×. (Esta fotomicrografia é uma cortesia de J. J. Hren e R. W. Newman.)

Por que Estudar *Imperfeições em Sólidos*?

As propriedades de alguns materiais são profundamente influenciadas pela presença de imperfeições. Conseqüentemente, é importante ter conhecimento sobre os tipos de imperfeições que existem e sobre os papéis que elas representam ao afetar o comportamento dos materiais. Por exemplo, as propriedades mecânicas de metais puros experimentam alterações significativas quando estes são ligados (isto é, quando átomos de impurezas são adicionados) — por exemplo, a prata de lei (92,5% prata-7,5% cobre) é muito mais dura e resistente do que a prata pura (Seção 7.9).

Ainda, os dispositivos microeletrônicos de circuitos integrados encontrados em nossos computadores, calculadoras e utensílios domésticos funcionam devido a concentrações rigorosamente controladas de impurezas específicas que são incorporadas em regiões pequenas e localizadas de materiais semicondutores (Seções 19.11 e 19.14).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo: você deverá ser capaz de:

1. Descrever os defeitos cristalinos lacuna e auto-intersticial.
2. Calcular o número de lacunas em equilíbrio em um material a uma temperatura específica, dadas as constantes pertinentes.
3. Citar os dois tipos de soluções sólidas e fornecer por escrito uma definição sucinta e/ou um esboço esquemático de cada um deles.
4. Dadas as massas e os pesos atômicos de dois ou mais elementos em uma liga metálica, calcular a porcentagem em peso e a porcentagem atômica para cada elemento.
5. Para cada discordância aresta, espiral e mista:
   (a) descrever e fazer um desenho da discordância;
   (b) observar a localização da linha de discordância;
   (c) indicar a direção ao longo da qual a linha de discordância se estende.
6. Descrever a estrutura atômica dentro da vizinhança de (a) um contorno de grão, e de (b) um contorno de macla.

4.1 Introdução

Até agora tem sido admitido tacitamente que, em uma escala atômica, existe uma ordem perfeita ao longo da totalidade da extensão dos materiais cristalinos. Contudo, esse tipo de sólido idealizado não existe; todos os materiais contêm grandes números de uma variedade de defeitos ou imperfeições. Na realidade, muitas das propriedades dos materiais são profundamente sensíveis a desvios da perfeição cristalina; a influência não é sempre adversa, e com freqüência características específicas são deliberadamente moldadas pela introdução de quantidades ou números controlados de defeitos específicos, conforme está detalhado nos capítulos que se seguem.

Por "defeito cristalino" designamos uma irregularidade na rede cristalina com uma ou mais das suas dimensões na ordem de um diâmetro atômico. A classificação de imperfeições cristalinas é feita freqüentemente de acordo com a geometria ou dimensionalidade do defeito. Vários tipos diferentes de imperfeições são discutidos neste capítulo, incluindo os defeitos pontuais (aqueles associados com uma ou duas posições atômicas), os defeitos lineares (ou unidimensionais), assim como os defeitos interfaciais, ou contornos, que são bidimensionais. As impurezas nos sólidos também são discutidas, uma vez que os átomos de impurezas podem existir como defeitos pontuais. Finalmente, são descritas sucintamente as técnicas para o exame microscópico dos defeitos e da estrutura dos materiais.

DEFEITOS PONTUAIS

4.2 Lacunas e Auto-intersticiais

O mais simples dos defeitos pontuais é a **lacuna**, ou sítio vago da rede cristalina, onde um sítio que normalmente deveria estar ocupado está com um átomo faltando (Fig. 4.1). Todos os sólidos cristalinos contêm lacunas. Na realidade, não é possível criar um material que esteja isento desse tipo de defeito. A necessidade da existência de lacunas é explicada utilizando-se os princípios da termodinâmica; essencialmente, a presença de lacunas aumenta a entropia (isto é, aleatoriedade) do cristal.

O número de lacunas em equilíbrio N_v para uma dada quantidade de material depende da temperatura, aumentando em função da temperatura de acordo com a seguinte expressão

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \qquad (4.1)$$

Nesta expressão, N representa o número total de sítios atômicos, Q_v é a energia necessária para a formação de uma lacuna, T é a temperatura absoluta[1] em kelvin e k é a **constante de Boltzmann** ou dos gases. O valor de k equivale a $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/átomo-K, ou $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K, dependendo das unidades de Q_v.[2] Dessa forma, o número de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura; isto é, à medida que o valor de T na Eq. 4.1 aumenta, o mesmo acontece com a expressão $\exp[-(Q_v/kT)]$. Para a maioria dos metais, a fração de lacunas N_v/N a uma temperatura imediatamente inferior à temperatura de fusão é da ordem de 10^{-4}; isto é, um sítio da rede cristalina em cada 10.000 sítios estará vazio. Como as discussões que são apresentadas posteriormente vão indicar, uma variedade de outros parâmetros dos materiais possui uma dependência exponencial em relação à temperatura que é semelhante àquela representada pela Eq. 4.1.

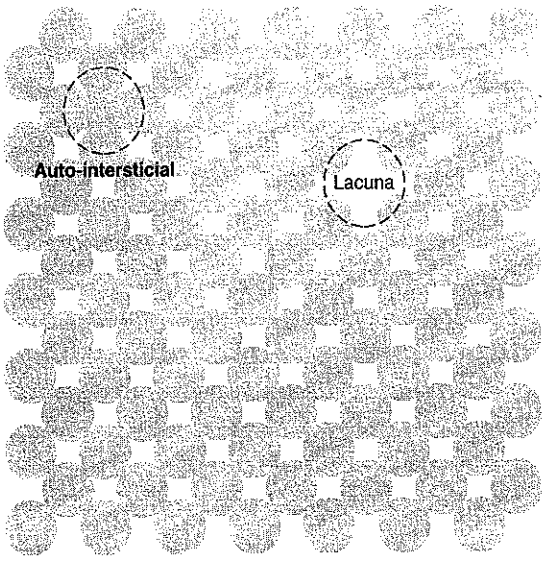


Fig. 4.1 Representações bidimensionais de uma lacuna e um auto-intersticial. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

[1] A temperatura absoluta em kelvin (K) é igual a °C +273.

[2] A constante de Boltzmann por mol de átomos se torna a constante dos gases R; neste caso, R = 8,31 J/mol-K ou 1,987 cal/mol-K.

Um **auto-intersticial** é um átomo do cristal que se encontra comprimido no interior de um sítio intersticial, um pequeno espaço vazio que sob circunstâncias ordinárias não é ocupado. Este tipo de defeito também está representado na Fig. 4.1. Em metais, um auto-intersticial introduz distorções relativamente grandes na rede cristalina circunvizinha, pois o átomo é substancialmente maior do que a posição intersticial na qual ele está situado. Conseqüentemente, a formação desse defeito não é muito provável, e ele existe somente em concentrações muito reduzidas, que são significativamente menores do que aquelas exibidas pelas lacunas.

PROBLEMA-EXEMPLO 4.1

Calcule o número de lacunas em equilíbrio por metro cúbico de cobre a uma temperatura de 1000°C. A energia para a formação de uma lacuna é de 0,9 eV/átomo; o peso atômico e a densidade (a 1000°C) para o cobre são de 63,5 g/mol e 8,4 g/cm^3, respectivamente.

SOLUÇÃO

Este problema pode ser resolvido utilizando-se a Eq. 4.1; em primeiro lugar, torna-se necessário, contudo, determinar o valor de N, o número de sítios atômicos por metro cúbico para o cobre a partir do seu peso atômico, A_{cu}, da sua densidade ρ, e do número de Avogadro N_A, de acordo com a relação

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}} \tag{4.2}$$

$$= \frac{(6{,}023 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})(8{,}4\ \text{g/cm}^3)(10^6\ \text{cm}^3/\text{m}^3)}{63{,}5\ \text{g/mol}}$$

$$= 8{,}0 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3$$

Dessa forma, o número de lacunas a 1000°C (1273 K) é igual a

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

$$= (8{,}0 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3) \exp\left[-\frac{(0{,}9\ \text{eV})}{(8{,}62 \times 10^{-5}\ \text{eV/K})(1273\ \text{K})}\right]$$

$$= 2{,}2 \times 10^{25}\ \text{lacunas/m}^3$$

4.3 IMPUREZAS EM SÓLIDOS

Um metal puro que consista em apenas um tipo de átomo é simplesmente impossível; impurezas ou átomos estranhos estarão sempre presentes, e alguns irão existir como defeitos cristalinos pontuais. Na realidade, mesmo com técnicas relativamente sofisticadas, é difícil refinar metais até uma pureza que seja superior a 99,9999%. Neste nível, os átomos de impurezas estarão presentes em cada metro cúbico do material em uma ordem de 10^{22} a 10^{23} átomos/m^3. Os metais mais familiares não são altamente puros; ao contrário, eles são **ligas**, nas quais os átomos de impurezas foram adicionados intencionalmente para conferir características específicas ao material. Ordinariamente, a formação de ligas é utilizada em metais para aumentar a sua resistência mecânica e sua resistência à corrosão. Por exemplo, a prata de lei é uma liga composta por 92,5% de prata e 7,5% de cobre. Em condições de ambiente normais, a prata pura é altamente resistente à corrosão, mas também é muito macia. A formação de uma liga com o cobre aumenta significativamente a resistência mecânica, sem diminuir em quantidade apreciável a resistência à corrosão.

A adição de átomos de impurezas a um metal irá resultar na formação de uma **solução sólida** e/ou uma nova *segunda fase*, dependendo dos tipos de impurezas, de suas concentrações, e da temperatura da liga. A presente discussão refere-se à noção de uma solução sólida; o tratamento da formação de uma nova fase fica adiado até o Cap. 9.

Vários termos relacionados a impurezas e soluções sólidas merecem ser mencionados. Com relação às ligas, os termos **soluto** e **solvente** são comumente empregados. "Solvente" representa o elemento ou composto que está presente em maior quantidade; ocasionalmente, os átomos de solvente são também chamados de *átomos hospedeiros*. O termo "soluto" é usado para indicar um elemento ou composto que está presente em menor concentração.

SOLUÇÕES SÓLIDAS

Uma solução sólida se forma quando, à medida que os átomos do soluto são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida, e nenhuma nova estrutura é formada. Talvez seja útil desenvolver uma analogia com uma solução líquida. Se dois líquidos solúveis um no outro (como a água e o álcool) são combinados, forma-se uma solução líquida à medida que as moléculas se misturam, e a sua composição se mantém homogênea ao longo de toda a sua extensão. Uma solução sólida também é homogênea em termos de composição; os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do sólido.

Defeitos pontuais devidos à presença de impurezas são encontrados em soluções sólidas, e eles podem ser de dois tipos: **substitucional** e **intersticial**. No caso dos defeitos substitucionais, os átomos do soluto ou átomos de impurezas tomam o lugar dos átomos hospedeiros ou os substituem (Fig. 4.2). Exis-

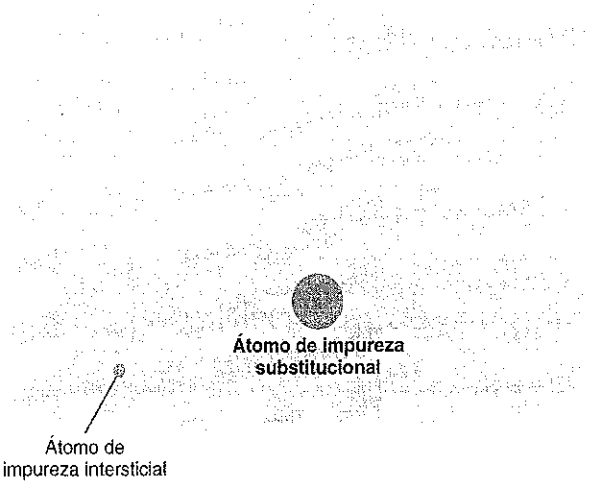


Fig. 4.2 Representações esquemáticas bidimensionais de um átomo de impureza substitucional e um átomo de impureza intersticial. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

tem várias características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no segundo; são estas:

1. *Fator do tamanho atômico.* Quantidades apreciáveis de um soluto podem ser acomodadas neste tipo de solução sólida somente quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos é menor do que aproximadamente ±15%. De outra forma, os átomos do soluto irão criar distorções substanciais na rede cristalina e uma nova fase irá se formar.
2. *Estrutura cristalina.* Para que a solubilidade dos sólidos seja apreciável, as estruturas cristalinas para os metais de ambos os tipos de átomos devem ser as mesmas.
3. *Eletronegatividade.* Quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletronegativo for o outro, maior é a tendência de que eles venham a formar um composto intermetálico em lugar de uma solução sólida substitucional.
4. *Valências.* Sendo iguais todos os demais fatores, um metal terá uma maior tendência de dissolver um outro metal de maior valência do que um de menor valência.

O cobre e o níquel formam um exemplo de solução sólida substitucional. Esses dois elementos são completamente solúveis um no outro, em qualquer proporção. Com relação às regras mencionadas anteriormente, que governam o grau de solubilidade em sólidos, os raios atômicos para o cobre e o níquel são 0,128 e 0,125 nm (1,28 e 1,25 Å), respectivamente, ambos possuem estruturas cristalinas do tipo CFC, e suas eletronegatividades são 1,9 e 1,8 (Fig. 2.7). Finalmente, as valências mais comuns são +1 para o cobre (embora este algumas vezes exiba valência +2) e +2 para o níquel.

Para soluções sólidas intersticiais, os átomos de impureza preenchem os espaços vazios ou interstícios que existem entre os átomos hospedeiros (ver Fig. 4.2). Para materiais metálicos que possuem fatores de empacotamento atômico relativamente elevados, essas posições intersticiais são relativamente pequenas. Conseqüentemente, o diâmetro atômico de uma impureza intersticial deve ser substancialmente menor do que o diâmetro dos átomos hospedeiros. Normalmente, a concentração máxima permissível para os átomos de impureza intersticial é baixa (inferior a 10%). Mesmo os átomos de impurezas muito pequenos são geralmente maiores do que os sítios intersticiais, e como conseqüência eles introduzem alguma deformação na rede cristalina sobre os átomos hospedeiros adjacentes. O Problema 4.5 pede a determinação dos raios dos átomos de impurezas (em termos de R, o raio atômico dos átomos hospedeiros) que irão se ajustar exatamente no interior das posições intersticiais, sem introduzir quaisquer deformações na rede cristalina, tanto para a estrutura cristalina CFC quanto para a estrutura cristalina CCC.

O carbono forma uma solução sólida intersticial quando é adicionado ao ferro; a concentração máxima de carbono é de aproximadamente 2%. O raio atômico do átomo de carbono é muito menor do que do átomo de ferro: 0,071 nm (0,71 Å) contra 0,124 nm (1,24 Å). Também é possível a existência de soluções sólidas para materiais cerâmicos, conforme será discutido na Seção 13.5.

ESPECIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Torna-se freqüentemente necessário expressar a **composição** (ou *concentração*)[3] de uma liga em termos dos seus elementos constituintes. As duas formas mais comuns de se especificar a composição são a porcentagem em peso (ou massa) e a porcentagem atômica. A base para a **porcentagem em peso** (%p) é o peso de um elemento específico em relação ao peso total da liga. Para uma liga que contém dois átomos hipotéticos identificados por 1 e 2, a concentração do átomo 1 em %p, C_1, é definida como

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100 \tag{4.3}$$

onde m_1 e m_2 representam, respectivamente, o peso (ou massa) dos elementos 1 e 2. A concentração do átomo 2 seria calculada de maneira análoga.

A base para os cálculos da **porcentagem atômica** (%a) é o número de moles de um elemento em relação ao número total de moles de todos os elementos na liga. O número de moles em alguma massa especificada de um elemento hipotético 1, n_{m1}, pode ser calculado da seguinte maneira:

$$n_{m1} = \frac{m_1'}{A_1} \tag{4.4}$$

Aqui, m_1' e A_1 representam, respectivamente, a massa (em gramas) e o peso atômico para o elemento 1.

A concentração para o elemento 1 em termos da porcentagem atômica em uma liga contendo os átomos 1 e 2, C_1', é definida pela expressão[4]

$$C_1' = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100 \tag{4.5}$$

[3]Neste livro, será considerado que os termos *composição* e *concentração* possuem o mesmo significado (isto é, o conteúdo relativo de um elemento ou constituinte específico em uma liga), de forma que estes serão usados aqui sem discriminação.

[4]Com o objetivo de evitar confusão nas notações e símbolos que estão sendo usados nessa seção, deve ser observado que a "linha" (como no caso de C_1' e m_1') é usada para designar tanto a composição, em porcentagem atômica, como a massa do material em unidades de grama.

De maneira semelhante, a porcentagem atômica para o átomo 2 pode ser determinada.

Os cálculos da porcentagem atômica também podem ser executados com base no número de átomos em lugar do número de moles, uma vez que um mol de todas as substâncias contém o mesmo número de átomos.

CONVERSÕES ENTRE COMPOSIÇÕES

Algumas vezes torna-se necessário converter de uma forma de expressar a composição para outra — por exemplo, de porcentagem em peso para porcentagem atômica. Vamos agora apresentar as equações utilizadas para fazer essas conversões em termos dos dois elementos hipotéticos 1 e 2. Usando a convenção da seção anterior (isto é, porcentagens em peso representadas por C_1 e C_2, porcentagens atômicas representadas por C_1' e C_2', e pesos atômicos representados como A_1 e A_2), essas expressões de conversão são as seguintes:

$$C_1' = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \tag{4.6a}$$

$$C_2' = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \tag{4.6b}$$

$$C_1 = \frac{C_1' A_1}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100 \tag{4.7a}$$

$$C_2 = \frac{C_2' A_2}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100 \tag{4.7b}$$

Uma vez que estamos considerando apenas dois elementos, os cálculos envolvendo as equações anteriores podem ser simplificados quando se observa que

$$C_1 + C_2 = 100 \tag{4.8a}$$

$$C_1' + C_2' = 100 \tag{4.8b}$$

Além disso, algumas vezes se torna necessário converter a concentração de porcentagem em peso para a massa de um componente por unidade de volume de material (isto é, de unidades de %p para kg/m^3); essa última forma de representar a composição é usada com freqüência em cálculos de difusão (Seção 5.3). Tais concentrações serão representadas mediante o uso de "duas linhas" (isto é, C_1'' e C_2''), e as equações para o caso são as seguintes:

$$C_1'' = \left(\frac{C_1}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \tag{4.9a}$$

$$C_2'' = \left(\frac{C_2}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \tag{4.9b}$$

Para a densidade ρ expressa em unidades de g/cm^3, essas expressões fornecem C_1'' e C_2'' em kg/m^3.

Além disso, ocasionalmente desejamos determinar a densidade e o peso atômico de uma liga binária sendo dada a composição em termos da porcentagem em peso ou da porcentagem atômica. Se representarmos a densidade da liga e o peso atômico por $\rho_{méd}$ e $A_{méd}$, respectivamente, então

$$\rho_{méd} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \tag{4.10a}$$

$$\rho_{méd} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{\frac{C_1' A_1}{\rho_1} + \frac{C_2' A_2}{\rho_2}} \tag{4.10b}$$

$$A_{méd} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}} \tag{4.11a}$$

$$A_{méd} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{100} \tag{4.11b}$$

Deve-se observar que as Eqs. 4.9 e 4.11 não são sempre exatas. Para o desenvolvimento dessas equações, supõe-se que o volume total da liga seja exatamente igual à soma dos volumes individuais de cada um dos elementos. Normalmente, este não é o caso para a maioria das ligas; no entanto, esta é uma hipótese razoavelmente válida, e não leva a erros significativos quando aplicada para soluções diluídas e ao longo das faixas de composição onde existem soluções sólidas.

PROBLEMA-EXEMPLO 4.2

Deduza a Eq. 4.6a.

SOLUÇÃO

Para simplificar esta dedução, vamos admitir que as massas sejam expressas em unidades de grama e que estas sejam representadas com uma linha (por exemplo, m_1'). Além disso, a massa total da liga (em gramas), M', é de

$$M' = m_1' + m_2' \tag{4.12}$$

Usando a definição para C_1' (Eq. 4.5) e incorporando a expressão para n_{m1}, Eq. 4.4, bem como a expressão análoga para n_{m2}, temos

$$C_1' = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$$

$$= \frac{\dfrac{m'_1}{A_1}}{\dfrac{m'_1}{A_1} + \dfrac{m'_2}{A_2}} \times 100 \tag{4.13}$$

O rearranjo do equivalente à Eq. 4.3 com a massa expressa em gramas leva a

$$m'_1 = \frac{C_1 M'}{100} \tag{4.14}$$

A substituição dessa expressão e de seu equivalente para m'_2 na Eq. 4.13 fornece

$$C'_1 = \frac{\dfrac{C_1 M'}{100 A_1}}{\dfrac{C_1 M'}{100 A_1} + \dfrac{C_2 M'}{100 A_2}} \times 100 \tag{4.15}$$

E após a simplificação, temos

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

que é idêntica à Eq. 4.6a.

Problema-Exemplo 4.3

Determine a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que consiste em 97%p alumínio e 3%p cobre.

Solução

Se representarmos as respectivas composições em porcentagem em peso como $C_{Al} = 97$ e $C_{Cu} = 3$, a substituição nas Eq. 4.6a e 4.6b fornece

$$C'_{Al} = \frac{C_{Al} A_{Cu}}{C_{Al} A_{Cu} + C_{Cu} A_{Al}} \times 100$$

$$= \frac{(97)(63{,}55\ \text{g/mol})}{(97)(63{,}55\ \text{g/mol}) + (3)(26{,}98\ \text{g/mol})} \times 100$$

$$= 98{,}7\%\ \text{a}$$

e

$$C'_{Cu} = \frac{C_{Cu} A_{Al}}{C_{Cu} A_{Al} + C_{Al} A_{Cu}} \times 100$$

$$= \frac{(3)(26{,}98\ \text{g/mol})}{(3)(26{,}98\ \text{g/mol}) + (97)(63{,}55\ \text{g/mol})} \times 100$$

$$= 1{,}30\%\ \text{a}$$

IMPERFEIÇÕES DIVERSAS

4.4 Discordâncias — Defeitos Lineares

Uma *discordância* é um defeito linear ou unidimensional em torno do qual alguns dos átomos estão desalinhados. Um tipo de discordância está representado na Fig. 4.3: uma porção extra de um plano de átomos, ou semiplano, cuja aresta termina no interior do cristal. Isto é conhecido por **discordância aresta**; este é um defeito linear que está centralizado em torno da linha que fica definida ao longo da extremidade do semiplano de átomos adicional. Isto é alguma vezes conhecido por **linha da discordância**, que, para a discordância aresta mostrada na Fig. 4.3, é perpendicular ao plano da página. Dentro da região em torno da linha da discordância existe uma distorção localizada da rede cristalina. Os átomos acima da linha da discordância na Fig. 4.3 são pressionados uns contra os outros, e os átomos abaixo são puxados um para longe do outro; isso está refletido na ligeira curvatura para os planos de átomos verticais à medida que eles se curvam em torno deste semiplano adicio-

nal. A magnitude desta distorção diminui com a distância de afastamento da linha da discordância. Em posições afastadas da linha da discordância, o retículo cristalino é virtualmente perfeito. Algumas vezes, a discordância aresta na Fig. 4.3 é representada pelo símbolo ⊥, que também indica a posição da linha da discordância. Uma discordância aresta também pode ser formada por um semiplano de átomos adicional que esteja incluído na fração inferior do cristal; a sua designação é feita através do símbolo ⊤.

Existe um outro tipo de discordância, chamado de **discordância espiral**, que pode ser considerado como sendo formado por uma tensão cisalhante que é aplicada para produzir a distorção mostrada na Fig. 4.4*a*: a região anterior superior do cristal é deslocada uma distância atômica para a direita em relação à fração inferior. A distorção atômica associada a uma discordância espiral também é linear e ao longo de uma linha da discordância, a linha *AB* na Fig. 4.4*b*. A discordância espiral tirou seu nome da trajetória ou inclinação em espiral ou helicoidal que é traçada em torno da linha da discordância pelos planos atômicos de átomos. Algumas vezes, o símbolo ↻ é usado para designar uma discordância espiral.

A maioria das discordâncias encontradas em materiais cristalinos não é provavelmente nem uma discordância puramente aresta nem uma discordância puramente espiral, porém exibe componentes que são característicos de ambos os tipos; essas são conhecidas por **discordâncias mistas**. Todos os três tipos de discordâncias estão representados esquematicamente na Fig. 4.5; a distorção da rede cristalina que é produzida ao se distanciar das duas faces é mista, possuindo níveis variáveis de caráter espiral e caráter aresta.

A magnitude e a direção da distorção da rede cristalina que está associada com uma discordância são expressas em termos de um **vetor de Burgers**, representado por um **b**. Vetores de Burgers estão indicados nas Figs. 4.3 e 4.4 para discordâncias aresta e espiral, respectivamente. Adicionalmente, a natureza de uma discordância (isto é, aresta, espiral ou mista) é definida pelas orientações relativas da linha da discordância e pelo vetor de Burgers. Para uma discordância aresta, eles são perpendiculares (Fig. 4.3), enquanto para uma discordância espiral eles são paralelos (Fig. 4.4); eles não são nem perpendiculares nem paralelos para uma discordância mista. Ainda, embora uma discordância mude de direção e de natureza no interior de um cristal (por exemplo, de uma discordância aresta para uma discordância mista, para uma discordância espiral), o vetor de Burgers será o mesmo em todos os pontos ao longo da sua linha. Por exemplo, todas as posições da discordância em curva na Fig. 4.5 terão o vetor de Burgers mostrado. Para os materiais metálicos, o vetor de Burgers para uma discordância irá apontar para uma direção cristalográfica compacta e terá uma magnitude igual ao espaçamento interatômico.

As discordâncias podem ser observadas em materiais cristalinos mediante o uso de técnicas de microscopia eletrônica. Na Fig. 4.6, que representa uma micrografia eletrônica de transmissão de alta ampliação, as linhas escuras são as discordâncias.

Virtualmente, todos os materiais cristalinos contêm algumas discordâncias que foram introduzidas durante a solidificação, durante a deformação plástica e como uma conseqüência das tensões térmicas que resultam de um resfriamento rápido. As discordâncias estão envolvidas na deformação plástica de materiais cristalinos, como será discutido no Cap. 7.

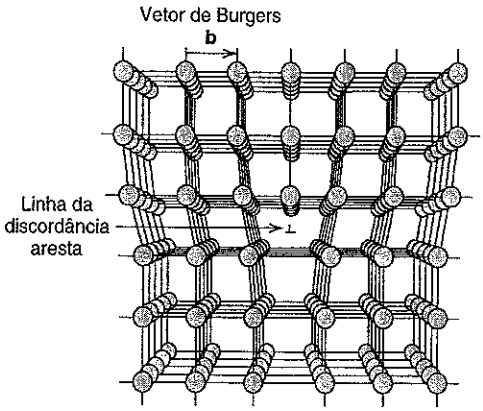


Fig. 4.3 As posições atômicas em torno de uma discordância aresta. Os semiplanos atômicos adicionais estão mostrados em perspectiva. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)

4.5 Defeitos Interfaciais

Os defeitos interfaciais são contornos que possuem duas dimensões e normalmente separam as regiões dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Essas imperfeições incluem as superfícies externas, os contornos de grão, contornos de macla, falhas de empilhamento e os contornos de fases.

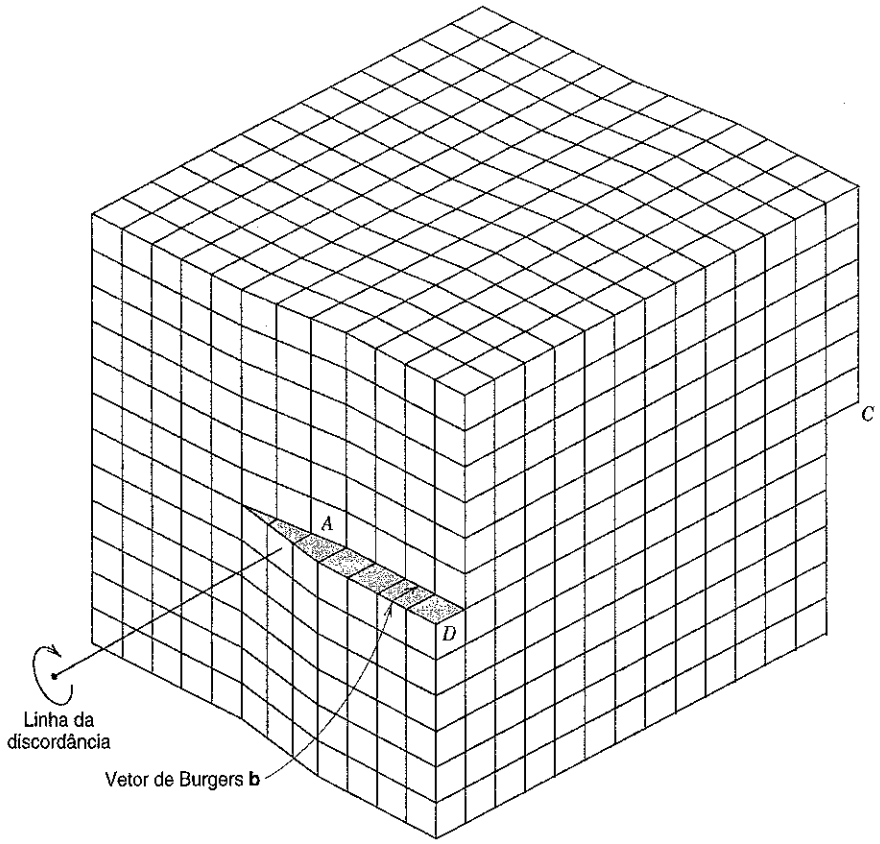
SUPERFÍCIES EXTERNAS

Um dos contornos mais óbvios é a superfície externa, ao longo da qual termina a estrutura do cristal. Os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, e estão, portanto, em um estado de maior energia do que os átomos nas posições interiores. As ligações desses átomos da superfície que não estão completadas dão origem a uma energia de superfície, que é expressa em unidades de energia por unidade de área (J/m^2 ou erg/cm^2). Para reduzir esta energia, os materiais tendem a minimizar, se isto for de todo possível, a área total da superfície. Por exemplo, os líquidos assumem uma forma que possui uma área mínima — as gotículas se tornam esféricas. Obviamente, isso não é possível com os sólidos, que são mecanicamente rígidos.

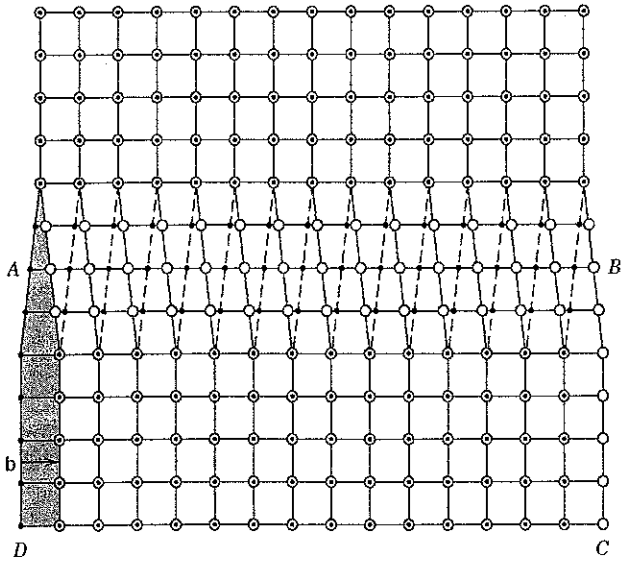
CONTORNOS DE GRÃO

Um outro tipo de defeito interfacial, o contorno de grão, foi introduzido na Seção 3.13 como sendo o contorno que separa dois pequenos grãos ou cristais que possuem diferentes orientações cristalográficas em materiais policristalinos. Um contorno de grão está representado esquematicamente na Fig. 4.7, sob uma perspectiva atômica. Dentro da região do contorno, que possui provavelmente a largura equivalente à distância de apenas alguns poucos átomos, existem alguns desencontros atômicos na transição da orientação cristalina de um grão para aquela de outro grão adjacente.

São possíveis vários graus de desalinhamento cristalográfico entre grãos adjacentes (Fig. 4.7). Quando esse desencontro da orientação é pequeno, da ordem de apenas uns poucos graus, então o termo *contorno de grão de baixo ângulo* é usado. Esses contornos podem ser descritos em termos de arranjos de discordâncias. Um contorno de grão de baixo ângulo simples é formado quando discordâncias aresta estão alinhadas de acordo com a maneira mostrada na Fig. 4.8. Este tipo é chamado de um *contorno inclinado*; o ângulo de desorientação, θ, também está in-

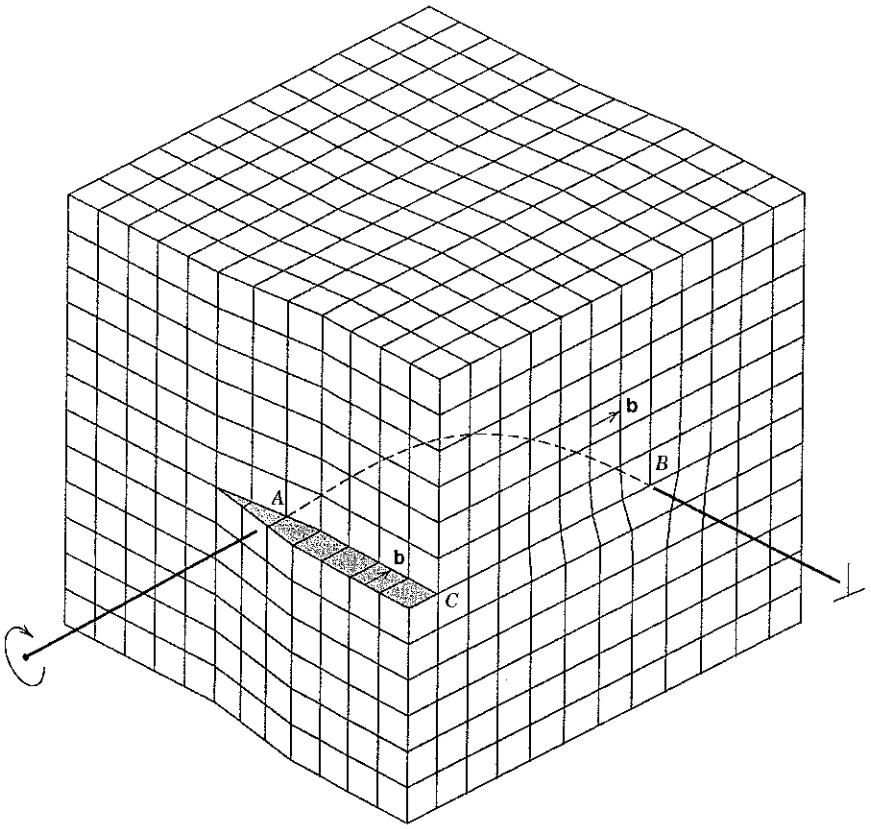


(a)

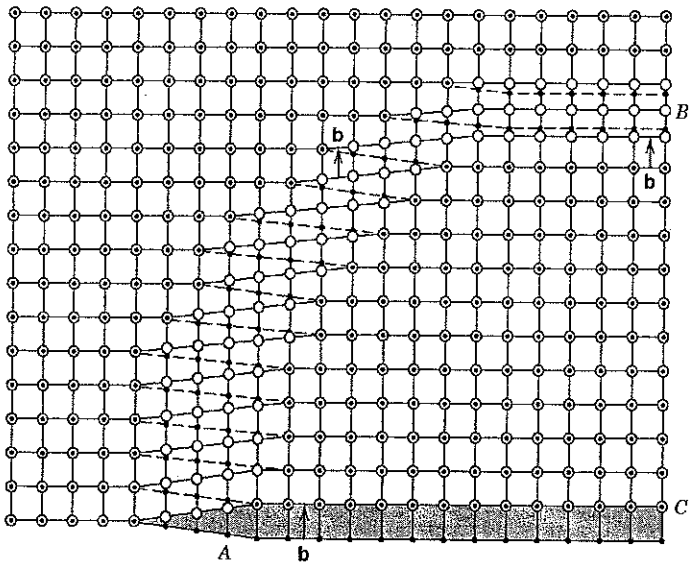


(b)

Fig. 4.4 (*a*) Uma discordância espiral no interior de um cristal. (*b*) A discordância espiral em (*a*) vista por cima. A linha de discordância se estende ao longo da linha *AB*. As posições atômicas acima do plano de deslizamento são designadas por círculos abertos, enquanto aquelas abaixo do plano são designadas por círculos pretos. (A Fig. (*b*) foi tirada de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.)



(a)



(b)

Fig. 4.5 (*a*) Representação esquemática de uma discordância que possui caracteres de discordância aresta, espiral e mista. (*b*) Vista superior, onde os círculos abertos representam posições atômicas acima do plano de deslizamento. Os círculos pretos representam átomos abaixo do plano. No ponto *A*, a discordância é puramente espiral, enquanto no ponto *B* ela é puramente aresta. Para as regiões localizadas entre esses pontos, onde existe uma curvatura na linha da discordância, o caráter é de uma discordância mista entre aresta e espiral. (A Fig. (*b*) foi tirada de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.)

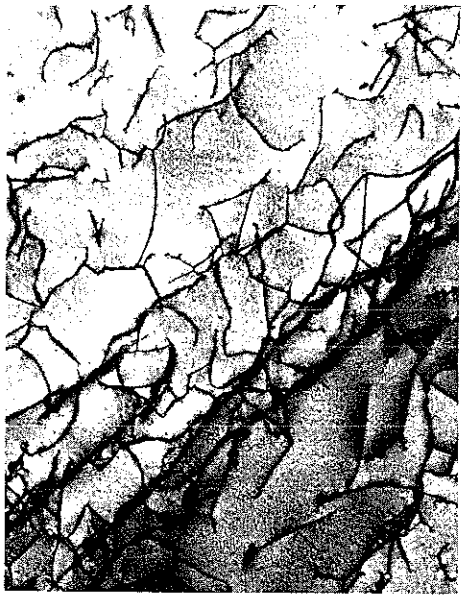


Fig. 4.6 Uma micrografia eletrônica de transmissão de uma liga de titânio na qual as linhas escuras são discordâncias. Ampliação de 51.450×. (Cortesia de M. R. Plichta, Michigan Technological University.)

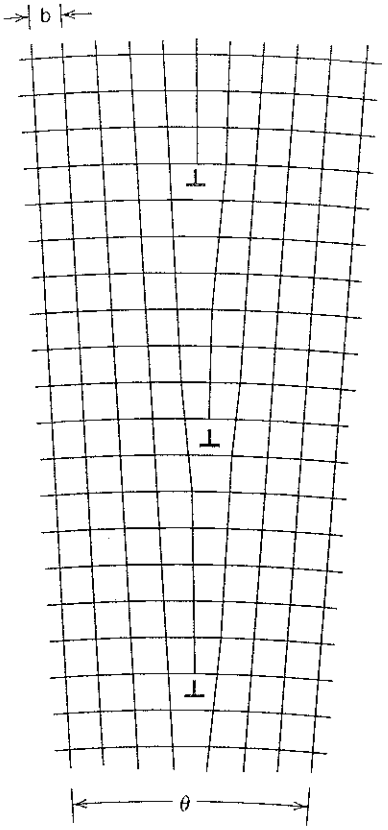


Fig. 4.8 Demonstração de como um contorno inclinado que possui um ângulo de desorientação θ resulta de um alinhamento de discordâncias em cunha.

dicado na figura. Quando o ângulo de desorientação é paralelo ao contorno, tem-se como resultado um *contorno torcido*, que pode ser descrito mediante um arranjo de discordâncias espiral.

Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão (por exemplo, os ângulos de ligação são mais longos). Conseqüentemente, existe uma energia interfacial ou do contorno de grão que é semelhante à energia de superfície descrita anteriormente. A magnitude desta energia é uma função do grau de desorientação, sendo maior para contornos de grande ângulo. Os contornos de grão são quimicamente mais reativos do que os grãos propriamente ditos, como conseqüência dessa energia de contorno. Além disso, os átomos de impureza com freqüência se segregam preferencialmente ao longo desses contornos, devido aos seus maiores estados de energia. A energia interfacial total é menor em materiais com grãos grandes ou grosseiros do que em materiais com grãos mais finos, uma vez que existe menos área de contorno total naqueles primeiros. Os grãos crescem quando se encontram a temperaturas elevadas, a fim de reduzir a energia de contorno total, um fenômeno explicado na Seção 7.13.

Apesar desse arranjo desordenado dos átomos e da falta de uma ligação regular ao longo dos contornos de grãos, um mate-

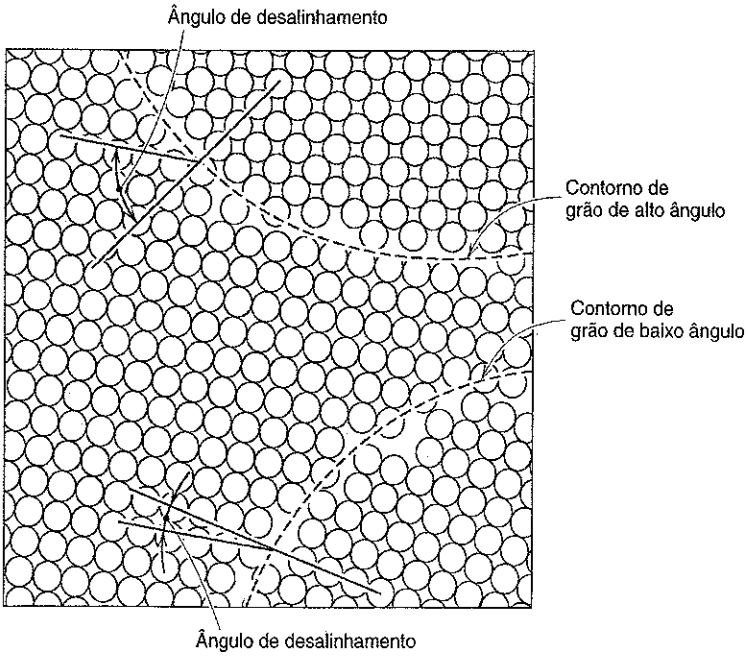


Fig. 4.7 Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto ângulos, bem como as posições atômicas adjacentes.

rial policristalino ainda é muito forte; forças de coesão estão presentes no interior e através do contorno. Além disso, a densidade de uma amostra de um material policristalino é virtualmente idêntica àquela de um monocristal feito do mesmo material.

CONTORNOS DE MACLA

Um *contorno de macla* é um tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria específica em espelho da rede cristalina; isto é, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado do contorno (Fig. 4.9). A região de material entre esses contornos é chamada apropriadamente de *macla*. As maclas resultam de deslocamentos atômicos que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento aplicadas (maclas de deformação), e também durante tratamentos térmicos de recozimento realizados após deformações (maclas de recozimento). A maclagem ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica, ambos os quais dependem da estrutura cristalina. As maclas de recozimento são encontrados tipicamente em metais que possuem uma estrutura cristalina CFC, enquanto as maclas de deformação são observadas em metais com estruturas CCC e HC. O papel das maclas de deformação no processo de deformação será discutido na Seção 7.7. Maclas de recozimento podem ser observadas na fotomicrografia da amostra de latão policristalino mostrada na Fig. 4.11*c*. As maclas correspondem àquelas regiões que possuem laterais relativamente retas e paralelas, bem como um contraste visual diferente daquele apresentado pelas regiões não macladas dos grãos no interior dos quais eles se encontram. Uma explicação para a variedade de contrastes de textura encontrada nesta fotomicrografia é dada na Seção 4.9.

DEFEITOS INTERFACIAIS DIVERSOS

Outros defeitos interfaciais possíveis são as falhas de empilhamento, os contornos de fase e as paredes de domínio ferromagnético. As falhas de empilhamento são encontradas em metais CFC quando existe uma interrupção na seqüência de empilhamento *ABCABCABC*... dos planos compactos (Seção 3.11). Os contornos de fase existem em materiais com múltiplas fases (Seção 9.3), através dos quais há uma mudança repentina nas características físicas e/ou químicas. Para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, o contorno que separa as regiões que possuem diferentes direções de magnetização é conhecido como uma parede de domínio, que será discutida na Seção 21.7.

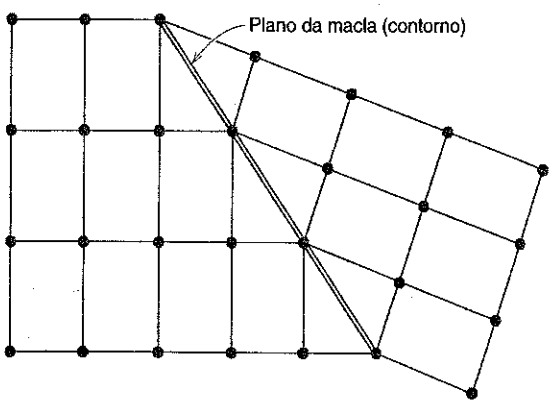


Fig. 4.9 Diagrama esquemático mostrando um plano ou contorno de macla e as posições atômicas adjacentes (círculos escuros).

Uma energia interfacial está associada a cada um dos defeitos discutidos nesta seção. A magnitude desta energia depende do tipo de contorno e irá variar de material para material. Normalmente, a energia interfacial será maior para as superfícies externas e menor para as paredes de domínio.

4.6 Defeitos Volumétricos ou de Massa

Existem outros tipos de defeitos presentes em todos os materiais sólidos que são muito maiores do que todos aqueles que foram discutidos até agora. Estes incluem poros, trincas, inclusões exógenas e outras fases. São normalmente introduzidos durante as etapas de processamento e fabricação. Alguns desses defeitos e seus efeitos sobre as propriedades dos materiais serão discutidos nos capítulos subseqüentes.

4.7 Vibrações Atômicas

Todos os átomos presentes em um material sólido estão vibrando muito rapidamente em torno da sua posição reticular dentro do cristal. Em um certo sentido, essas vibrações podem ser consideradas imperfeições ou defeitos. Em um dado momento, os átomos em um material não estão todos vibrando com a mesma freqüência e amplitude, tampouco com a mesma energia. Para uma dada temperatura existirá uma distribuição das energias dos átomos constituintes em torno de um valor de energia médio. Ao longo do tempo, a energia vibracional de qualquer átomo específico também irá variar de uma maneira aleatória. Com o aumento da temperatura, essa energia média aumenta, e, de fato, a temperatura de um sólido é realmente apenas uma medida da atividade vibracional média dos átomos e moléculas que compõem o sólido. À temperatura ambiente, uma freqüência de vibração típica está na ordem de 10^{13} vibrações por segundo, enquanto a amplitude é de uns poucos milésimos de nanômetro.

Muitas propriedades e processos em sólidos são manifestações deste movimento de vibração apresentado pelos átomos. Por exemplo, a fusão ocorre quando as vibrações são vigorosas o suficiente para romper grandes números de ligações atômicas. Uma discussão mais detalhada a respeito das vibrações atômicas e das suas influências sobre as propriedades dos materiais será apresentada no Cap. 20.

EXAME MICROSCÓPICO

4.8 Informações Gerais

Ocasionalmente, torna-se necessário ou desejável examinar os elementos estruturais e os defeitos que influenciam as propriedades dos materiais. A capacidade de executar tais exames é importante, em primeiro lugar para assegurar que as associações entre as propriedades e a estrutura (e os defeitos) sejam compreendidas da forma apropriada, e em segundo lugar para prever as propriedades de materiais, uma vez que essas relações tenham sido estabelecidas. Várias dessas técnicas usualmente empregadas em tais investigações são discutidas a seguir.

Alguns elementos estruturais possuem dimensões *macroscópicas*, isto é, são grandes o suficiente para serem observados a olho nu. Por exemplo, a forma e o tamanho ou diâmetro médios

Fig. 4.10 Um lingote de chumbo policristalino de elevada pureza, onde os grãos individuais podem ser identificados. Ampliação de 0,7×. (Reproduzido com permissão do *Metals Handbook*, Vol. 9, 9th edition, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.)

dos grãos para uma amostra policristalina são elementos estruturais importantes. Os grãos macroscópicos ficam freqüentemente evidentes nos postes de iluminação de rua feitos em alumínio e também em latões de lixo. Grãos relativamente grandes, em diferentes texturas, são claramente visíveis sobre a superfície do lingote de chumbo secionado que está mostrado na Fig. 4.10. Contudo, na maioria dos materiais, os grãos constituintes possuem dimensões *microscópicas*, com diâmetros que podem ser da ordem de alguns micra,[5] e seus detalhes devem ser investigados utilizando-se algum tipo de microscópio. O tamanho e a forma do grão são apenas duas características do que é conhecido por **microestrutura**. Estas e outras características microestruturais serão discutidas em capítulos subseqüentes.

4.9 Microscopia

Tanto os microscópios óticos como os microscópios eletrônicos são usados com freqüência em **microscopia**. Estes instrumentos auxiliam nas investigações das características microestruturais de todos os tipos de materiais. A maioria dessas técnicas emprega equipamentos fotográficos em conjunto com o microscópio. A fotografia na qual a imagem é registrada é chamada de **fotomicrografia**.

Microscopia Ótica

Com a microscopia ótica, o microscópio ótico é utilizado para estudar a microestrutura; sistemas óticos e de iluminação são os seus elementos básicos. Para materiais opacos à luz visível (todos os metais e muitos materiais cerâmicos e poliméricos), apenas a superfície do material está sujeita a observação, e o microscópio ótico deve ser usado em uma modalidade de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. As investigações desse tipo são freqüentemente chamadas de *metalográficas*, uma vez que os metais foram os primeiros materiais a serem examinados utilizando-se esta técnica.

Normalmente, preparos de superfície cuidadosos e meticulosos são necessários para revelar os detalhes importantes da microestrutura. A superfície da amostra deve ser primeiro lixada e polida, até atingir um acabamento liso e espelhado. Isso é conseguido utilizando-se papéis e pós abrasivos sucessivamente mais finos. A microestrutura é revelada mediante aplicação de um tratamento de superfície que usa um reagente químico apropriado, em um procedimento conhecido por *ataque químico*. A reatividade química dos grãos de alguns materiais monofásicos depende da orientação cristalográfica. Conseqüentemente, em uma amostra policristalina, as características apresentadas após o ataque químico variam de grão para grão. A Fig. 4.11*b* mostra como a luz que incide em uma direção normal à superfície do grão é refletida por três grãos diferentes que tiveram as suas superfícies submetidas a ataque químico, onde cada grão possui uma orientação diferente. A Fig. 4.11*a* mostra a estrutura da superfície da maneira como ela pode parecer quando vista através de um microscópio; o brilho ou textura de cada grão depende das suas propriedades de reflectância. Uma fotomicrografia de uma amostra policristalina que exibe essas características está mostrada na Fig. 4.11*c*.

Além disso, pequenos sulcos são formados ao longo dos contornos dos grãos, como conseqüência do processo de ataque químico. Uma vez que os átomos ao longo das regiões dos contornos de grãos são quimicamente mais reativos, ele se dissolvem a uma velocidade maior do que aqueles que estão localizados no interior dos grãos. Esses sulcos se tornam identificáveis quando são vistos sob um microscópio, pois refletem a luz em ângulos diferentes daqueles apresentados pelos grãos propriamente ditos; este efeito está mostrado na Fig. 4.12*a*. A Fig. 4.12*b* mostra uma fotomicrografia de uma amostra policristalina para a qual os sulcos nos contornos dos grãos são claramente visíveis como linhas escuras.

Quando a microestrutura de uma liga com duas fases é examinada, seleciona-se um agente de ataque químico que seja capaz de produzir uma textura diferente para cada fase, de modo que as diferentes fases possam ser distinguidas umas das outras.

Microscopia Eletrônica

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

Uma imagem da estrutura sob investigação é formada utilizando-se feixes de elétrons em lugar de radiação luminosa. De acordo com a mecânica quântica, um elétron a alta velocidade irá adotar características ondulatórias, possuindo um comprimento de onda inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerado através de voltagens elevadas, os elétrons podem adquirir comprimentos de onda da ordem de 0,003 nm (3 pm). As grandes ampliações e poderes de resolução desses microscópios são conseqüência dos curtos comprimentos de onda dos feixes de elétrons. O feixe de elétrons é focado e a imagem é formada através de lentes magnéticas; em todos os demais aspectos, a geometria dos componentes do microscópio é essencialmente a mesma dos sistemas óticos. Ambas as modalidades de operação — com feixes de transmissão e feixes de reflexão — são possíveis com os microscópios eletrônicos.

[5]Um mícron (μm), às vezes chamado também de micrômetro, equivale a 10^{-6} m.

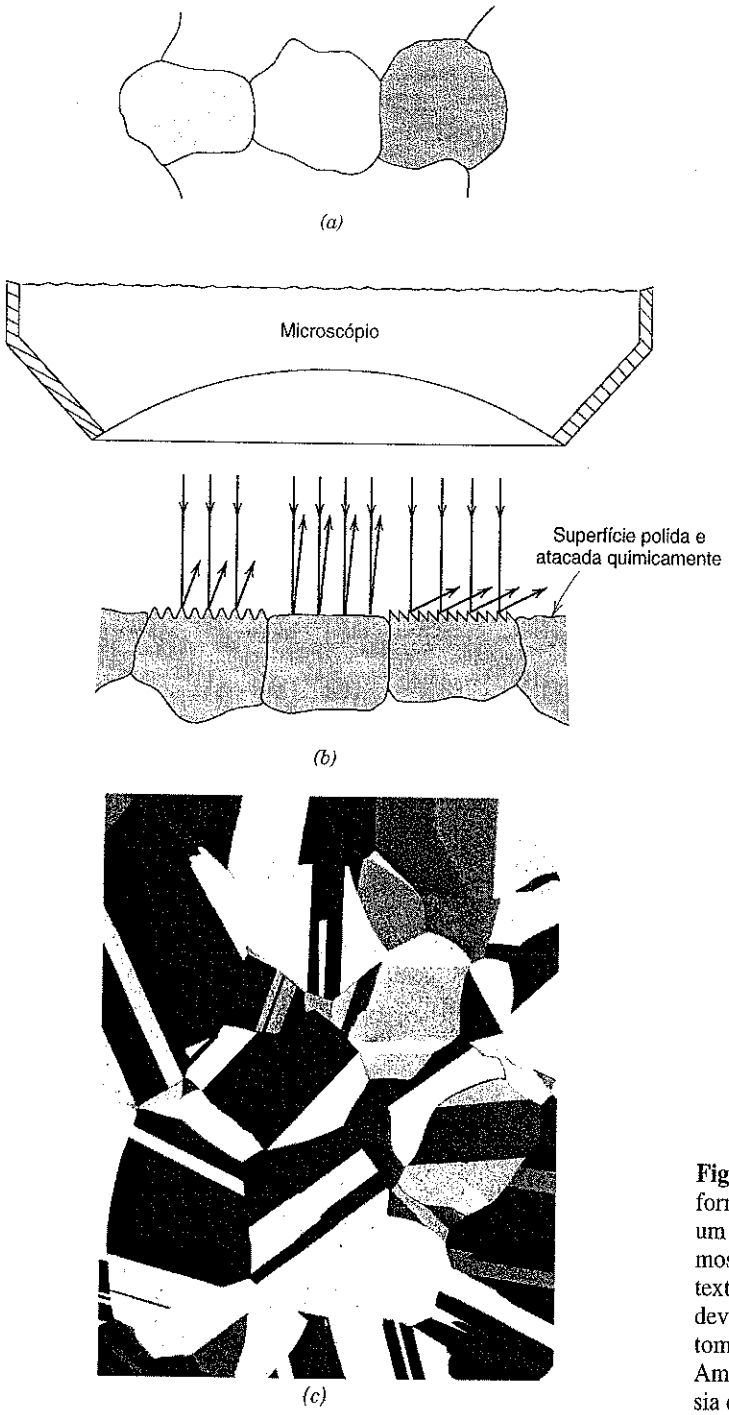


Fig. 4.11 (*a*) Grãos polidos e atacados quimicamente da forma como eles aparecem quando são vistos através de um microscópio ótico. (*b*) Seção feita através desses grãos mostrando como as características do ataque químico e a textura da superfície resultante variam de grão para grão devido a diferenças na orientação cristalográfica. (*c*) Fotomicrografia de uma amostra de latão policristalino. Ampliação de 60×. (Esta fotomicrografia é uma cortesia de J. E. Burke, General Electric Co.)

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A imagem vista com um **microscópio eletrônico de transmissão (MET)** é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são produzidos pelas diferenças na dispersão ou difração do feixe que são produzidas entre os vários elementos da microestrutura ou defeitos. Uma vez que os materiais sólidos são altamente absorventes para feixes de elétrons, para uma amostra poder ser examinada ela deve ser preparada na forma de uma película muito fina; isso assegura a transmissão de pelo menos uma fração apreciável do feixe incidente através da amostra. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou sobre um filme fotográfico, de modo que a imagem possa ser vista. Ampliações que se aproximam a 1.000.000× (um milhão de vezes) são possíveis mediante o uso da microscopia eletrônica de transmissão, usada com freqüência no estudo de discordâncias.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é a **microscopia eletrônica de varredura (MEV)**. A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar

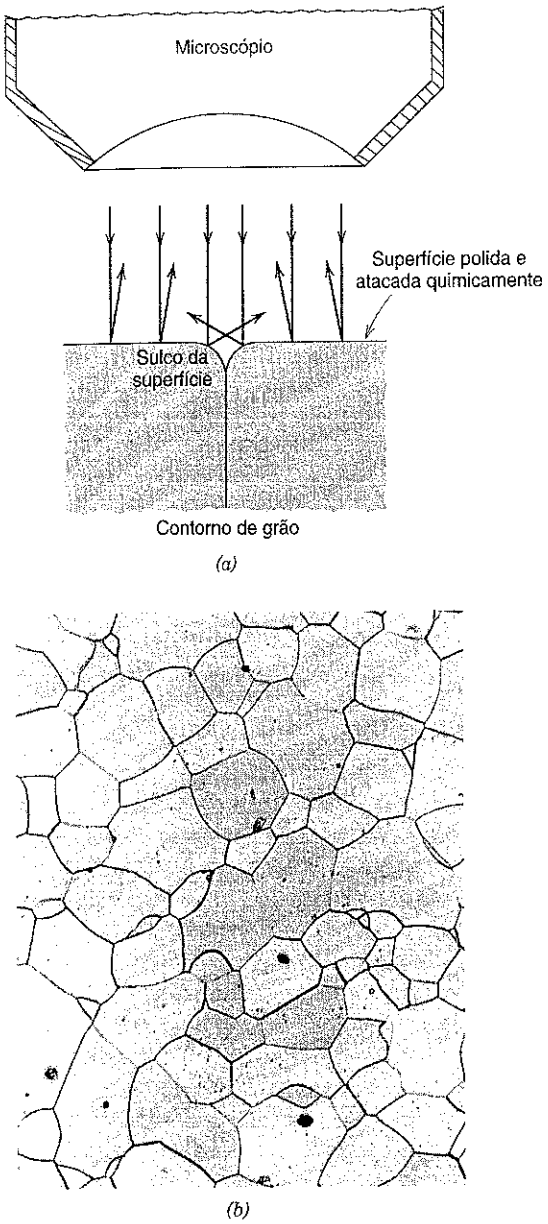


Fig. 4.12 (*a*) Seção de um contorno de grão e seu sulco de superfície, que foi produzido através de ataque químico. As características de reflexão da luz na vizinhança do sulco também estão mostradas. (*b*) Fotomicrografia da superfície de uma amostra de uma liga ferro-cromo policristalina, polida e atacada quimicamente, onde os contornos dos grãos aparecem escuros. Ampliação de 100×. (Esta fotomicrografia é uma cortesia de L. C. Smith e C. Brady, the National Bureau of Standards, Washington, DC.)

polida e ter sido submetida a ataque químico, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não-condutores. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 diâmetros, da mesma forma que também são possíveis profundidades de campo muito grandes. Equipamentos acessórios permitem as análises qualitativa e semiquantitativa da composição elementar em áreas muito localizadas da superfície.

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização de materiais. Isso se tornará evidente nos capítulos subseqüentes, que correlacionam a microestrutura com várias características e propriedades dos materiais. O exame da microestrutura também é usado para determinar a modalidade de uma fratura mecânica, para prever as propriedades mecânicas de ligas, para verificar se uma liga foi submetida a um tratamento térmico da maneira adequada, e também para projetar ligas com novas combinações de propriedades.

MICROSCOPIA COM SONDA DE VARREDURA

Na última década e meia, o campo da microscopia experimentou uma revolução com o desenvolvimento de uma nova família de microscópios com sonda de varredura. Este **microscópio com sonda de varredura (MSV)**, para o qual existem diversas variedades, difere dos microscópios óticos e eletrônicos pelo fato de que nem a luz nem elétrons são usados para formar uma imagem. Neste caso, o microscópio gera um mapa topográfico, em uma escala atômica, que é uma representação das propriedades da superfície e das características da amostra que está sendo examinada. Algumas das características que diferenciam a MSV de outras técnicas de microscopia são as seguintes:

- É possível a realização de um exame na escala nanométrica, uma vez que são possíveis ampliações de até $10^9\times$; é possível obter resoluções muito melhores do que com qualquer outra técnica de microscopia.

- São geradas imagens ampliadas tridimensionais, que fornecem informações topográficas sobre as características de interesse.

- Alguns MSV podem ser operados em uma variedade de ambientes (por exemplo, vácuo, ar, líquido); dessa forma, uma amostra particular pode ser examinada no seu ambiente mais apropriado.

Os microscópios com sonda de varredura empregam uma minúscula sonda, que possui uma extremidade extremamente fina e que é colocada em grande proximidade (isto é, dentro de uma distância da ordem do nanômetro) com a superfície da amostra. Essa sonda é então submetida a uma varredura de exploração através do plano da superfície. Durante a varredura, a sonda experimenta deflexões perpendiculares a este plano, em resposta a interações eletrônicas ou de uma outra natureza que existem entre a sonda e a superfície da amostra. Os movimentos da sonda nas direções paralela ao plano da superfície e para fora do plano da superfície são controlados por meio de componentes cerâmicos piezoelétricos (Seção 19.24), que possuem resoluções da ordem do nanômetro. Adicionalmente, esses movimentos da sonda são monitorados eletronicamente e transferidos para um computador, onde são armazenados. O computador gera, então, a imagem tridimensional da superfície.

As técnicas específicas de microscopia com sonda de varredura diferem umas das outras em relação ao tipo da interação que é monitorada. Micrografias de força atômica onde as estruturas atômica e molecular podem ser observadas são mostradas no início do Cap. 2 e nas Lâminas Coloridas I e J.

Essas novas técnicas de MSV, que permitem o exame das superfícies dos materiais nos níveis atômico e molecular, fornecem uma riqueza de informações sobre uma gama de materiais, desde *chips* de circuitos integrados até moléculas biológicas. De fato, o advento da MSV nos ajudou a entrar na era dos nanomateriais — materiais cujas propriedades são projetadas através da engenharia de suas estruturas atômicas e moleculares.

4.10 Determinação do Tamanho de Grão

O **tamanho de grão** é uma característica determinada com freqüência quando as propriedades de um material policristalino estão sendo consideradas. Nesse sentido, existe um número de técnicas segundo as quais o tamanho é especificado em termos da área, volume ou diâmetro médios do grão. O tamanho de grão pode ser estimado mediante o uso de um método de interseção, descrito conforme a seguir. Linhas retas, todas com o mesmo comprimento, são desenhadas sobre várias micrografias que mostram a estrutura do grão. Os grãos interceptados por cada segmento de linha são contados; o comprimento da linha é então dividido por uma média do número de grãos que foram interceptados. Para a obtenção dessa média são considerados todos os segmentos de linha. O diâmetro médio do grão é determinado pela divisão deste resultado pela ampliação linear das fotomicrografias.

Entretanto, o método mais comumente utilizado é provavelmente aquele que foi desenvolvido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM — *American Society for Testing and Materials*).[6] A ASTM preparou vários quadros de comparação padronizados, todos contendo diferentes tamanhos médios de grão. A cada um destes quadros é atribuído um número, que varia entre 1 e 10, e que é conhecido por *número do tamanho de grão*; quanto maior for este número, menor será o tamanho dos grãos em uma amostra. Uma amostra deve ser preparada da maneira apropriada para revelar a estrutura do grão, sendo fotografada com uma ampliação de 100×. O tamanho de grão é expresso em termos do número do tamanho de grão no quadro cujos grãos mais se assemelham àqueles na micrografia. Dessa forma, é possível uma determinação visual relativamente simples e conveniente do número do tamanho de grão. O número do tamanho de grão é amplamente usado na especificação de aços.

O raciocínio que está por trás da atribuição do número do tamanho de grão a esses diferentes quadros é o descrito a seguir. Se n representa o número do tamanho de grão e N representa o número médio de grãos por polegada quadrada a uma ampliação de 100×, esses dois parâmetros estão relacionados através da expressão

$$N = 2^{n-1} \tag{4.16}$$

RESUMO

Todos os materiais sólidos contêm grandes números de imperfeições ou desvios da perfeição cristalina. Os vários tipos de imperfeição são classificados com base nas suas geometrias e tamanhos. Defeitos pontuais são aqueles associados com uma ou duas posições atômicas, incluindo lacunas (ou sítios vagos na rede cristalina), auto-intersticiais (átomos hospedeiros que ocupam sítios intersticiais) e átomos de impurezas.

Uma solução sólida pode se formar quando átomos de impurezas são adicionados a um sólido, em cujo caso a estrutura cristalina original é mantida e nenhuma nova fase é formada. Para soluções sólidas substitucionais, os átomos de impureza substituem os átomos hospedeiros, e uma solubilidade apreciável é possível somente quando os diâmetros atômicos e as eletronegatividades para ambos os átomos são semelhantes, quando ambos os elementos apresentam a mesma estrutura cristalina, e quando os átomos de impureza possuem uma valência que é a mesma ou menor do que aquela do material hospedeiro. As soluções sólidas intersticiais se formam para átomos de impureza relativamente pequenos, que ocupam os sítios intersticiais entre os átomos hospedeiros.

A composição de uma liga pode ser especificada em porcentagem em peso ou porcentagem atômica. A base para os cálculos de porcentagem em peso é o peso (ou massa) de cada constituinte da liga em relação ao peso total da liga. As porcentagens atômicas são calculadas em termos do número de moles de cada constituinte em relação ao número total de moles de todos os elementos que compõem a liga.

As discordâncias são defeitos cristalinos unidimensionais para os quais existem dois tipos puros que são: aresta e espiral. Uma discordância aresta pode ser considerada em termos da distorção do retículo cristalino ao longo da extremidade de um semiplano adicional de átomos; uma discordância espiral, como uma inclinação planar com formato helicoidal. No caso de discordâncias mistas, são encontrados componentes tanto de discordâncias puramente aresta como de discordâncias puramente espiral. A magnitude e a direção da distorção da rede cristalina que está associada com uma discordância são especificadas pelo seu vetor de Burgers. As orientações relativas do vetor de Burgers e da linha da discordância são (1) perpendiculares para a discordância aresta, (2) paralelas para a discordância espiral, e (3) nem paralelas nem perpendiculares para as discordâncias mistas.

Outras imperfeições incluem defeitos interfaciais [superfícies externas, contornos de grãos (tanto os de baixo ângulo, quanto os de alto ângulo), contornos de maclas etc.], defeitos volumétricos (trincas, poros etc.) e vibrações atômicas. Cada tipo de imperfeição possui alguma forma de influência sobre as propriedades de um material.

Muitos dos defeitos importantes e dos elementos estruturais dos materiais possuem dimensões microscópicas, e a observação destes só é possível com o auxílio de um microscópio. Tanto microscópios óticos como microscópios eletrônicos são empregados, geralmente em conjunto com equipamentos fotográficos. As modalidades transmissiva e refletiva são possíveis para cada tipo de microscópio; a preferência é ditada pela natureza da amostra, bem como pelo elemento estrutural ou pelo defeito a ser examinado.

Foram desenvolvidas técnicas mais recentes de microscopia com sonda de varredura, que geram mapas topográficos que representam as propriedades da superfície e as características da amostra. Exames nos níveis atômico e molecular são possíveis utilizando-se essas técnicas.

O tamanho de grão de materiais policristalinos é freqüentemente determinado através de técnicas fotomicrográficas. Dois métodos são comumente empregados: interseção e quadros de comparação padronizados.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Auto-intersticial
Composição
Constante de Boltzmann
Defeito pontual
Discordância aresta
Discordância espiral
Discordância mista
Fotomicrografia
Imperfeição
Lacuna
Liga
Linha da discordância
Microestrutura
Microscopia
Microscópio com sonda de varredura (MSV)
Microscópio eletrônico de transmissão (MET)
Microscópio eletrônico de varredura (MEV)
Porcentagem atômica
Porcentagem em peso

[6] A Norma ASTM E112, "Métodos Padronizados para Estimativa do Tamanho Médio dos Grãos de Metais" ("*Standard Methods for Estimating the Average Grain Size for Metals*").

Solução sólida
Solução sólida intersticial
Solução sólida substitucional
Soluto
Solvente
Tamanho de grão
Vetor de Burgers
Vibração atômica

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 1985.

Moffatt, W. G., G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley & Sons, New York, 1964.

Phillips, V. A., *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

Van Bueren, H. G., *Imperfections in Crystals*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (Wiley-Interscience, New York), 1960.

Vander Voort, G. F., *Metallography, Principles and Practice*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

4.1 Calcule a fração dos sítios atômicos que estão vagos para o chumbo na sua temperatura de fusão de 327°C (600°F). Suponha uma energia para a formação de lacunas equivalente a 0,55 eV/átomo.

4.2 Calcule o número de lacunas por metro cúbico no ferro a 850°C. A energia para a formação de lacunas é de 1,08 eV/átomo. Adicionalmente, a densidade e o peso atômico para o Fe são 7,65 g/cm^3 e 55,85 g/mol, respectivamente.

4.3 Calcule a energia para a formação de lacunas na prata, sabendo-se que o número de lacunas em equilíbrio a 800°C (1073 K) é de $3,6 \times 10^{23}$ m^{-3}. O peso atômico e a densidade (a 800°C) para a prata são, respectivamente, 107,9 g/mol e 9,5 g/cm^3.

4.4 Abaixo, estão tabulados os valores para o raio atômico, a estrutura cristalina, a eletronegatividade e as valências mais comuns para vários elementos. Para aqueles que são não-metais, apenas os raios atômicos estão indicados.

Elemento	*Raio Atômico (nm)*	*Estrutura Cristalina*	*Eletronegatividade*	*Valência*
Cu	0,1278	CFC	1,9	+2
C	0,071			
H	0,046			
O	0,060			
Ag	0,1445	CFC	1,9	+1
Al	0,1431	CFC	1,5	+3
Co	0,1253	HC	1,8	+2
Cr	0,1249	CCC	1,6	+3
Fe	0,1241	CCC	1,8	+2
Ni	0,1246	CFC	1,8	+2
Pd	0,1376	CFC	2,2	+2
Pt	0,1387	CFC	2,2	+2
Zn	0,1332	HC	1,6	+2

Quais desses elementos você esperaria que formassem o seguinte com o cobre:

(a) Uma solução sólida substitucional com solubilidade completa?
(b) Uma solução sólida substitucional com solubilidade incompleta?
(c) Uma solução sólida intersticial?

4.5 Para as estruturas cristalinas CFC e CCC, existem dois tipos diferentes de sítios intersticiais. Em cada caso, um tipo de sítio é maior do que o outro, e este sítio maior é normalmente ocupado por átomos de impurezas. Para a estrutura cristalina CFC, esse sítio maior está localizado no centro de cada uma das arestas da célula unitária; este é conhecido por sítio intersticial octaédrico. Por outro lado, na estrutura CCC, o maior tipo de sítio é encontrado nas posições 0, 1/2, 1/4 — isto é, sobre as faces {100}, estando estes situados a meio caminho entre duas arestas da célula unitária sobre esta face e a um quarto da distância entre as outras duas arestas da célula unitária; este é conhecido por sítio intersticial tetraédrico. Tanto para a estrutura cristalina CFC como para a estrutura CCC, calcule o raio r de um átomo de impureza que irá se ajustar exatamente no interior desses sítios, em termos do raio atômico R do átomo hospedeiro.

4.6 Deduza as seguintes equações:

(a) Equação 4.7a.
(b) Equação 4.9a.
(c) Equação 4.10a.
(d) Equação 4.11b.

4.7 Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que consiste em 30%p Zn e 70%p Cu?

4.8 Qual é a composição, em porcentagem em peso, de uma liga que consiste em 6%a Pb e 94%a Sn?

4.9 Calcule a composição, em porcentagem em peso, de uma liga que contém 218,0 kg de titânio, 14,6 kg de alumínio, e 9,7 kg de vanádio.

4.10 Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que contém 98 g de estanho e 65 g de chumbo?

4.11 Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que contém 99,7 lb_m de cobre, 102 lb_m de zinco e 2,1 lb_m de chumbo?

4.12 Qual é a composição, em porcentagem atômica, de uma liga que consiste em 97%p Fe e 3%p Si?

4.13 Converta a composição em porcentagem atômica obtida no Problema 4.11 para porcentagem em peso.

4.14 Calcule o número de átomos por metro cúbico no alumínio.

4.15 A concentração de carbono em uma liga ferro-carbono é de 0,15%p. Qual é a concentração em quilogramas de carbono por metro cúbico de liga?

4.16 Determine a densidade aproximada de um latão com alto teor de chumbo que possui uma composição de 64,5%p Cu, 33,5%p Zn, e 2%p Pb.

4.17 Para uma solução sólida que consiste em dois elementos (designados como 1 e 2), algumas vezes é desejável determinar o número de átomos por centímetro cúbico de um elemento em uma solução sólida, N_1, dada a concen-

tração daquele elemento especificada em porcentagem em peso, C_1. Esse cálculo é possível utilizando a seguinte expressão:

$$N_1 = \frac{N_A C_1}{\frac{C_1 A_1}{\rho_1} + \frac{A_1}{\rho_2}(100 - C_1)} \tag{4.17}$$

onde

N_A = número de Avogadro
ρ_1 e ρ_2 = densidades dos dois elementos
A_1 = o peso atômico do elemento 1

Deduza a Eq. 4.17 usando a Eq. 4.2 e as expressões contidas na Seção 4.3.

4.18 O ouro forma uma solução sólida substitucional com a prata. Calcule o número de átomos de ouro por centímetro cúbico para a liga prata-ouro que contém 10%p Au e 90%p Ag. As densidades do ouro puro e da prata pura são de 19,32 e 10,49 g/cm^3, respectivamente.

4.19 O germânio forma uma solução sólida substitucional com o silício. Calcule o número de átomos de germânio por centímetro cúbico para a liga germânio-silício que contém 15%p Ge e 85%p Si. As densidades do germânio puro e do silício puro são de 5,32 e 2,33 g/cm^3, respectivamente.

4.20 Algumas vezes é desejável ser capaz de determinar a porcentagem em peso de um elemento, C_1, que irá produzir uma concentração específica em termos do número de átomos por centímetro cúbico, N_1, para uma liga composta por dois tipos de átomos. Este cálculo é possível utilizando-se a seguinte expressão:

$$C_1 = \frac{100}{1 + \frac{N_A \rho_2}{N_1 A_1} - \frac{\rho_2}{\rho_1}} \tag{4.18}$$

onde

N_A = Número de Avogadro
ρ_1 e ρ_2 = densidades dos dois elementos
A_1 e A_2 = os pesos atômicos dos dois elementos

Deduza a Eq. 4.18 usando a Eq. 4.2 e as expressões contidas na Seção 4.3.

4.21 O molibdênio forma uma solução sólida substitucional com o tungstênio. Calcule a porcentagem em peso do molibdênio que deve ser adicionada ao tungstênio para produzir uma liga que contenha $1,0 \times 10^{22}$ átomos de Mo por centímetro cúbico. As densidades do Mo puro e do W puro são de 10,22 e 19,30 g/cm^3, respectivamente.

4.22 O nióbio forma uma solução sólida substitucional com o vanádio. Calcule a porcentagem em peso do nióbio que deve ser adicionada ao vanádio para produzir uma liga que contenha $1,55 \times 10^{22}$ átomos de Nb por centímetro cúbico. As densidades do Nb puro e do V puro são de 8,57 e 6,10 g/cm^3, respectivamente.

4.23 Tanto o cobre como a platina possuem estrutura cristalina CFC, e o cobre forma uma solução sólida substitucional para concentrações com até aproximadamente 6%p Cu à temperatura ambiente. Calcule o comprimento da aresta para a célula unitária de uma liga que contém 95%p Pt e 5%p Cu.

4.24 Cite as orientações relativas para o vetor de Burgers-linha da discordância para discordâncias aresta, espiral e mistas.

4.25 Para as estruturas cristalinas CFC e CCC, o vetor de Burgers **b** pode ser expresso através da seguinte relação

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2}[hkl]$$

onde a representa o comprimento da aresta da célula unitária e $[hkl]$ a direção cristalográfica que possui a maior densidade atômica linear.

(a) Quais são as representações do vetor de Burgers para as estruturas cristalinas CFC, CCC e cúbica simples? Ver os Problemas 3.42 e 3.43 ao final do Cap. 3.
(b) Se a magnitude do vetor de Burgers $|\mathbf{b}|$ equivale a

$$|\mathbf{b}| = \frac{a}{2}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

determine os valores de $|\mathbf{b}|$ para o alumínio e o tungstênio. Você pode desejar consultar a Tabela 3.1.

4.26 **(a)** A energia de superfície de um monocristal depende da orientação cristalográfica em relação à superfície. Explique por que isso acontece.
(b) Para um cristal CFC, como o alumínio, você esperaria que a energia de superfície para um plano (100) fosse maior ou menor do que aquela para um plano (111)? Por quê?

4.27 **(a)** Para um dado material, você esperaria que a energia de superfície fosse maior que, igual ou menor que a energia do contorno de grão? Por quê?
(b) A energia do contorno de grão para um contorno de grão de baixo ângulo é menor do que aquela para um de alto ângulo. Por que isso acontece?

4.28 **(a)** Descreva sucintamente uma macla e um contorno de macla.
(b) Cite a diferença entre maclas de deformação e maclas de recozimento.

4.29 Para cada uma das seguintes seqüências de empilhamento encontradas em metais CFC, cite o tipo de defeito planar que existe:

(a) ...*ABCABCBACBA*...
(b) ...*ABCABCBCABC*...
Agora, copie as seqüências de empilhamento e indique a(s) posição(ões) do(s) defeito(s) planar(es) com uma linha pontilhada.

4.30 Usando o método da interseção, determine o tamanho médio de grão, em milímetros, de uma amostra cuja microestrutura está mostrada na Fig. 4.12*b*; suponha que a ampliação é de 100× e use pelo menos sete segmentos de linha reta.

4.31 Empregando a técnica da interseção, determine o tamanho médio de grão para a amostra de aço cuja microestrutura está mostrada na Fig. 9.23*a*; utilize pelo menos sete segmentos de linha reta.

4.32 **(a)** Para um tamanho de grão ASTM número 4, aproximadamente quantos grão devem existir por polegada quadrada em uma micrografia tirada com uma ampliação de 100×?

(b) Estime o número do tamanho de grão para a fotomicrografia mostrada na Fig. 4.12*b*, admitindo uma ampliação de 100×.

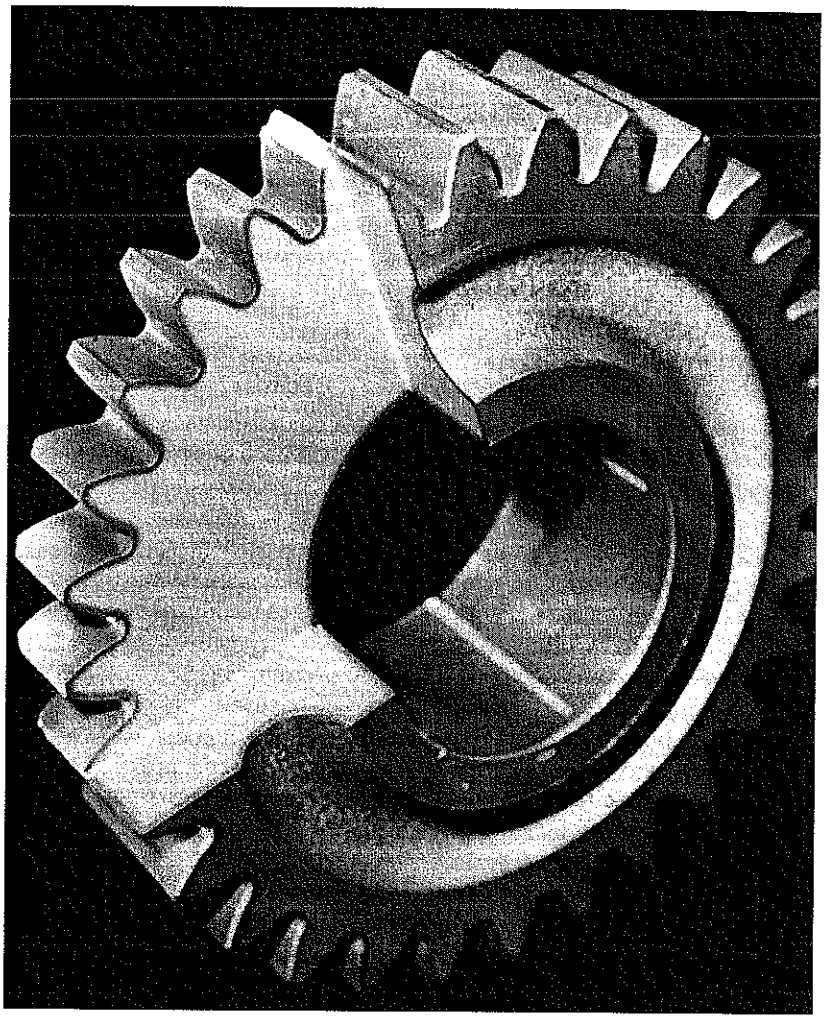
4.33 Uma fotomicrografia foi tirada de algum metal com uma ampliação de 100×, e foi determinado que o número médio de grãos por polegada quadrada era de 10. Calcule o número ASTM do tamanho de grão para esta liga.

Problemas de Projeto

4.P1 Ligas de alumínio-lítio foram desenvolvidas pela indústria da aviação com o objetivo de reduzir o peso e melhorar o desempenho das aeronaves. Deseja-se obter um material para a carcaça de uma aeronave comercial que possua uma densidade de 2,55 g/cm^3. Calcule a concentração de Li (em %p) que é necessária para tal.

4.P2 O ferro e o vanádio possuem ambos uma estrutura cristalina CCC, e à temperatura ambiente os átomos de V formam uma solução sólida substitucional no Fe para concentrações de até aproximadamente 20%p V. Determine a concentração em porcentagem em peso do V que deve ser adicionada ao ferro para produzir uma célula unitária cujo comprimento da aresta equivale a 0,289 nm.

Capítulo 5 / Difusão



Fotografia de uma engrenagem de aço que foi "endurecida superficialmente". A camada mais externa da superfície foi endurecida seletivamente através de um tratamento térmico a alta temperatura, durante o qual o carbono da atmosfera circundante difundiu-se para o interior da superfície. A "caixa" (superfície) aparece como a borda escura mais externa daquele segmento da engrenagem que foi seccionado. Foto em tamanho real. (Esta fotografia é cortesia da Divisão de Superfícies da Midland-Ross.)

Por que Estudar a *Difusão*?

Materiais de todos os tipos são submetidos com freqüência a tratamentos térmicos para aprimorarem as suas propriedades. Os fenômenos que ocorrem durante o tratamento térmico quase sempre envolvem a difusão atômica. Com freqüência deseja-se obter um aumento da taxa de difusão; ocasionalmente, são tomadas medidas para reduzi-la. As temperaturas e os tempos de duração dos tratamentos térmicos e/ou taxas de resfriamento podem com freqüência ser estimados através da matemática da difusão e das constantes da difusão apropriadas. A engrenagem de aço mostrada na figura desta página teve a sua superfície endurecida (Seção 8.11); isto é, a sua dureza e resistência à falha por fadiga foram melhoradas pela difusão de um excesso de carbono ou nitrogênio para o interior da camada superficial mais externa.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Citar e descrever os dois mecanismos atômicos da difusão.
2. Distinguir entre a difusão em estado estacionário e a difusão em estado não-estacionário (transiente).
3. (a) Escrever a primeira e a segunda leis de Fick na forma de equações e definir todos os seus parâmetros.
   (b) Observar o tipo de difusão para o qual cada uma dessas equações é normalmente aplicada.
4. Escrever a solução da segunda lei de Fick para a difusão para o interior de um sólido semi-infinito quando a concentração das espécies difusíveis na superfície do sólido é mantida constante. Definir todos os parâmetros nessa equação.
5. Calcular o coeficiente de difusão para um dado material a uma temperatura específica, dadas as constantes de difusão apropriadas.

5.1 Introdução

Muitas reações e processos que são importantes no tratamento de materiais dependem da transferência de massa, seja no interior de um sólido específico (geralmente em um nível microscópico) ou a partir de um líquido, de um gás ou de uma outra fase sólida. Isso é realizado obrigatoriamente através da **difusão**, que é o fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos. Este capítulo discute os mecanismos atômicos pelos quais a difusão ocorre, a matemática da difusão e a influência da temperatura e do componente que está se difundindo sobre a taxa de difusão.

O fenômeno da difusão pode ser demonstrado mediante o uso de um *par de difusão*, que é formado ao se colocarem juntas as barras de dois metais diferentes, de modo que exista um contato íntimo entre as duas faces; isso está ilustrado para o cobre e o níquel na Fig. 5.1, que inclui representações esquemáticas das posições atômicas e da composição através da interface. Esse par de difusão é aquecido a uma temperatura elevada (porém abaixo da temperatura de fusão para ambos os metais) por um período de tempo prolongado, e resfriado até a temperatura ambiente. Uma análise química revelará uma condição semelhante àquela representada na Fig. 5.2, qual seja, cobre e níquel puros localizados nas duas extremidades das barras, separados por uma região onde existe a liga dos dois metais. As concentrações de ambos os metais variam de acordo com a posição, conforme está mostrado na Fig. 5.2*c*. Esse resultado indica que os átomos de cobre migraram ou se difundiram para interior do níquel, e que o níquel se difundiu para o interior do cobre. Esse processo, no qual os átomos de um metal se difundem para o interior de um outro, é chamado de **interdifusão**, ou **difusão de impurezas**.

A interdifusão pode ser observada de uma perspectiva macroscópica pelas mudanças na concentração que ocorrem ao longo do tempo, como no exemplo do par de difusão Cu-Ni. Existe uma tendência ou transporte líquidos dos átomos da região de alta concentração para a região de baixa concentração. A difusão também ocorre nos metais puros, porém neste caso todos os átomos que estão mudando de posição são do mesmo tipo; isso é conhecido por **autodifusão**. Obviamente, a autodifusão não está normalmente sujeita a observação pelo acompanhamento de mudanças na composição.

5.2 Mecanismos da Difusão

De uma perspectiva atômica, a difusão é tão-somente a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro sítio do retículo cristalino. De fato, os átomos em materiais sólidos estão em movimentação constante, mudando rapidamente as suas posições. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir um sítio adjacente vazio e (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. Essa energia é de natureza vibracional (Seção 4.7). A uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimento por difusão, em virtude das magnitudes das suas energias vibracionais. Essa fração aumenta em função do aumento da temperatura.

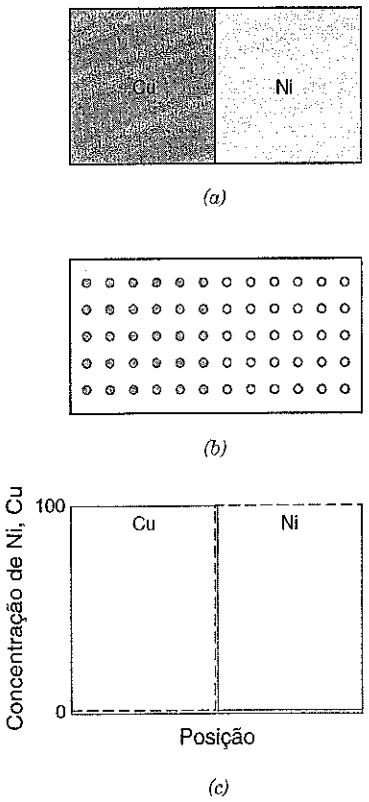


Fig. 5.1 (*a*) Um par de difusão cobre-níquel antes de ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada. (*b*) Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos à esquerda) e Ni (círculos à direita) no interior do par de difusão. (*c*) Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

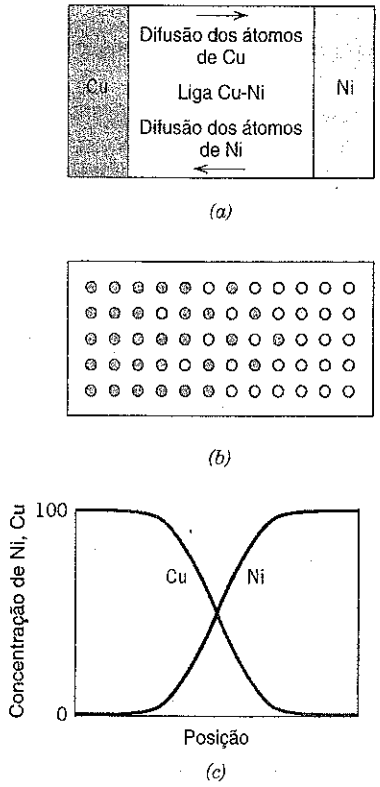


Fig. 5.2 (*a*) Um par de difusão cobre-níquel após ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada, mostrando a zona de difusão com formação de liga. (*b*) Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos em cinza claro) e Ni (círculos em cinza escuro) no interior do par de difusão. (*c*) Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

Foram propostos vários modelos diferentes para este movimento atômico; dessas possibilidades, duas são dominantes para a difusão em metais.

DIFUSÃO POR LACUNA

Um mecanismo envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago do retículo, ou lacuna, adjacente, conforme está representado esquematicamente na Fig. 5.3*a*. Esse mecanismo é apropriadamente chamado de **difusão por lacuna**. Obviamente, esse processo exige a presença de lacunas, e a extensão segundo a qual a difusão por lacuna pode ocorrer é uma função do número desses defeitos que estão presentes; podem existir concentrações significativas de lacunas em metais a temperaturas elevadas (Seção 4.2). Uma vez que os átomos em difusão e as lacunas trocam de posições, a difusão dos átomos em uma direção corresponde ao movimento das lacunas na direção oposta. Tanto a autodifusão como a interdifusão ocorrem por este mecanismo; no caso desta última, os átomos de impureza devem substituir os átomos hospedeiros.

DIFUSÃO INTERSTICIAL

O segundo tipo de difusão envolve átomos que migram de uma posição intersticial para uma outra vizinha que esteja vazia. Esse mecanismo é encontrado para a interdifusão de impurezas tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que possuem átomos pequenos o suficiente para se encaixarem no interior das posições intersticiais. Os átomos hospedeiros e os átomos de impurezas substitucionais raramente formam intersticiais e normalmente não se difundem através deste mecanismo. Esse fenômeno é chamado apropriadamente de **difusão intersticial** (Fig. 5.3*b*).

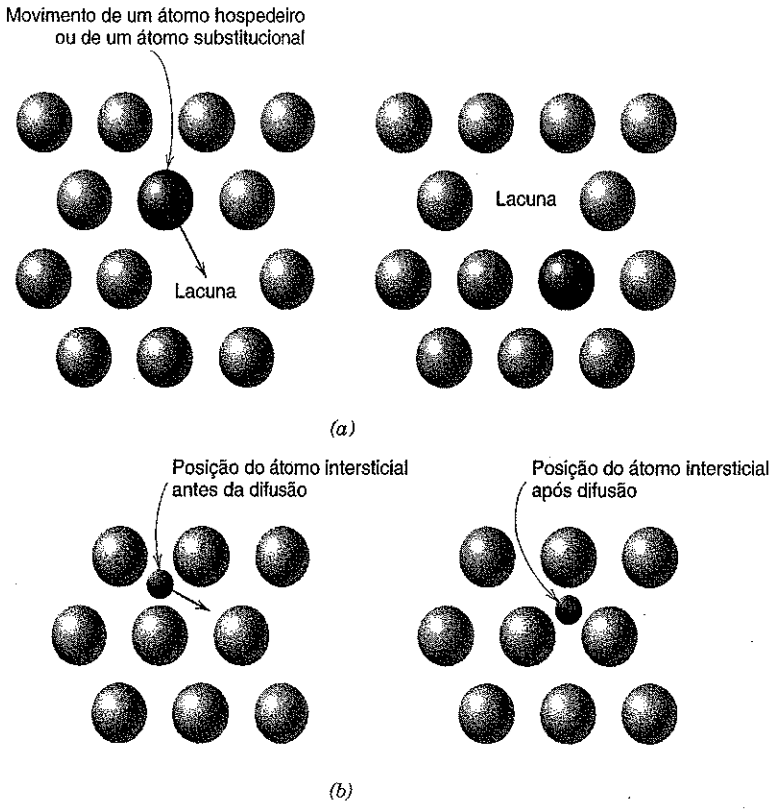


Fig. 5.3 Representações esquemáticas da (*a*) difusão por lacuna e (*b*) difusão intersticial.

Na maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores, e dessa forma são também mais móveis. Além disso, existem mais posições intersticiais vazias do que lacunas; portanto, a probabilidade de um movimento atômico intersticial é maior do que para a difusão por lacunas.

5.3 Difusão em Estado Estacionário

A difusão é um processo que depende do tempo — isto é, em um sentido macroscópico, a quantidade de um elemento que é transportado no interior de outro elemento é uma função do tempo. Freqüentemente torna-se necessário saber o quão rápido ocorre a difusão, ou seja, a taxa de transferência de massa. Essa taxa é, com freqüência, expressa como um **fluxo de difusão** (J), definido como sendo a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que está em difusão através e perpendicularmente a uma área unitária de seção reta do sólido por unidade de tempo. Matematicamente, isso pode ser representado como

$$J = \frac{M}{At} \tag{5.1a}$$

onde A representa a área através da qual a difusão está ocorrendo, e t é o tempo de difusão decorrido. Em formato diferencial, essa expressão se torna

$$J = \frac{1}{A}\frac{dM}{dt} \tag{5.1b}$$

As unidades para J são quilogramas ou átomos por metro quadrado por segundo (kg/m^2-s ou átomos/m^2-s).

Se o fluxo difusivo não variar ao longo do tempo, existe uma condição de estado estacionário. Um exemplo comum de **difusão em estado estacionário** é a difusão dos átomos de um gás através de uma placa metálica para a qual as concentrações (ou pressões) do componente em difusão em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes. Isso está representado esquematicamente na Fig. 5.4*a*.

Quando a concentração C é plotada em função da posição (ou distância) no interior do sólido, x, a curva resultante é conhecida por **perfil de concentração**; a inclinação, ou coeficiente angular, em um ponto particular sobre esta curva é o **gradiente de concentração**:

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{dC}{dx} \tag{5.2a}$$

No tratamento em questão, admite-se que o perfil de concentração é linear, conforme mostrado na Fig. 5.4*b*, e

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \tag{5.2b}$$

Para problemas de difusão, algumas vezes torna-se conveniente expressar a concentração em termos da massa do componente em difusão por unidade de volume do sólido (kg/m^3 ou g/cm^3).[1]

A matemática da difusão em estado estacionário ao longo de uma única direção (x) é relativamente simples, pelo fato de o fluxo ser proporcional ao gradiente de concentração, de acordo com a expressão

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{5.3}$$

A constante de proporcionalidade D é chamada de **coeficiente de difusão**, e é expressa em metros quadrados por segundo. O sinal negativo nessa expressão indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa. A Eq. 5.3 é algumas vezes chamada de **primeira lei de Fick**.

Algumas vezes o termo **força motriz** é usado no contexto de ser aquilo que induz a ocorrência de uma reação. Para reações

[1] A conversão da concentração de porcentagem em peso para massa por unidade de volume (em kg/m^3) é possível mediante uso da Eq. 4.9.

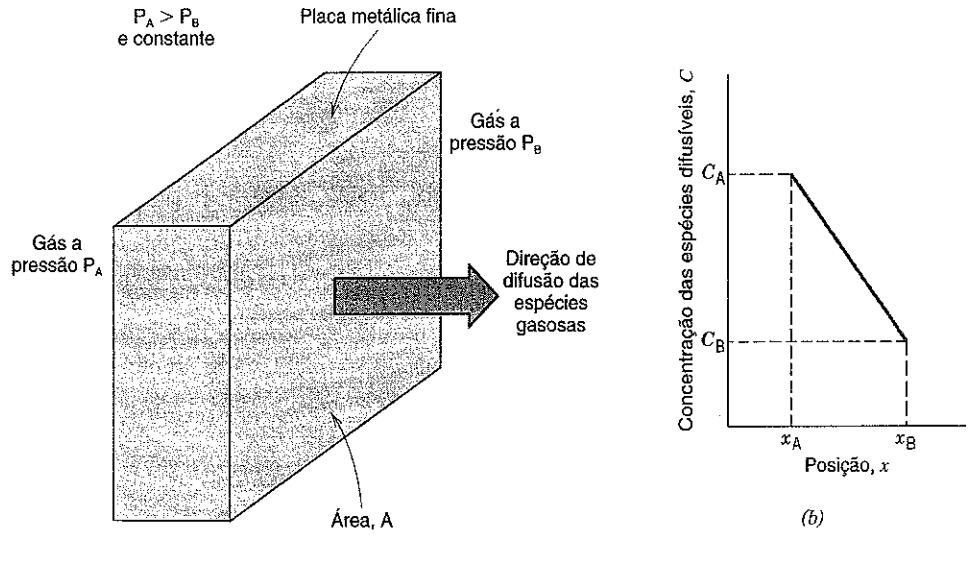


Fig. 5.4 (*a*) Difusão em estado estacionário através de uma placa fina. (*b*) Um perfil de concentração linear para a situação de difusão representada em (*a*).

de difusão, várias dessas forças são possíveis; entretanto, quando a difusão se dá de acordo com a Eq. 5.3, o gradiente de concentração é a força motriz.

Um exemplo prático da difusão em estado estacionário é encontrado na purificação do gás hidrogênio. Um dos lados de uma chapa fina de paládio metálico é exposta ao gás impuro, composto pelo hidrogênio e por outros componentes gasosos, como o nitrogênio, o oxigênio e o vapor d'água. O hidrogênio se difunde seletivamente através da chapa, para o lado oposto, que é mantido sob uma pressão de hidrogênio constante e inferior.

Problema-Exemplo 5.1

Uma placa de ferro é exposta a uma atmosfera carbonetante (rica em carbono) por um de seus lados, e a uma atmosfera descarbonetante (deficiente em carbono) pelo outro lado, a 700°C (1300°F). Se uma condição de estado estacionário é atingida, calcule o fluxo de difusão do carbono através da placa, sabendo-se que as concentrações de carbono nas posições a 5 e a 10 mm (5×10^{-3} e 10^{-2} m) abaixo da superfície carbonetante são de 1,2 e 0,8 kg/m^3, respectivamente. Suponha um coeficiente de difusão de 3×10^{-11} m^2/s a essa temperatura.

Solução

A primeira lei de Fick, Eq. 5.3, é usada para determinar o fluxo por difusão. A substituição dos valores acima naquela expressão fornece

$$J = -D\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s})\frac{(1{,}2 - 0{,}8)\ \text{kg/m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2})\ \text{m}}$$

$$= 2{,}4 \times 10^{-9}\ \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

5.4 Difusão em Estado Não-Estacionário

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não-estacionário (condições transientes). Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão. Isso está ilustrado na Fig. 5.5, que mostra os perfis de concentração em três momentos diferentes do processo de difusão. Sob condições de estado não-estacionário, o uso da Eq. 5.3 não mais é conveniente; em lugar disso, é usada a equação diferencial parcial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{5.4a}$$

conhecida por **segunda lei de Fick**. Se o coeficiente de difusão for independente da composição (o que deve ser verificado para cada caso específico de difusão), a Eq. 5.4*a* se simplifica para

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{5.4b}$$

Quando são especificadas condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obterem-se soluções para essa expressão (concentração em termos tanto da posição quanto do tempo). Uma coletânea abrangente dessas soluções é apresentada por Crank e por Carslaw e Jaeger (ver Referências).

Uma solução importante na prática é aquela para um sólido semi-infinito[2] em que a concentração na superfície é mantida constante. Com freqüência, a fonte do componente que está se difundindo é uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida em um valor constante. Além disso, as seguintes hipóteses são adotadas:

1. Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão que estejam presentes no sólido estão ali distribuídos uniformemente, mantendo uma concentração C_0.
2. O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para dentro do sólido.
3. O tempo zero é tomado como sendo o instante imediatamente anterior ao início do processo de difusão.

Essas condições de contorno são representadas simplesmente pelas expressões

$$\begin{aligned} \text{Para } t = 0,\ C &= C_0 \text{ em } 0 \le x \le \infty \\ \text{Para } t > 0,\ C &= C_s \text{ (a concentração superficial constante) em } x = 0, \\ C &= C_0 \text{ em } x = \infty \end{aligned}$$

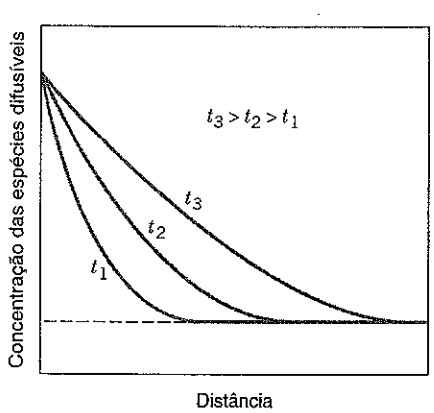


Fig. 5.5 Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não-estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo, t_1, t_2 e t_3.

[2]Uma barra sólida é considerada semi-infinita se nenhum dos átomos em difusão é capaz de atingir a extremidade da barra durante o tempo de procedimento da difusão. Uma barra com comprimento l é considerada semi-infinita quando $l > 10\sqrt{(Dt)}$.

Tabela 5.1 Tabulação de Valores da Função Erro

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

A aplicação dessas condições de contorno à Eq. 5.4*b* fornece a solução

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{5.5}$$

onde C_x representa a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t. A expressão $\text{erf}[x/2\sqrt{(Dt)}]$ é a função erro de Gauss,[3] cujos valores são dados em tabelas matemáticas para diversos valores de $x/2\sqrt{(Dt)}$; uma lista parcial é dada na Tabela 5.1. Os parâmetros de concentração que aparecem na Eq. 5.5 estão observados na Fig. 5.6, que representa o perfil de concentrações em um instante específico do tempo. A Eq. 5.5 demonstra, dessa forma, a relação que existe entre a concentração, a posição e o tempo, qual seja, que C_x, sendo uma função do parâmetro adimensional $x/\sqrt{(Dt)}$, pode ser determinado em qualquer tempo e para qualquer posição, bastando para tal que os parâmetros C_0, C_s e D sejam conhecidos.

Suponha que se deseje atingir uma determinada concentração de soluto, C_1, em uma liga; o lado esquerdo da Eq. 5.5 se torna então

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

Sendo este o caso, o lado direito dessa mesma expressão também é uma constante, e subseqüentemente,

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante} \tag{5.6a}$$

ou

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constante} \tag{5.6b}$$

Alguns cálculos de difusão são portanto facilitados com base nesta relação, conforme está demonstrado no Problema-Exemplo 5.3.

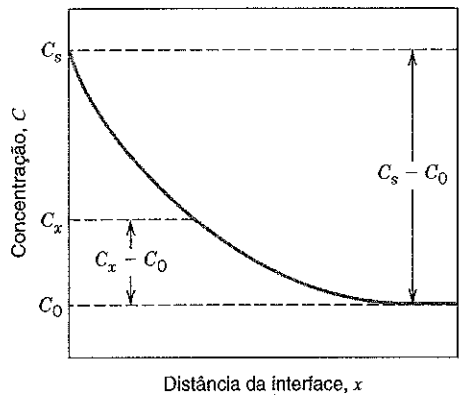


Fig. 5.6 Perfil de concentração para a difusão em estado não-estacionário. Os parâmetros de concentração estão relacionados à Eq. 5.5.

[3]Essa função erro de Gauss é definida pela expressão

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

onde $x/2\sqrt{(Dt)}$ foi substituído pela variável z.

Problema-Exemplo 5.2

Para algumas aplicações, torna-se necessário endurecer a superfície de um aço (ou liga ferro-carbono) para níveis acima do existente em seu interior. Uma das maneiras de se executar isso é pelo aumento da concentração superficial de carbono, através de um processo conhecido por **carbonetação**. A peça de aço é exposta, em temperatura elevada, a uma atmosfera rica em um hidrocarboneto gasoso, como o metano (CH_4).

Considere uma dessas ligas que contenha inicialmente uma concentração uniforme de carbono de 0,25%p e que deva ser tratada a uma temperatura de 950°C (1750°F). Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,20%p, quanto tempo será necessário para se atingir um teor de carbono de 0,80%p em uma posição localizada 0,5 mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro a essa temperatura é de $1,6 \times 10^{-11}$ m²/s. Suponha que a peça de aço seja semi-infinita.

SOLUÇÃO

Uma vez que este é um problema de difusão em estado não-estacionário (transiente), onde a composição na superfície é mantida constante, a Eq. 5.5 deve ser usada. Os valores para todos os parâmetros nessa expressão, à exceção do tempo t, estão especificados no problema, como mostrado a seguir:

$$C_0 = 0{,}25\ \%\text{p C}$$
$$C_s = 1{,}20\ \%\text{p C}$$
$$C_x = 0{,}80\ \%\text{p C}$$
$$x = 0{,}50\ \text{mm} = 5 \times 10^{-4}\ \text{m}$$
$$D = 1{,}6 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}$$

Dessa forma,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0{,}80 - 0{,}25}{1{,}20 - 0{,}25} = 1 - \text{erf}\left[\frac{(5 \times 10^{-4}\ \text{m})}{2\sqrt{(1{,}6 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s})(t)}}\right]$$

$$0{,}4210 = \text{erf}\left(\frac{62{,}5\ \text{s}^{1/2}}{\sqrt{t}}\right)$$

Agora nós devemos determinar, a partir da Tabela 5.1, o valor de z para o qual a função erro vale 0,4210. Uma interpolação torna-se necessária, assim

z	erf(z)
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

$$\frac{z - 0{,}35}{0{,}40 - 0{,}35} = \frac{0{,}4210 - 0{,}3794}{0{,}4284 - 0{,}3794}$$

ou

$$z = 0{,}392$$

Portanto,

$$\frac{62{,}5\ \text{s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0{,}392$$

e resolvendo para t,

$$t = \left(\frac{62{,}5\ \text{s}^{1/2}}{0{,}392}\right)^2 = 25.400\ \text{s} = 7{,}1\ \text{h}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 5.3

Os coeficientes de difusão para o cobre no alumínio a 500 e 600°C são de $4{,}8 \times 10^{-14}$ e $5{,}3 \times 10^{-13}$ m²/s, respectivamente. Determine o tempo aproximado a 500°C que irá produzir o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração de Cu em algum ponto específico no Al) que um tratamento térmico a 600°C com duração de 10 horas.

SOLUÇÃO

Este é um problema de difusão no qual a Eq. 5.6b pode ser empregada. A composição em ambos os casos de difusão será igual na mesma posição (isto é, x também é uma constante), assim

$$Dt = \text{constante} \tag{5.7}$$

a ambas as temperaturas. Isto é,

$$(Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

ou

$$t_{500} = \frac{(Dt)_{600}}{D_{500}} = \frac{(5{,}3 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s})(10\ \text{h})}{4{,}8 \times 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s}} = 110{,}4\ \text{h}$$

5.5 Fatores que Influenciam a Difusão

ESPÉCIES DIFUSIVAS

A magnitude do coeficiente de difusão D é um indicativo da taxa segundo a qual os átomos se difundem. Os coeficientes, tanto de autodifusão como de interdifusão, para vários sistemas metálicos estão listados na Tabela 5.2. As espécies difusivas, bem como o material hospedeiro, influenciam o coeficiente de difusão. Por exemplo, existe uma diferença significativa na magnitude entre a autodifusão e a interdifusão do carbono no ferro α a 500°C, e o valor de D é maior para a interdifusão do carbono ($3{,}0 \times 10^{-21}$ contra $2{,}4 \times 10^{-12}$ m²/s). Essa comparação também proporciona um contraste entre as taxas de difusão por lacuna e intersticial, conforme discutido anteriormente. A autodifusão ocorre mediante um mecanismo de lacunas, enquanto a difusão do carbono no ferro é intersticial.

TEMPERATURA

A temperatura apresenta uma influência das mais profundas sobre os coeficientes e taxas de difusão. Por exemplo, para a autodifusão do Fe no Fe α, o coeficiente de difusão aumenta em aproximadamente seis ordens de magnitude (de $3{,}0 \times 10^{-21}$ para $1{,}8 \times 10^{-15}$ m²/s) ao se elevar a temperatura de 500 para 900°C (Tabela 5.2). A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura se dá de acordo com a expressão

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \tag{5.8}$$

onde

D_0 = uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m²/s)

Q_d = a **energia de ativação** para a difusão (J/mol, cal/mol, ou eV/átomo)

R = a constante dos gases, 8,31 J/mol-K, 1,987 cal/mol-K ou $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo

T = temperatura absoluta (K)

A energia de ativação pode ser considerada como aquela energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Uma energia de ativação elevada resulta em um coeficiente de difusão relativamente pequeno. A Tabela 5.2 também contém uma listagem dos valores de D_0 e Q_d para vários sistemas de difusão.

Tomando os logaritmos naturais da Eq. 5.8, tem-se

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.9a}$$

Ou, em termos de logaritmos na base 10

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.9b}$$

Uma vez que D_0, Q_d e R são todos valores constantes, a Eq. 5.9b assume a forma da equação de uma reta:

$$y = b + mx$$

onde y e x são análogos, respectivamente, às variáveis $\log D$ e $1/T$. Dessa forma, se o valor de $\log D$ for plotado em função do inverso da temperatura absoluta, o que resulta deve ser uma linha reta, possuindo coeficientes angular e linear (inclinação e interseção com o eixo y) de $-Q_d/2{,}3R$ e $\log D_0$, respectivamente. Isso é, na realidade, a maneira como os valores de Q_d e D_0 são determinados experimentalmente. A partir desse tipo de gráfico para diversos sistemas de ligas (Fig. 5.7), pode-se observar que existem relações lineares para todos os casos mostrados.

Tabela 5.2 Uma Tabulação de Dados de Difusão

Espécie Difusível	*Metal Hospedeiro*	D_0(m²/s)	*Energia de Ativação* Q_d		*Valores Calculados*	
			kJ/mol	*eV/átomo*	*T(°C)*	*D(m²/s)*
Fe	Fe α (CCC)	$2{,}8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3{,}0 \times 10^{-21}$
					900	$1{,}8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe γ (CFC)	$5{,}0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1{,}1 \times 10^{-17}$
					1100	$7{,}8 \times 10^{-16}$
C	Fe α	$6{,}2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2{,}4 \times 10^{-12}$
					900	$1{,}7 \times 10^{-10}$
C	Fe γ	$2{,}3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5{,}9 \times 10^{-12}$
					1100	$5{,}3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7{,}8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4{,}2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2{,}4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4{,}0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2{,}3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4{,}2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6{,}5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4{,}1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1{,}2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1{,}9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2{,}7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1{,}3 \times 10^{-22}$

Fonte: E. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

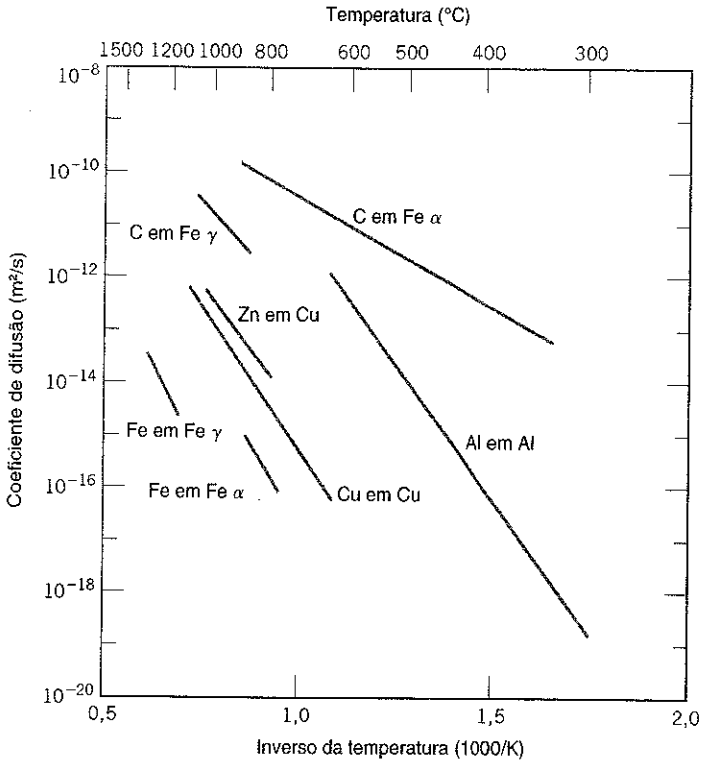


Fig. 5.7 Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para diversos metais. [Dados tirados de E. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.]

PROBLEMA-EXEMPLO 5.4

Usando os dados na Tabela 5.2, calcule o coeficiente de difusão para o magnésio no alumínio a 550°C.

SOLUÇÃO

Esse coeficiente de difusão pode ser determinado aplicando-se a Eq. 5.8; os valores de D_0 e Q_d obtidos na Tabela 5.2 são, respectivamente, $1{,}2 \times 10^{-4}$ m²/s e 131 kJ/mol. Dessa forma,

$$D = (1{,}2 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{(131.000\ \text{J/mol})}{(8{,}31\ \text{J/mol-K})(550 + 273\ \text{K})}\right]$$

$$= 5{,}8 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 5.5

Na Fig. 5.8 é mostrado um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro. Determine os valores para a energia de ativação e a constante pré-exponencial.

SOLUÇÃO

A partir da Eq. 5.9b, a inclinação (ou coeficiente angular) do segmento de linha mostrado na Fig. 5.8 é igual a $-Q_d/2{,}3R$, e a interseção em $1/T = 0$ fornece o valor de $\log D_0$. Dessa forma, a energia de ativação pode ser determinada como

$$Q_d = -2{,}3\ R\ (\text{coeficiente angular}) = -2{,}3\ R\left[\frac{\Delta(\log D)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right]$$

$$= -2{,}3R\left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}\right]$$

onde D_1 e D_2 são os valores do coeficiente de difusão em $1/T_1$ e $1/T_2$, respectivamente. Vamos tomar arbitrariamente $1/T_1 = 0{,}8 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}$ e $1/T_2 = 1{,}1 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}$. Podemos agora ler no gráfico os valores correspondentes de $\log D_1$ e $\log D_2$ a partir do segmento de linha mostrado na Fig. 5.8.

[Antes de fazer isso, no entanto, vale a pena fazer uma observação de cautela. O eixo vertical na Fig. 5.8 encontra-se em escala logarítmica (na base 10); contudo, os valores reais para o coeficiente de difusão estão anotados sobre este eixo. Por exemplo, para $D = 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s}$, o logaritmo de D é $-14{,}0$ e *não* 10^{-14}. Além disso, essa escala logarítmica afeta as leituras entre as dezenas de valores; por exemplo, em uma posição a meio caminho entre 10^{-14} e 10^{-15}, o valor não é de 5×10^{-15}, mas sim de $10^{-14{,}5} = 3{,}2 \times 10^{-15}$.]

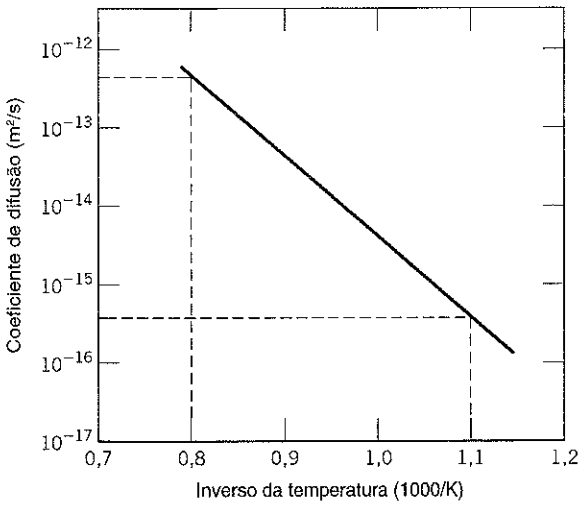


Fig. 5.8 Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro.

Dessa forma, a partir da Fig. 5.8, em $1/T_1 = 0{,}8 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}$, $\log D_1 = -12{,}40$, enquanto em $1/T_2 = 1{,}1 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}$, $\log D_2 = -15{,}45$, e a inclinação do segmento linear na Fig. 5.8 é de

$$Q_d = -2{,}3R\left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}\right]$$

$$= -2{,}3\ (8{,}31\ \text{J/mol-K})\left[\frac{-12{,}40 - (-15{,}45)}{0{,}8 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1} - 1{,}1 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}}\right]$$

$$= 194.000\ \text{J/mol} = 194\ \text{kJ/mol}$$

Agora, em vez de tentar fazer uma extrapolação gráfica para determinar o valor de D_0, pode-se obter analiticamente um valor mais preciso mediante o uso da Eq. 5.9b, em conjunto com um valor específico de D (ou $\log D$) e seu valor de T (ou $1/T$) correspondente, a partir da Fig. 5.8. Uma vez que sabemos que $\log D = -15{,}45$ quando $1/T = 1{,}1 \times 10^{-3}\ (\text{K})^{-1}$, então

$$\log D_0 = \log D + \frac{Q_d}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= -15{,}45 + \frac{(194.000\ \text{J/mol})(1{,}1 \times 10^{-3}\ [\text{K}]^{-1})}{(2{,}3)(8{,}31\ \text{J/mol-K})}$$

$$= -4{,}28$$

Dessa forma, $D_0 = 10^{-4{,}28}\ \text{m}^2/\text{s} = 5{,}2 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$.

Exemplo de Projeto 5.1

A resistência ao desgaste de uma engrenagem de aço deve ser melhorada pelo endurecimento da sua superfície. Isso deve ser obtido mediante o aumento do teor de carbono no interior de uma camada superficial externa do aço, como resultado da difusão de carbono para o interior do aço; o carbono deve ser suprido a partir de uma atmosfera gasosa externa rica em carbono que se encontra a uma temperatura elevada e constante. O teor inicial de carbono no aço é de 0,20%p, enquanto

a concentração na superfície do aço deve ser mantida em 1,00%p. Para que este tratamento seja efetivo, deve ser estabelecido um teor de carbono de 0,60%p em uma posição localizada a 0,75 mm abaixo da superfície. Especifique um tratamento térmico apropriado em termos da temperatura e do tempo de processamento para temperaturas entre 900°C e 1050°C. Utilize os dados apresentados na Tabela 5.2 para a difusão de carbono no ferro γ.

SOLUÇÃO

Uma vez que este é um caso de difusão em estado não-estacionário (difusão transiente), vamos em primeiro lugar empregar a Eq. 5.5, utilizando os seguintes valores para os parâmetros de concentração:

$$C_0 = 0{,}20\%\text{p C}$$
$$C_s = 1{,}00\%\text{p C}$$
$$C_x = 0{,}60\%\text{p C}$$

Portanto,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0{,}60 - 0{,}20}{1{,}00 - 0{,}20} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

e dessa forma,

$$0{,}5 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Usando uma técnica de interpolação como aquela demonstrada no Problema-Exemplo 5.2, juntamente com os dados apresentados na Tabela 5.1,

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}4747 \tag{5.10}$$

O problema estipula que $x = 0{,}75$ mm $= 7{,}5 \times 10^{-4}$ m. Portanto,

$$\frac{7{,}5 \times 10^{-4}\ \text{m}}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}4747$$

Isso leva a

$$Dt = 6{,}24 \times 10^{-7}\ \text{m}^2$$

Além disso, o coeficiente de difusão depende da temperatura de acordo com a Eq. 5.8; e, a partir da Tabela 5.2 para a difusão do carbono no ferro γ, $D_0 = 2{,}3 \times 10^{-5}$ m^2/s e $Q_d = 148.000$ J/mol. Assim,

$$Dt = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)(t) = 6{,}24 \times 10^{-7}\ \text{m}^2$$

$$(2{,}3 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{148.000\ \text{J/mol}}{(8{,}31\ \text{J/mol-K})(T)}\right](t) =$$

$$= 6{,}24 \times 10^{-7}\ \text{m}^2$$

E resolvendo essa equação para o tempo t em função da temperatura T,

$$t(\text{em segundos}) = \frac{0{,}0271}{\exp\left(-\frac{17.810}{T}\right)}$$

Assim, o tempo de difusão exigido para o processo pode ser computado para qualquer temperatura especificada (em K). Abaixo estão tabulados os valores de t para quatro temperaturas diferentes que se encontram dentro da faixa estipulada no problema.

Temperatura	*Tempo*	
(°C)	*s*	*h*
900	106.400	29,6
950	57.200	15,9
1000	32.300	9,0
1050	19.000	5,3

5.6 Outros Caminhos de Difusão

A migração atômica também pode ocorrer ao longo das discordâncias, contornos de grão e superfícies externas. Esses são algumas vezes chamados de *caminhos de difusão de "curto-circuito"*, uma vez que as taxas de difusão são muito maiores do que aquelas para a difusão no meio da massa sólida. Contudo, na maioria das situações, as contribuições para o fluxo de difusão global devido aos curtos-circuitos são insignificantes, pois as áreas de seção reta para esses caminhos são extremamente pequenas.

RESUMO

A difusão em estado sólido é um meio de transporte de massa que ocorre no interior de materiais sólidos mediante um movimento atômico que se processa em etapas. O termo "autodifusão" se refere a migrações de átomos hospedeiros; para átomos de impurezas, é usado o termo "interdifusão". Dois mecanismos são possíveis: por lacunas e intersticial. Para um dado metal hospedeiro, espécies atômicas intersticiais normalmente se difundem mais rapidamente.

Para a difusão em estado estacionário, o perfil de concentrações das espécies difusíveis é independente do tempo, e o fluxo ou taxa de difusão é proporcional ao negativo do gradiente de concentração, de acordo com a primeira lei de Fick. A matemática para a difusão em estado não-estacionário é descrita pela segunda lei de Fick, uma equação diferencial parcial. A solução para uma condição de contorno que representa uma composição constante na superfície envolve a função erro de Gauss.

A magnitude do coeficiente de difusão é um indicativo da taxa de movimentação dos átomos, sendo bastante dependente da temperatura e aumentando exponencialmente com o aumento dela.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Autodifusão
Carbonetação
Coeficiente de difusão
Difusão
Difusão em estado estacionário
Difusão em estado não-estacionário (difusão transiente)
Difusão intersticial
Difusão por lacuna
Energia de ativação
Fluxo de difusão
Força motriz
Gradiente de concentração
Interdifusão (difusão de impurezas)
Perfil de concentração
Primeira e segunda leis de Fick

REFERÊNCIAS

Borg, R. J. and G. J. Dienes (Editores), *An Introduction to Solid State Diffusion*, Academic Press, San Diego, 1988.

Brandes, E. A. and G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1992.

Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1986.

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1980.

Girifalco, L. A., *Atomic Migration in Crystals*, Blaisdell Publishing Company, New York, 1964.

Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963. Reimpresso por The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

5.1 Explique sucintamente a diferença entre autodifusão e interdifusão.

5.2 A autodifusão envolve o movimento de átomos que são todos do mesmo tipo; portanto, ela não está sujeita a observação mediante mudanças na composição do material, como acontece com a interdifusão. Sugira uma maneira pela qual a autodifusão pode ser monitorada.

5.3 **(a)** Compare os mecanismos atômicos de difusão intersticial e por lacunas.
(b) Cite duas razões pelas quais a difusão intersticial é normalmente mais rápida que a difusão por lacunas.

5.4 Explique sucintamente o conceito de estado estacionário e sua aplicação à difusão.

5.5 **(a)** Explique sucintamente o conceito de força motriz.
(b) Qual é a força motriz para a difusão em estado estacionário?

5.6 A purificação do gás hidrogênio por difusão através de uma chapa de paládio foi discutida na Seção 5.3. Calcule o número de quilogramas de hidrogênio que passa a cada hora através de uma chapa de paládio com 5 mm de espessura e que possui uma área de 0,20 m^2, estando o sistema a 500°C. Considere um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-8}$ m^2/s, que as concentrações de hidrogênio nos lados com alta e baixa pressão sejam de 2,4 e 0,6 kg de hidrogênio por metro cúbico de paládio, respectivamente, e que condições de estado estacionário tenham sido atingidas.

5.7 Uma chapa de aço com 1,5 mm de espessura e a 1200°C possui atmosferas de nitrogênio em ambos os lados, e se lhe permite atingir uma condição de difusão em estado estacionário. O coeficiente de difusão para o nitrogênio no aço a essa temperatura é de 6×10^{-11} m^2/s, e se determina o fluxo de difusão de $1,2 \times 10^{-7}$ kg/m^2-s. Sabe-se ainda que a concentração do nitrogênio no aço na superfície com alta pressão é de 4 kg/m^3. A que profundidade para o interior da chapa, a partir deste lado com pressão elevada, a concentração será de 2,0 kg/m^3? Considere um perfil de concentrações linear.

5.8 Uma chapa de ferro com estrutura cristalina CCC e 1 mm de espessura está exposta a uma atmosfera gasosa carbonetante por um de seus lados e a uma atmosfera descarbonetante pelo outro lado. A temperatura é de 725°C. Após ter atingido uma condição de estado estacionário, o ferro foi rapidamente resfriado à temperatura ambiente. As concentrações de carbono nas duas superfícies da chapa

foram determinadas como sendo de 0,012 e 0,0075%p. Calcule o coeficiente de difusão se o fluxo de difusão é de $1{,}4 \times 10^{-8}$ kg/m²-s. *Sugestão:* Use a Eq. 4.9 para converter as concentrações de porcentagem em peso para quilogramas de carbono por metro cúbico de ferro.

5.9 Quando o ferro α é submetido a uma atmosfera de gás hidrogênio, a concentração de hidrogênio no ferro, C_H (em porcentagem em peso), é uma função da pressão de hidrogênio, p_{H_2} (em MPa), e da temperatura absoluta (T), de acordo com a expressão

$$C_H = 1{,}34 \times 10^{-2} \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{27{,}2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \tag{5.11}$$

Além disso, os valores de D_0 e Q_d para esse sistema de difusão são $1{,}4 \times 10^{-7}$ m²/s e 13.400 J/mol, respectivamente. Considere uma membrana fina de ferro com 1 mm de espessura que está a 250°C. Calcule o fluxo de difusão através dessa membrana se a pressão de hidrogênio em um dos lados da membrana é de 0,15 MPa (1,48 atm) e no outro lado é de 7,5 MPa (74 atm).

5.10 Demonstre que

$$C_x = \frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

também é uma solução para a Eq. 5.4b. O parâmetro B é uma constante, sendo independente tanto de x como de t.

5.11 Determine o tempo de carbonetação necessário para atingir uma concentração de carbono de 0,45%p em uma posição 2 mm em direção ao interior de uma liga ferro-carbono contendo inicialmente 0,20%pC. A concentração na superfície deve ser mantida em 1,30%p C, e o tratamento deve ser conduzido a uma temperatura de 1000°C. Utilize os dados de difusão para o Fe γ apresentados na Tabela 5.2.

5.12 Uma liga ferro-carbono com estrutura cristalina CFC contendo inicialmente 0,35%p C está exposta a uma atmosfera rica em oxigênio e virtualmente isenta de carbono, a 1400 K (1127°C). Sob essas circunstâncias, o carbono se difunde da liga e reage com o oxigênio na atmosfera; isto é, a concentração de carbono na superfície é mantida essencialmente em 0%p C. (Esse processo de esgotamento do carbono é conhecido por *descarbonetação*.) Em qual posição a concentração de carbono será de 0,15%p após um tratamento de 10 h? O valor de D a 1400 K é de $6{,}9 \times 10^{-11}$ m²/s.

5.13 O nitrogênio de uma fase gasosa deve ser difundido para o interior do ferro puro a 700°C. Se a concentração na superfície for mantida em 0,1%p N, qual será a concentração a 1 mm da superfície após 10 h? O coeficiente de difusão para o nitrogênio no ferro a 700°C é de $2{,}5 \times 10^{-11}$ m²/s.

5.14 **(a)** Considere um par de difusão composto por dois sólidos semi-infinitos do mesmo metal. Cada lado do par de difusão possui uma concentração diferente da mesma impureza elementar; além disso, cada nível de impureza é constante ao longo do seu lado do par de difusão. Resolva a segunda lei de Fick para esta situação de difusão, admitindo que o coeficiente de difusão para a impureza seja independente da concentração, e para as seguintes condições de contorno:

$$C = C_1 \text{ para } x < 0, \text{ e } t = 0$$

$$C = C_2 \text{ para } x > 0, \text{ e } t = 0$$

Aqui tomamos a posição $x = 0$ como estando na interface inicial do par de difusão.

(b) Usando o resultado da parte a, considere um par de difusão composto por duas ligas prata-ouro; essas ligas prata-ouro possuem composições de 98%p Ag-2%p Au, e 95%p Ag-5%p Au. Determine o tempo que este par de difusão deve ser aquecido a 750°C (1023 K) para que a composição seja de 2,5%p Au na posição a 50 μm para o interior da parte do par de difusão originalmente com 2%p Au. Os valores para a constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do Au na Ag são de $8{,}5 \times 10^{-5}$ m²/s e 202.100 J/mol, respectivamente.

5.15 Para uma liga de aço, foi determinado que um tratamento térmico carbonetante com 10 h irá elevar a concentração de carbono para 0,45%p em um ponto a 2,5 mm da superfície. Estime o tempo necessário para atingir a mesma concentração em uma posição a 5,0 mm da superfície para um aço idêntico e à mesma temperatura de carbonetação.

5.16 Cite os valores dos coeficientes de difusão para a interdifusão do carbono no ferro α (CCC) e no ferro γ (CFC) a 900°C. Qual valor é maior? Explique por que isso acontece.

5.17 Usando os dados na Tabela 5.2, calcule o valor de D para a difusão do zinco no cobre a 650°C.

5.18 A qual temperatura o coeficiente de difusão para a difusão do cobre no níquel possui um valor de $6{,}5 \times 10^{-17}$ m²/s? Use os dados de difusão na Tabela 5.2.

5.19 A constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do ferro no cobalto são de $1{,}1 \times 10^{-5}$ m²/s e 253.300 J/mol, respectivamente. A qual temperatura o coeficiente de difusão terá um valor de $2{,}1 \times 10^{-14}$ m²/s?

5.20 A energia de ativação para a difusão do carbono no cromo é de 111.000 J/mol. Calcule o coeficiente de difusão a 1100 K (827°C), sabendo-se que D a 1400 K (1127°C) é de $6{,}25 \times 10^{-11}$ m²/s.

5.21 Os coeficientes de difusão para o ferro no níquel são dados a duas temperaturas diferentes:

T(K)	D(m²/s)
1273	$9{,}4 \times 10^{-16}$
1473	$2{,}4 \times 10^{-14}$

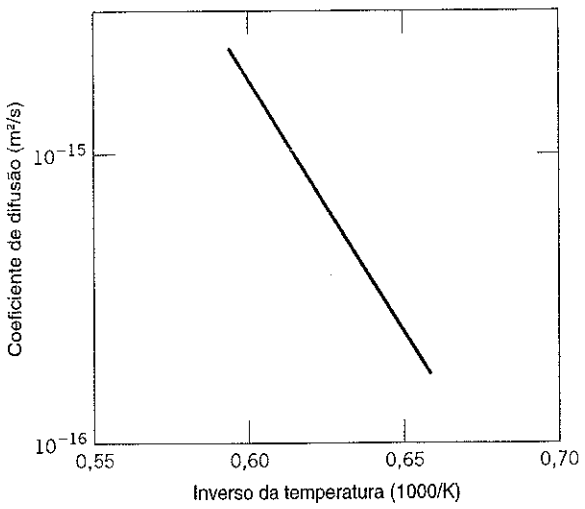
(a) Determine os valores de D_0 e da energia de ativação Q_d.
(b) Qual é a magnitude de D a 1100°C (1373 K)?

5.22 Os coeficientes de difusão para a prata no cobre são dados a duas temperaturas:

T(°C)	D(m²/s)
650	$5{,}5 \times 10^{-16}$
900	$1{,}3 \times 10^{-13}$

(a) Determine os valores de D_0 e Q_d.
(b) Qual é a magnitude de D a 875°C?

5.23 Abaixo está um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta, para a difusão do ferro no cromo. Determine os valores da energia de ativação e da constante pré-exponencial.



5.24 Carbono se difunde através de uma placa de aço com 15 mm de espessura. As concentrações de carbono nas duas faces são de 0,65 e 0,30 kg C/m³ Fe, e são mantidas constantes. Se a constante pré-exponencial e a energia de ativação são de $6,2 \times 10^{-7}$ m²/s e 80.000 J/mol, respectivamente, calcule a temperatura na qual o fluxo de difusão é de $1,43 \times 10^{-9}$ kg/m²-s.

5.25 O fluxo de difusão em estado estacionário através de uma placa metálica é de $5,4 \times 10^{-10}$ kg/m²-s a uma temperatura de 727°C (1000 K), enquanto o gradiente de concentração é de −350 kg/m⁴. Calcule o fluxo de difusão a 1027°C (1300 K) para o mesmo gradiente de concentração e assumindo uma energia de ativação para a difusão de 125.000 J/mol.

5.26 A que temperatura, aproximadamente, uma amostra de ferro γ teria que ser carbonetada por 2 h para produzir o mesmo resultado de difusão que a 900°C por 15 h?

5.27 (a) Calcule o coeficiente de difusão para o cobre no alumínio a 500°C.
(b) Qual é o tempo exigido a 600°C para se produzir o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração em um ponto específico) obtido após 10 h a 500°C?

5.28 Um par de difusão cobre-níquel semelhante àquele mostrado na Fig. 5.1*a* é fabricado. Após um tratamento térmico de 700 h a 1100°C (1373 K), a concentração de Cu é de 2,5%p em uma posição a 3,0 mm para o interior do níquel. A qual temperatura o par de difusão deve ser aquecido para produzir essa mesma concentração (isto é, 2,5%p Cu) a 2,0 mm após 700 h? A constante pré-exponencial e a energia de ativação para o Cu no Ni são dadas na Tabela 5.2.

5.29 Um par de difusão semelhante àquele mostrado na Fig. 5.1*a* é preparado utilizando-se dois metais hipotéticos A e B. Após um tratamento térmico por 30 h a 1000 K (e o subseqüente resfriamento à temperatura ambiente), a concentração de A em B é de 3,2%p a uma posição de 15,5 mm para o interior do metal B. Se outro tratamento térmico é conduzido em um par de difusão idêntico, porém a 800 K por 30 h, em que posição a composição será de 3,2%p A? Considere a constante pré-exponencial e a energia de ativação para o coeficiente de difusão como sendo iguais a $1,8 \times 10^{-5}$ m²/s e 152.000 J/mol, respectivamente.

5.30 A superfície externa de uma engrenagem de aço deve ser endurecida pelo aumento do seu teor de carbono. O carbono deverá ser fornecido a partir de uma atmosfera externa rica em carbono, que é mantida a uma temperatura elevada. Um tratamento térmico de difusão a 850°C (1123 K) por 10 min aumenta a concentração de carbono para 0,90%p em uma posição de 1,0 mm abaixo da superfície. Estime o tempo de difusão exigido a 650°C (923 K) para se atingir essa mesma concentração de carbono também a 1,0 mm abaixo da superfície. Assuma que o teor de carbono na superfície seja o mesmo para ambos os tratamentos térmicos, e que este seja mantido constante. Utilize os dados de difusão na Tabela 5.2 para a difusão do C no ferro α.

5.31 Uma liga ferro-carbono com estrutura cristalina CFC contendo inicialmente 0,20%p C é carbonetada a uma temperatura elevada e numa atmosfera onde a concentração de carbono na superfície é mantida em 1%p. Se após 49,5 h a concentração de carbono é de 0,35%p em uma posição a 4,0 mm abaixo da superfície, determine a temperatura na qual o tratamento foi realizado.

Problemas de Projeto

5.P1 Deseja-se enriquecer a pressão parcial de hidrogênio em uma mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio para a qual as pressões parciais de ambos os gases são de 0,1013 MPa (1 atm). Foi proposto realizar esse enriquecimento pela passagem de ambos os gases através de uma chapa fina de algum metal a uma temperatura elevada. Na medida em que o hidrogênio se difundir através da placa a uma taxa mais elevada do que a do nitrogênio, a pressão parcial do hidrogênio será maior no lado de saída da chapa. O projeto pede pressões parciais de 0,051 MPa (0,5 atm) e 0,01013 MPa (0,1 atm), respectivamente para o hidrogênio e para o nitrogênio. As concentrações de hidrogênio e nitrogênio (C_H e C_N, em mol/m³) neste metal são funções das pressões parciais dos gases (p_{H_2} e p_{N_2}, em MPa) e da temperatura absoluta, e são dadas pelas seguintes expressões:

$$C_H = 584\sqrt{p_{H_2}}\exp\left(-\frac{27,8\text{ kJ/mol}}{RT}\right) \tag{5.12a}$$

$$C_N = 2,75 \times 10^3\sqrt{p_{N_2}}\exp\left(-\frac{37,6\text{ kJ/mol}}{RT}\right) \tag{5.12b}$$

Ademais, os coeficientes de difusão para a difusão desses gases nesse metal são funções da temperatura absoluta de acordo com as seguintes expressões:

$$D_H\,(m^2/s) = 1{,}4 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{13{,}4\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.13a)$$

$$D_N\,(m^2/s) = 3{,}0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{76{,}15\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.13b)$$

É possível proceder à purificação do gás hidrogênio mediante esse processo? Se isto for possível, especifique uma temperatura na qual o processo possa ser realizado, bem como a espessura da chapa metálica que seria necessária. Caso esse procedimento não seja possível, explique então o(s) motivo(s) em contrário.

5.P2 Verificou-se que uma mistura gasosa contém dois componentes diatômicos, A e B, para os quais as pressões parciais são ambas de 0,1013 MPa (1 atm). A mistura deve ser enriquecida na pressão parcial do componente A pela passagem de ambos os gases através de uma chapa fina de algum metal a uma temperatura elevada. A mistura enriquecida resultante deve possuir uma pressão parcial de 0,051 MPa (0,5 atm) para o gás A e 0,0203 MPa (0,2 atm) para o gás B. As concentrações de A e de B (C_A e C_B, em mol/m^3) são funções das pressões parciais dos gases (p_{A_2} e p_{B_2}, em MPa) e da temperatura absoluta, de acordo com as seguintes expressões:

$$C_A = 500\sqrt{p_{A_2}} \exp\left(-\frac{20{,}0\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.14a)$$

$$C_B = 2{,}0 \times 10^3 \sqrt{p_{B_2}} \exp\left(-\frac{27{,}0\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.14b)$$

Além disso, os coeficientes de difusão para a difusão desses gases nesse metal são funções da temperatura absoluta segundo as seguintes expressões:

$$D_A\,(m^2/s) = 5{,}0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{13{,}0\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.15a)$$

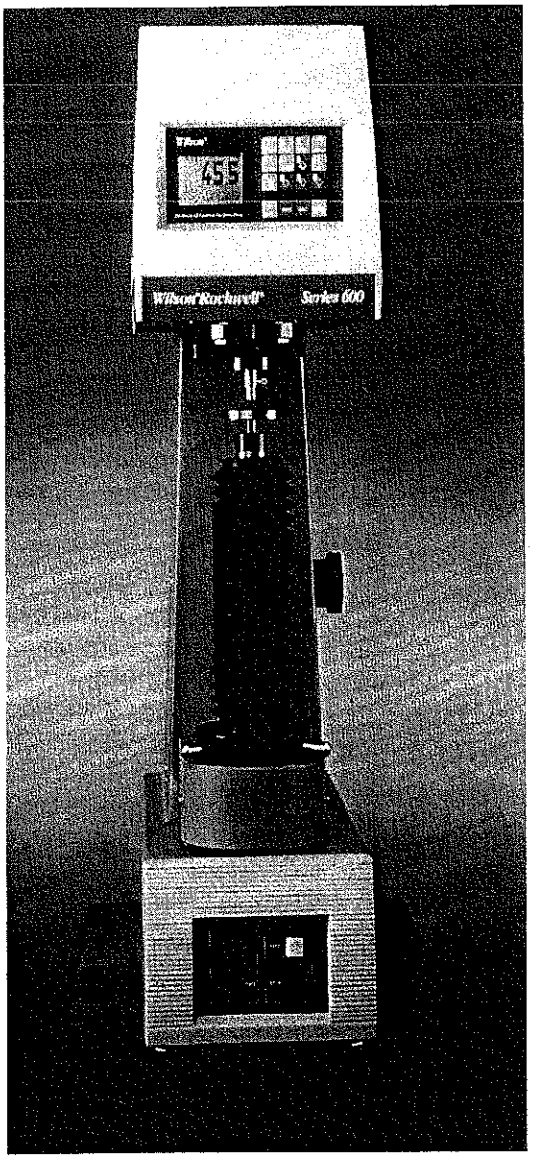
$$D_B\,(m^2/s) = 3{,}0 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{21{,}0\,kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.15b)$$

É possível proceder à purificação do gás A mediante esse processo? Se isto for possível, especifique uma temperatura na qual o processo possa ser realizado, bem como a espessura da chapa metálica que seria necessária. Caso esse procedimento não seja possível, explique então o(s) motivo(s) em contrário.

5.P3

A resistência ao desgaste de um eixo de aço deve ser melhorada pelo endurecimento da sua superfície. Isso é realizado pelo aumento do teor de nitrogênio no interior de uma camada superficial mais externa, como resultado da difusão do nitrogênio para o interior do aço. O nitrogênio deve ser fornecido a partir de um gás externo rico em nitrogênio a uma temperatura elevada e constante. O teor inicial de nitrogênio no aço é de 0,002%p, enquanto a concentração na superfície deve ser mantida em 0,50%p. Para que o tratamento seja efetivo, um teor de nitrogênio da ordem de 0,10%p precisa ser estabelecido em uma posição a 0,40 mm abaixo da superfície. Especifique tratamentos térmicos que sejam apropriados em termos da temperatura e de seu tempo de duração, para temperaturas entre 475°C e 625°C. A constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do nitrogênio no ferro são de 3×10^{-7} m^2/s e 76.150 J/mol, respectivamente, ao longo dessa faixa de temperaturas.

Capítulo 6 / Propriedades Mecânicas dos Metais



Um moderno analisador de dureza Rockwell. (Esta fotografia é uma cortesia da Divisão de Instrumentos da Wilson, Instron Corporation, que criou o Analisador de Dureza Rockwell®.)

Por que Estudar as *Propriedades Mecânicas dos Metais?*

É de obrigação dos engenheiros compreender como as várias propriedades mecânicas são medidas e o que essas propriedades representam; elas podem ser necessárias para o projeto de estruturas/componentes que utilizem materiais predeterminados, a fim de que não ocorram níveis inaceitáveis de deformação e/ou falhas. Demonstramos esse procedimento em relação ao projeto de um dispositivo para ensaios de tração no Exemplo de Projeto 6.1.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Definir tensão de engenharia e deformação de engenharia.
2. Formular a lei de Hooke e observar as condições segundo as quais ela é válida.
3. Definir o coeficiente de Poisson.
4. Dado um diagrama tensão-deformação de engenharia, determinar (a) o módulo de elasticidade, (b) a tensão limite de escoamento (com pré-deformação de 0,002) e (c) o limite de resistência à tração, e (d) estimar o alongamento percentual.
5. Para a deformação por tração de um corpo de prova cilíndrico dúctil, descrever as mudanças no perfil da amostra até que ela atinja seu ponto de fratura.
6. Calcular a ductilidade em termos tanto do alongamento percentual como da redução de área percentual para um material que é carregado sob tração até a fratura.
7. Citar as duas técnicas mais comuns para ensaio de dureza; observar duas diferenças entre elas.
8. (a) Citar e descrever sucintamente as duas técnicas diferentes de ensaio de microdureza e (b) citar casos para os quais essas técnicas são normalmente empregadas.
9. Calcular a tensão de trabalho para um material dúctil.

6.1 Introdução

Muitos materiais, quando em serviço, estão sujeitos a forças ou cargas; alguns exemplos são a liga de alumínio a partir da qual a asa de um avião é construída e o aço no eixo de um automóvel. Em tais situações, torna-se necessário conhecer as características do material e projetar o membro a partir do qual ele é feito, de tal maneira que qualquer deformação resultante não seja excessiva e não ocorra fratura. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Algumas propriedades mecânicas importantes são a resistência, a dureza, a ductilidade e a rigidez.

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de experimentos de laboratório cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais. A carga pode ser de tração, compressiva, ou de cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou então flutuar continuamente. O tempo de aplicação pode ser de apenas uma fração de segundo, ou pode se estender ao longo de um período de muitos anos. A temperatura de operação pode ser também um fator importante.

As propriedades mecânicas são o alvo da atenção de várias pessoas e grupos (por exemplo, produtores e consumidores de materiais, organizações de pesquisa, agências governamentais), que possuem interesses diferentes. Conseqüentemente, torna-se imperativo que exista alguma consistência na maneira segundo a qual os ensaios são conduzidos e na interpretação de seus resultados. Essa consistência é obtida mediante o uso de técnicas de ensaio padronizadas. O estabelecimento e a publicação dessas normas padrões são freqüentemente coordenados por sociedades profissionais. Nos Estados Unidos, a organização mais ativa é a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM — *American Society for Testing and Materials*). O seu *Annual Book of ASTM Standards* (Anuário de Padrões da ASTM) compreende numerosos volumes, que são publicados e atualizados anualmente; um grande número desses padrões e normas estão relacionados a técnicas de ensaio mecânico. Vários desses padrões e normas são citados como referência nas notas de rodapé neste e em capítulos subseqüentes.

O papel dos engenheiros estruturais é o de determinar as tensões e as distribuições de tensão dentro dos membros que estão sujeitos a cargas bem definidas. Isso pode ser obtido mediante técnicas experimentais de ensaio e/ou através de análises teóricas e matemáticas de tensão. Esses tópicos são tratados em livros sobre análises tradicionais de tensão e sobre resistência de materiais.

Engenheiros de materiais e engenheiros metalúrgicos, por outro lado, estão preocupados com a produção e fabricação de materiais para atender as exigências de serviços conforme previsto por essas análises de tensão. Isso envolve necessariamente uma compreensão das relações entre a microestrutura (isto é, as características internas) dos materiais e as suas propriedades mecânicas.

Freqüentemente, os materiais são selecionados para aplicações estruturais devido às suas combinações desejáveis de características mecânicas. A presente discussão está restrita principalmente ao comportamento mecânico dos metais; polímeros e cerâmicos são tratados separadamente, pois eles são, em grande parte, mecanicamente diferentes dos metais. Este capítulo discute o comportamento tensão-deformação dos metais e as propriedades mecânicas relacionadas e também examina outras características mecânicas importantes. As discussões dos aspectos microscópicos dos mecanismos de deformação e dos métodos para aumentar a resistência e regular o comportamento mecânico dos metais são adiadas para capítulos subseqüentes.

6.2 Conceitos de Tensão e Deformação

Se uma carga é estática ou se ela se altera de uma maneira relativamente lenta ao longo do tempo e é aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um membro, o comportamento mecânico pode ser verificado mediante um simples ensaio de tensão-deformação. Tais ensaios são mais comumente conduzidos para metais à temperatura ambiente. Existem três maneiras principais segundo as quais uma carga pode ser aplicada: tração, compressão e cisalhamento (Figs. 6.1*a*, *b*, *c*). Na prática da engenharia, muitas cargas são de natureza torcional, e não de natureza puramente cisalhante; esse tipo de aplicação de carga está ilustrado na Fig. 6.1*d*.

ENSAIOS DE TRAÇÃO[1]

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é executado sob *tração*. Como será visto, o ensaio de tração pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes em projetos. Uma amostra é defor-

[1]Normas ASTM E 8 e E 8M, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials" (Métodos Padrões de Ensaio para Testes de Tração em Materiais Metálicos).

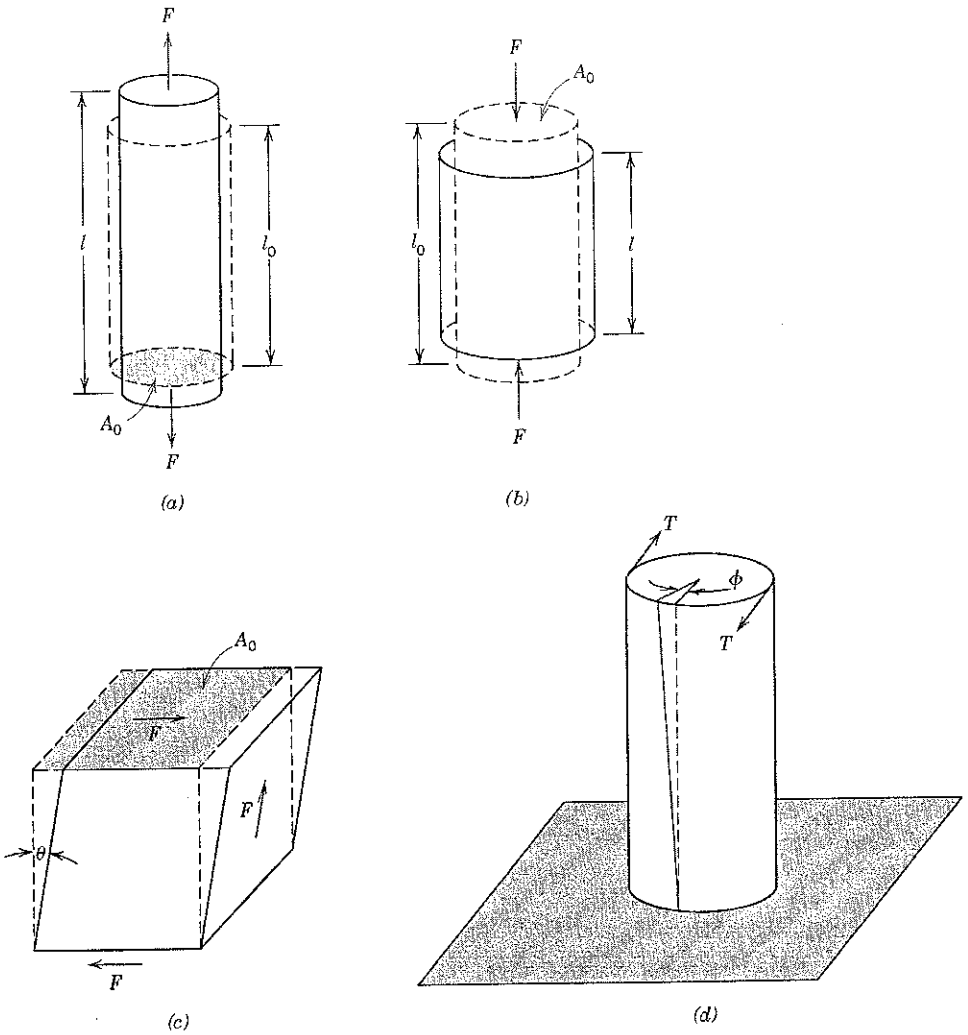


Fig. 6.1 (*a*) Ilustração esquemática de como uma carga de tração produz um alongamento e uma deformação linear positiva. As linhas tracejadas representam a forma antes da deformação; as linhas sólidas, após a deformação. (*b*) Ilustração esquemática de como uma carga compressiva produz uma contração e uma deformação linear negativa. (*c*) Representação esquemática da deformação de cisalhamento γ, onde $\gamma = \tan \theta$. (*d*) Representação esquemática da deformação torcional (isto é, com ângulo de torção ϕ) produzida pela aplicação de um torque T.

mada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. Um corpo de prova padrão empregado em ensaios de tração está mostrado na Fig. 6.2. Normalmente, a seção reta é circular, porém corpos de prova retangulares também são usados. Durante os ensaios, a deformação fica confinada à região central, mais estreita, do corpo de prova, que possui uma seção reta uniforme ao longo do seu comprimento. O diâmetro padrão é de aproximadamente 12,8 mm (0,5 pol.), enquanto o comprimento da seção reduzida deve ser de pelo menos quatro vezes esse diâmetro; é comum ser de 60 mm (2 1/4 pol.). O comprimento útil é usado em cálculos da ductilidade, conforme será discutido na Seção 6.6; o valor padrão é de 50 mm (2,0 pol.). O corpo de prova é preso pelas suas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de testes (Fig. 6.3). A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes (usando um extensômetro). Tipicamente, um ensaio de tensão-deformação leva vários minutos para ser executado e é destrutivo, isto é, a amostra testada é deformada de maneira permanente, sendo geralmente fraturada.

O resultado de um ensaio de tração deste tipo é registrado em um registrador gráfico (ou por um computador), na forma de carga ou força em função do alongamento. Essas características carga-deformação são dependentes do tamanho da amostra. Por

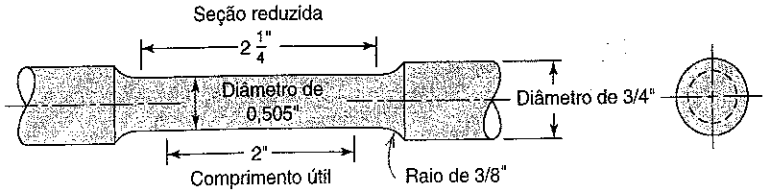


Fig. 6.2 Um corpo de prova padrão para ensaios de tração com seção reta circular.

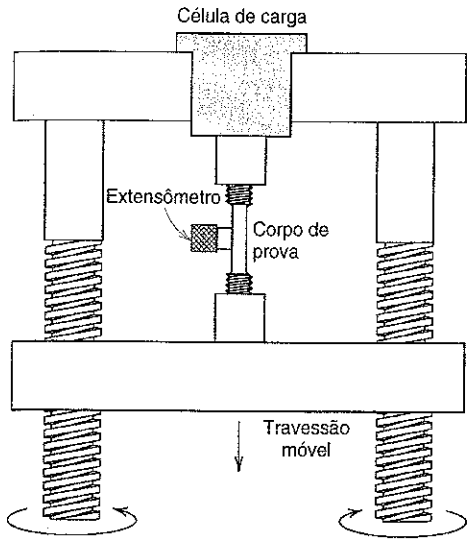


Fig. 6.3 Representação esquemática do dispositivo usado para conduzir ensaios tensão-deformação por tração. O corpo de prova é alongado pelo travessão móvel; uma célula de carga e um extensômetro medem, respectivamente, a magnitude da carga aplicada e o alongamento. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 2. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

exemplo, se a área de seção reta do corpo de prova for dobrada, será necessário o dobro da carga inicial para produzir o mesmo alongamento. Para minimizar esses fatores geométricos, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os seus respectivos parâmetros de **tensão de engenharia** e **deformação de engenharia**. A tensão de engenharia σ é definida pela relação

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{6.1}$$

onde F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra, em unidades de newton (N) ou libras-força (lb_f), e A_0 representa a área da seção reta original antes da aplicação de qualquer carga (m^2 ou $pol.^2$). As unidades da tensão de engenharia (doravante chamada somente por tensão) são megapascals, MPa (SI) (onde 1 MPa = 10^6 N/m^2), e libras-força por polegada quadrada, psi (Unidade Usual nos Estados Unidos).[2]

A deformação de engenharia ϵ é definida de acordo com a expressão

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{6.2}$$

onde l_0 é o comprimento original antes de qualquer carga ser aplicada, e l_i é o comprimento instantâneo. Algumas vezes a grandeza $l_i - l_0$ é simbolizada por Δl, e representa o alongamento da deformação ou a variação no comprimento a um dado instante, conforme referência ao comprimento original. A deformação de engenharia (doravante denominada somente por deformação) não possui unidades, porém "metros por metro" ou "polegadas por polegada" são usadas com freqüência; o valor da deformação é, obviamente, independente do sistema de unidades. Algumas vezes a deformação também é expressa como uma porcentagem, onde o valor da deformação é multiplicado por 100.

ENSAIOS DE COMPRESSÃO[3]

Os ensaios tensão-deformação de compressão podem ser conduzidos se as forças nas condições de serviço forem desse tipo. Um ensaio de compressão é conduzido de uma maneira semelhante à de um ensaio de tração, exceto pelo fato de que a força é compressiva e o corpo de prova se contrai ao longo da direção da tensão. As Eqs. 6.1 e 6.2 são usadas para calcular a tensão e a deformação de compressão, respectivamente. Por convenção, uma força compressiva é considerada como sendo negativa, o que produz uma tensão também negativa. Além disso, uma vez que l_0 é maior do que l_i, as deformações compressivas calculados a partir da Eq. 6.2 são, necessariamente, também negativas. Os ensaios de tração são mais comuns, pois são mais fáceis de serem executados; além disso, para a maioria dos materiais usados em aplicações estruturais, muito pouca informação adicional é obtida a partir de ensaios de compressão. Os ensaios de compressão são usados quando se deseja conhecer o comportamento de um material submetido a deformações grandes e permanentes (isto é, plásticas), como ocorre em aplicações de fabricação, ou quando o material é frágil sob tração.

ENSAIOS DE CISALHAMENTO E DE TORÇÃO[4]

Para ensaios que são realizados usando-se uma força puramente cisalhante, como está mostrado na Fig. 6.1*c*, a tensão cisalhante τ é calculada de acordo com a expressão

$$\tau = \frac{F}{A_0} \tag{6.3}$$

onde F representa a carga ou força imposta paralelamente às faces superior e inferior, cada uma com uma área de A_0. A deformação de cisalhamento γ é definida como sendo a tangente do ângulo de deformação θ, conforme indicado na figura. As unidades para a tensão e a deformação cisalhantes são as mesmas de seus componentes de tração correspondentes.

A torção é uma variação do cisalhamento puro, onde um membro estrutural é torcido da maneira mostrada na Fig. 6.1*d*; as forças torcionais produzem um movimento de rotação em torno do eixo longitudinal de uma das extremidades do membro em relação à outra extremidade. São encontrados exemplos de torção nos eixos de máquinas e eixos de acionamentos, e também em brocas helicoidais. Os ensaios de torção são executados, em geral, com eixos sólidos cilíndricos ou com tubos. Uma tensão cisalhante τ é uma função do torque aplicado T, enquanto a deformação de cisalhamento γ está relacionada ao ângulo de torção, representado por ϕ na Fig. 6.1*d*.

CONSIDERAÇÕES GEOMÉTRICAS A RESPEITO DO ESTADO DE TENSÃO

As tensões que são calculadas a partir dos estados de força de tração, compressão, cisalhamento e torção, e que estão repre-

[2]A conversão de um sistema de unidades de tensão para o outro é obtida pela relação de que 145 psi = 1 MPa.

[3]Norma ASTM E 9, "Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature" (Métodos Padrões de Ensaio para Testes de Compressão em Materiais Metálicos à Temperatura Ambiente).

[4]Norma ASTM E 143, "Standard Test for Shear Modulus" (Ensaio Padrão para o Módulo Transversal ou de Cisalhamento).

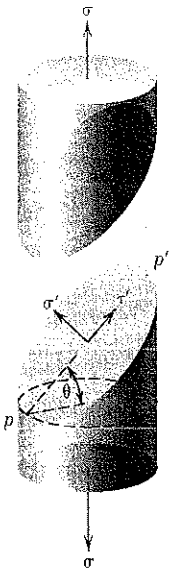


Fig. 6.4 Representação esquemática mostrando as tensões normal (σ') e de cisalhamento (τ') que atuam sobre um plano que se encontra orientado em um ângulo θ em relação ao plano que é tomado perpendicularmente à direção ao longo da qual é aplicada uma tensão de natureza puramente de tração (σ).

sentadas na Fig. 6.1, atuam ou paralelamente ou perpendicularmente às faces planares dos corpos representados nessas ilustrações. Deve ser observado que o estado de tensão é uma função das orientações dos planos sobre os quais as tensões atuam. Por exemplo, considere o corpo de prova cilíndrico para ensaios de tração mostrado na Fig. 6.4, que está sujeito a uma tensão de tração σ que está sendo aplicada paralelamente ao seu eixo. Além disso, considere também o plano p-p' que está orientado segundo algum ângulo arbitrário θ em relação ao plano da face na extremidade do corpo de prova. Sobre este plano p-p', a tensão aplicada não é mais uma tensão puramente de tração. Em vez disso, está presente um estado de tensão mais complexo, que consiste em uma tensão de tração (ou normal) σ', que atua em uma direção normal ao plano p-p', e, adicionalmente, uma tensão de cisalhamento τ', que atua paralelamente a esse plano; essas duas tensões estão representadas na figura. Usando princípios da mecânica dos materiais,[5] é possível desenvolver equações para σ' e τ' em termos de σ e θ, conforme se segue:

$$\sigma' = \sigma \cos^2 \theta = \sigma \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \tag{6.4a}$$

$$\tau' = \sigma \operatorname{sen} \theta \cos \theta = \sigma \left(\frac{\operatorname{sen} 2\theta}{2} \right) \tag{6.4b}$$

Esses mesmos princípios da mecânica permitem a transformação dos componentes da tensão de um sistema de coordenadas para um outro sistema de coordenadas que possua uma orientação diferente. Tais tratamentos estão além do escopo da presente discussão.

[5]Ver, por exemplo, W. F. Riley, L. D. Sturges, e D. H. Morris, *Mechanics of Materials*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.

DEFORMAÇÃO ELÁSTICA

6.3 Comportamento Tensão-Deformação

O grau ao qual uma estrutura se deforma ou se esforça depende da magnitude da tensão imposta. Para a maioria dos metais que são submetidos a uma tensão de tração em níveis relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, de acordo com a relação

$$\sigma = E\epsilon \tag{6.5}$$

Esta relação é conhecida por lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade E (GPa ou psi)[6] é o **módulo de elasticidade**, ou *módulo de Young*. Para a maioria dos metais típicos, a magnitude desse módulo varia entre 45 GPa ($6{,}5 \times 10^6$ psi), para o magnésio, e 407 GPa (59×10^6 psi), para o tungstênio. Os valores para o módulo de elasticidade para vários metais à temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 6.1.

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de **deformação elástica**; um gráfico da tensão (ordenada) em função da deformação (abscissa) resulta em uma relação linear, conforme está mostrado na Fig. 6.5. A inclinação (coeficiente angular) deste segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade E. Esse módulo pode ser considerado como sendo uma rigidez, ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior for esse módulo, mais rígido será o material ou menor será a deformação elástica que resultará da aplicação de uma dada tensão. O módulo é um importante parâmetro de projeto usado para calcular flexões elásticas.

A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é liberada, a peça retorna à sua forma original. Como está mostrado no gráfico tensão-deformação (Fig. 6.5), a aplicação da carga corresponde a um movimento para cima a partir da origem e ao longo da linha reta. Com a liberação da carga, a linha é percorrida na direção oposta, de volta a origem.

Existem alguns materiais (por exemplo, ferro fundido cinzento, concreto e muitos polímeros) para os quais essa porção elástica inicial da curva tensão-deformação não é linear (Fig. 6.6); assim, não é possível determinar um módulo de elasticidade conforme aquele descrito acima. Para esse comportamento não-linear, utiliza-se normalmente um *módulo tangencial* ou um *módulo secante*. O módulo tangencial é tomado como sendo a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico, enquanto o módulo secante representa a inclinação de uma secante tirada desde a origem até algum ponto específico sobre a curva σ-ϵ. A determinação desses módulos está ilustrada na Fig. 6.6.

Em uma escala atômica, a deformação elástica macroscópica é manifestada como pequenas alterações no espaçamento interatômico e na extensão de ligações interatômicas. Como conseqüência, a magnitude do módulo de elasticidade representa uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes, isto é, as forças de ligação interatômicas. Além do mais, esse módulo é proporcional à inclinação da curva força interatômica-separação interatômica (Fig. 2.8*a*) na posição de equilíbrio:

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0} \tag{6.6}$$

[6]A unidade no sistema SI para o módulo de elasticidade é o gigapascal, GPa, onde 1 GPa = 10^9 N/m^2 = 10^3 MPa.

Tabela 6.1 Módulos de Elasticidade e de Cisalhamento, e Coeficiente de Poisson para Várias Ligas Metálicas a Temperatura Ambiente

	Módulo de Elasticidade		*Módulo de Cisalhamento*		*Coeficiente*
Liga Metálica	*GPa*	*10^6 psi*	*GPa*	*10^6 psi*	*de Poisson*
Alumínio	69	10	25	3,6	0,33
Latão	97	14	37	5,4	0,34
Cobre	110	16	46	6,7	0,34
Magnésio	45	6,5	17	2,5	0,29
Níquel	207	30	76	11,0	0,31
Aço	207	30	83	12,0	0,30
Titânio	107	15,5	45	6,5	0,34
Tungstênio	407	59	160	23,2	0,28

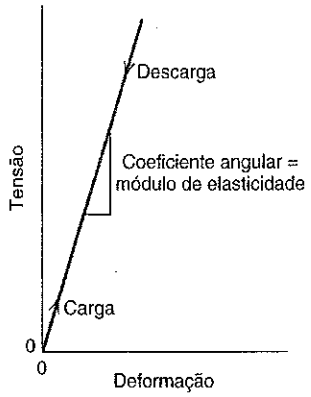


Fig. 6.5 Diagrama esquemático tensão-deformação mostrando a deformação elástica linear para ciclos de carga e descarga.

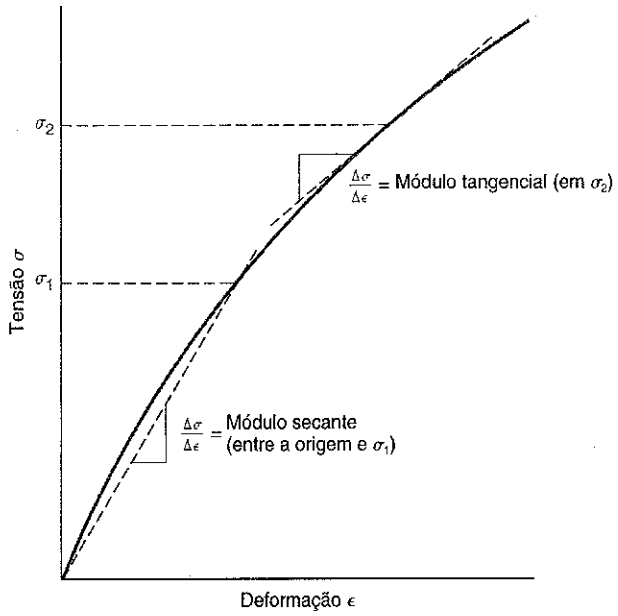


Fig. 6.6 Diagrama esquemático tensão-deformação mostrando um comportamento elástico não-linear, e como os módulos secante e tangencial são determinados.

A Fig. 6.7 mostra as curvas força-separação para materiais que possuem ligações interatômicas tanto fortes como fracas; a inclinação da curva em r_0 está indicada para ambas as curvas.

Os valores dos módulos de elasticidade para materiais cerâmicos são caracteristicamente maiores do que para os metais; para os polímeros, são menores. Essas diferenças são uma conseqüência direta dos diferentes tipos de ligação atômica nesses três tipos de materiais. Ademais, com o aumento da temperatura, o módulo de elasticidade tende a diminuir, como está mostrado para diversos metais na Fig. 6.8.

Como seria esperado, a imposição de tensões compressivas, de cisalhamento ou torcionais também induz um comportamento elástico. As características tensão-deformação a baixos níveis de tensão são virtualmente as mesmas, tanto para uma situação de tração como para uma situação de compressão, incluindo a magnitude do módulo de elasticidade. A tensão e a deformação de cisalhamento são proporcionais uma à outra através da seguinte expressão

$$\tau = G\gamma \tag{6.7}$$

onde G representa o *módulo de cisalhamento* (ou módulo transversal), a inclinação da região elástica linear da curva tensão-deformação de cisalhamento. A Tabela 6.1 fornece os módulos de cisalhamento para uma variedade de metais mais comuns.

6.4 Anelasticidade

Até este ponto, admitiu-se que a deformação elástica é um processo independente do tempo, isto é, que uma tensão aplicada produz uma deformação elástica instantânea que permanece constante ao longo do período de tempo em que a tensão é mantida. Admitiu-se também que, ao se liberar a carga, a deformação é totalmente recuperada, isto é, que a deformação retorna imediatamente para zero. Para a maioria dos materiais empregados na engenharia, contudo, existirá também uma componente da deformação elástica que é dependente do tempo. Isto é, a deformação elástica irá continuar após a aplicação da tensão, e com a liberação da carga será necessária a passagem de um tempo finito para que se dê a recuperação completa. Esse comportamento elástico dependente do tempo é conhecido por **anelasticidade**, e é devido aos processos microscópicos e atomísticos dependentes do tempo que acompanham o processo de deformação. Para os metais, a componente anelástica é normalmente pequena, sendo desprezada com freqüência. Entretanto, no caso de alguns materiais poliméricos, a sua magnitude é significativa; neste caso, essa componente é conhecida por *comportamento viscoelástico*, o que será o tópico da discussão da Seção 16.7.

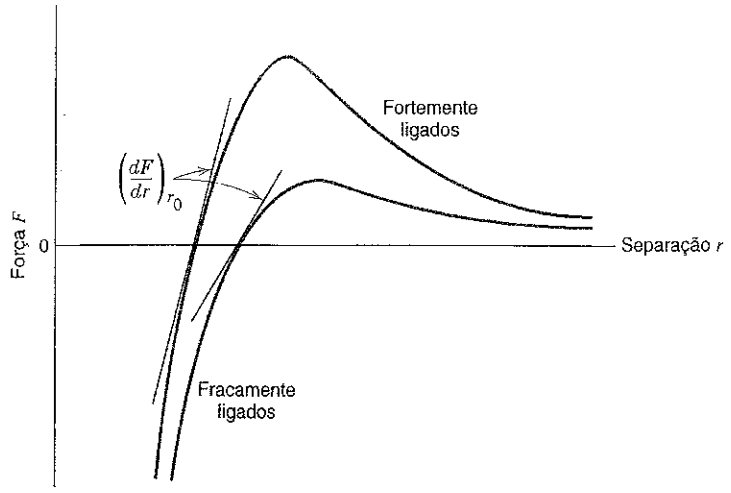


Fig. 6.7 Relação da força em função da separação interatômica para átomos ligados tanto fracamente como fortemente. A magnitude do módulo de elasticidade é proporcional à inclinação de cada curva na separação interatômica de equilíbrio, r_0.

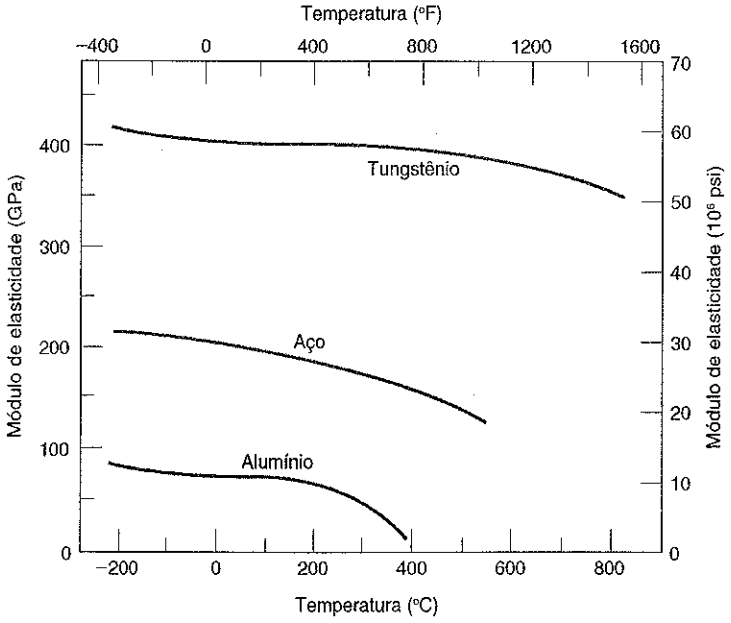


Fig. 6.8 Gráfico mostrando o módulo de elasticidade em função da temperatura para tungstênio, aço e alumínio. (Adaptado de K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Problema-Exemplo 6.1

Um pedaço de cobre originalmente com 305 mm (12 pol.) de comprimento é puxado em tração com uma tensão de 276 MPa (40.000 psi). Se a sua deformação é inteiramente elástica, qual será o alongamento resultante?

Solução

Uma vez que o regime é elástico, a deformação depende da tensão de acordo com a Eq. 6.5. Além disso, o alongamento Δl está relacionado ao comprimento original l_0 através da Eq. 6.2. Combinando essas duas expressões e resolvendo para Δl, tem-se

$$\sigma = \epsilon E = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) E$$

$$\Delta l = \frac{\sigma l_0}{E}$$

Os valores de σ e l_0 são dados como 276 MPa e 305 mm, respectivamente, e a magnitude de E para o cobre, obtida a partir da Tabela 6.1, é de 110 GPa (16×10^6 psi). O alongamento é obtido pela substituição destes valores na expressão acima, o que fornece

$$\Delta l = \frac{(276\ \text{MPa})(305\ \text{mm})}{110 \times 10^3\ \text{MPa}} = 0{,}77\ \text{mm}\ (0{,}03\ \text{pol.})$$

6.5 Propriedades Elásticas dos Materiais

Quando uma tensão de tração é imposta sobre um corpo de prova de um metal, um alongamento elástico e sua deformação correspondente ϵ_z resultam na direção da tensão aplicada (aqui tomada arbitrariamente como sendo a direção z), conforme está indicado na Fig. 6.9. Como resultado deste alongamento, existirão constrições nas direções laterais (x e y), perpendiculares à tensão aplicada; a partir dessas contrações, as deformações compressivas ϵ_x e ϵ_y podem ser determinadas. Se a tensão aplicada for uniaxial (apenas na direção z) e o material for isotrópico, então $\epsilon_x = \epsilon_y$. Um parâmetro conhecido por **coeficiente de Poisson**, ν, é definido como sendo a razão entre as deformações lateral e axial, ou seja,

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \tag{6.8}$$

O sinal negativo está incluído nesta expressão para que ν seja sempre um número positivo, uma vez que ϵ_x e ϵ_z terão sempre sinais opostos. Teoricamente, o coeficiente de Poisson para materiais isotrópicos deve ser de 1/4; adicionalmente, o valor máximo para ν (ou aquele valor para o qual não existe qualquer alteração líquida no volume) é de 0,50. Para muitos metais e outras ligas, os valores para o coeficiente de Poisson variam na faixa entre 0,25 e 0,35. A Tabela 6.1 mostra valores de ν para vários materiais metálicos mais comuns.

Para materiais isotrópicos, os módulos de cisalhamento e de elasticidade estão relacionados entre si e com o coeficiente de Poisson de acordo com a expressão

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{6.9}$$

Para a maioria dos metais, G equivale a aproximadamente $0{,}4E$; dessa forma, se o valor de um dos módulos for conhecido, o outro pode ser aproximado.

Muitos materiais são elasticamente anisotrópicos; isto é, o comportamento elástico (por exemplo, a magnitude de E) varia de acordo com a direção cristalográfica (ver Tabela 3.3). Para esses materiais, as propriedades elásticas são completamente caracterizadas somente com a especificação de diversas constantes elásticas, o número destas dependendo das características estruturais do cristal. Mesmo para os materiais isotrópicos, pelo menos duas constantes devem ser dadas para que se tenha uma caracterização completa das propriedades elásticas. Uma vez que a orientação do grão é aleatória na maioria dos materiais policristalinos, esses podem ser considerados isotrópicos; vidros cerâmicos inorgânicos também são isotrópicos. A discussão subseqüente a respeito do comportamento mecânico supõe a existência de isotropia e de policristalinidade, pois estas são as características apresentadas pela maioria dos materiais empregados em engenharia.

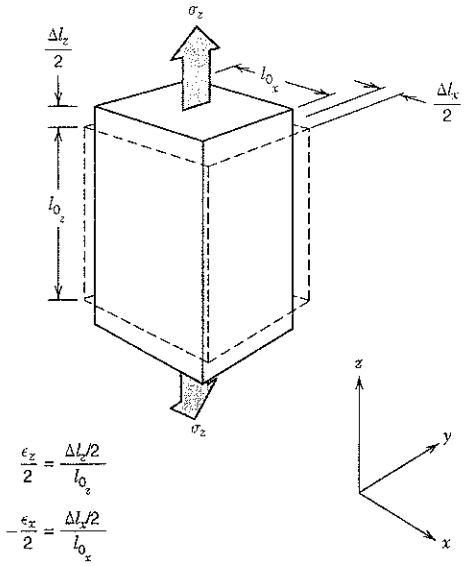


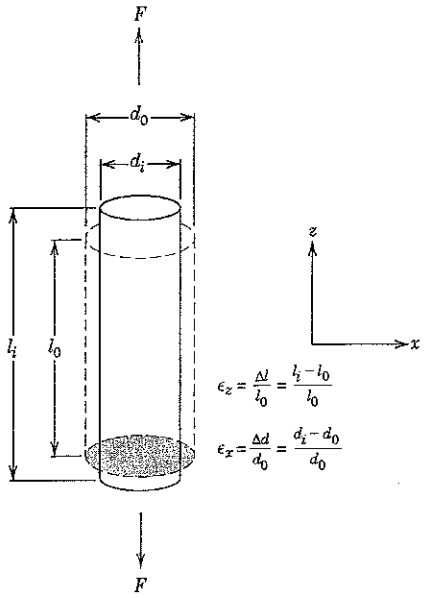
Fig. 6.9 Alongamento axial (z) (deformação positiva) e contrações laterais (x e y) (deformações negativas) em resposta à imposição de uma tensão de tração. As linhas sólidas representam as dimensões após a aplicação da tensão; as linhas tracejadas, antes da aplicação da tensão.

Problema-Exemplo 6.2

Uma tensão de tração deve ser aplicada ao longo do eixo referente ao comprimento de um bastão cilíndrico de latão, que possui um diâmetro de 10 mm (0,4 pol.). Determine a magnitude da carga exigida para produzir uma alteração de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mm (10^{-4} pol.) no diâmetro. A deformação é puramente elástica.

Solução

Esta situação de deformação pode ser representada pela seguinte figura.



Quando a força F é aplicada, a amostra se alonga na direção do eixo z, ao mesmo tempo em que experimenta uma redução em seu diâmetro, Δd, de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mm na direção do eixo x. Para a deformação na direção do eixo x,

$$\epsilon_x = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{-2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mm}}{10\ \text{mm}} = -2{,}5 \times 10^{-4}$$

que é negativa, uma vez que o diâmetro é reduzido.

Em seguida, torna-se necessário calcular a deformação na direção do eixo z, usando a Eq. 6.8. O valor para o coeficiente de Poisson para o latão é de 0,34 (Tabela 6.1), e dessa forma,

$$\epsilon_z = -\frac{\epsilon_x}{\nu} = -\frac{(-2{,}5 \times 10^{-4})}{0{,}34} = 7{,}35 \times 10^{-4}$$

A tensão aplicada pode então ser calculada utilizando a Eq. 6.5 e o módulo de elasticidade, dado na Tabela 6.1 como sendo de 97 GPa (14×10^6 psi); assim

$$\sigma = \epsilon_z E = (7{,}35 \times 10^{-4})(97 \times 10^3\ \text{MPa}) = 71{,}3\ \text{MPa}$$

Finalmente, a partir da Eq. 6.1, a força aplicada pode ser determinada como sendo de

$$F = \sigma A_0 = \sigma \left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi$$

$$= (71{,}3 \times 10^6\ \text{N/m}^2)\left(\frac{10 \times 10^{-3}\ \text{m}}{2}\right)^2 \pi = 5600\ \text{N}\ (1293\ \text{lb}_\text{f})$$

DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Para a maioria dos materiais metálicos, o regime elástico persiste apenas até deformações de aproximadamente 0,005. À medida que o material é deformado além deste ponto, a tensão não é mais proporcional à deformação (a lei de Hooke, Eq. 6.5, deixa de ser válida), ocorrendo então uma deformação permanente e não recuperável, ou **deformação plástica**. A Fig. 6.10*a* mos-

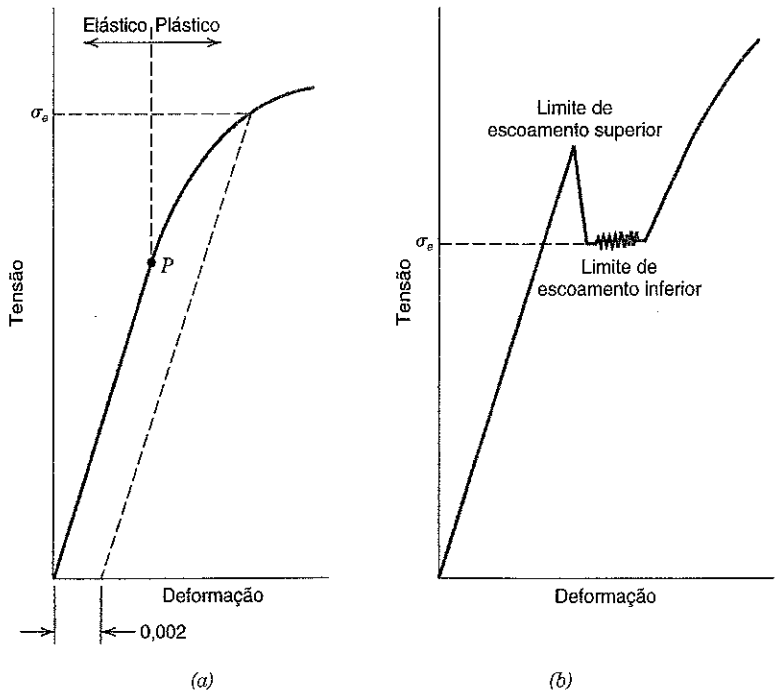


Fig. 6.10 (*a*) Comportamento tensão-deformação típico para um metal, mostrando as deformações elástica e plástica, o limite de proporcionalidade P e o limite de escoamento σ_e, conforme determinado pelo método da pré-deformação de 0,002. (*b*) Comportamento tensão-deformação esquemático, encontrado em alguns aços que apresentam o fenômeno do pico de escoamento descontínuo.

tra um gráfico esquemático do comportamento tensão-deformação em tração até a região plástica para um metal típico. A transição do comportamento elástico para o plástico é uma transição gradual para a maioria dos metais; existe a ocorrência de uma curvatura no ponto de surgimento da deformação plástica, a qual aumenta mais rapidamente com o aumento da tensão.

A partir de uma perspectiva atômica, a deformação plástica corresponde à quebra de ligações com os átomos vizinhos originais e em seguida formação de novas ligações com novos átomos vizinhos, uma vez que um grande número de átomos ou moléculas se move em relação uns aos outros; com a remoção da tensão, eles não retornam às suas posições originais. O mecanismo dessa deformação é diferente para materiais cristalinos e amorfos. No caso de sólidos cristalinos, a deformação ocorre mediante um processo chamado de escorregamento, que envolve o movimento de discordâncias, conforme será discutido na Seção 7.2. A deformação plástica em sólidos não-cristalinos (bem como em líquidos) ocorre mediante um mecanismo de escoamento viscoso, que será discutido na Seção 13.9.

6.6 Propriedades de Tração

Escoamento e Limite de Escoamento

A maioria das estruturas são projetadas para assegurar que apenas uma deformação elástica irá resultar quando da aplicação de uma tensão. Torna-se então desejável conhecer o nível de tensão onde a deformação plástica tem início, ou onde ocorre o fenômeno do **escoamento**. Para metais que experimentam essa transição elastoplástica gradual, o ponto de escoamento pode ser determinado como sendo o ponto onde ocorre o afastamento inicial da linearidade na curva tensão-deformação; este é algumas vezes chamado de **limite de proporcionalidade**, conforme está indicado pelo ponto P na Fig. 6.10*a*. Em tais casos, a posição deste ponto pode não ser determinada com precisão. Como conseqüência, foi estabelecida uma convenção onde uma linha reta é construída paralelamente à porção elástica da curva tensão-deformação, a partir de uma pré-deformação específica, geralmente de 0,002. A tensão que corresponde à interseção desta linha com a curva tensão-deformação, à medida que esta última se inclina em direção à região plástica, é definida como sendo a **tensão limite de escoamento**, σ_e. Isso está demonstrado na Fig. 6.10*a*. Obviamente, as unidades da tensão limite de escoamento são MPa ou psi.[7]

Para aqueles materiais que possuem uma região elástica não-linear (Fig. 6.6), não é possível o uso do método da interseção com a curva tensão-deformação de uma linha reta traçada paralela à porção elástica desta curva, a partir de um valor específico de pré-deformação. A prática usual consiste em se definir a tensão limite de escoamento como sendo a tensão necessária para produzir uma determinada quantidade de deformação (por exemplo, $\epsilon = 0{,}005$).

Alguns aços e outros materiais exibem um comportamento tensão-deformação em tração semelhante àquele mostrado na Fig. 6.10*b*. A transição elastoplástica é muito bem definida, e ocorre de uma forma abrupta, no que é conhecido por *fenômeno do pico de escoamento descontínuo*. Na tensão limite de escoamento superior, a deformação plástica tem seu início, com uma diminuição real na tensão. A deformação que se segue flutua ligeiramente em torno de algum valor de tensão constante, conhecido por tensão limite de escoamento inferior; subseqüentemente, a tensão aumenta com o aumento da deformação. Para metais que apresentam este efeito, a tensão limite de escoamento é tomada como sendo a tensão média que está associada com a tensão limite de escoamento inferior, uma vez que este ponto é bem definido e relativamente insensível ao procedimento de ensaio.[8] Dessa forma, para esses materiais não é necessário empregar o método da linha reta paralela à porção elástica da curva tensão-deformação.

A magnitude da tensão limite de escoamento para um metal representa uma medida da sua resistência à deformação plástica. As tensões limites de escoamento podem variar desde 35 MPa (5000 psi) para um alumínio de baixa resistência, até mais de 1400 MPa (200.000 psi) para aços de elevada resistência.

Limite de Resistência à Tração

Após o escoamento, a tensão necessária para continuar a deformação plástica em metais aumenta até um valor máximo, o ponto M na Fig. 6.11, e então diminui até a fratura do material, no ponto F. O **limite de resistência à tração** *LRT* (MPa ou psi) é a tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia (Fig. 6.11). Este corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tração. Se essa tensão for aplicada e mantida, o resultado será uma fratura. Toda deformação até este ponto é uniforme ao longo da região estreita do corpo de prova que se encontra sob tração. Contudo, nessa tensão máxima, uma pequena constrição, ou pescoço, começa a se formar em algum ponto determinado, e toda a deformação subseqüente fica confinada neste pescoço, como está indicado pelas representações esquemáticas do corpo de prova mostradas nos detalhes da Fig. 6.11. Esse fenômeno é conhecido por "empescoçamento", e a fratura ocorre enfim nesse pescoço. A resistência à fratura corresponde à tensão aplicada quando da ocorrência da fratura.

Os limites de resistência à tração podem variar desde 50 MPa (7000 psi) para um alumínio até um valor tão elevado quanto 3000 MPa (450.000 psi) para aços de elevada resistência. Normalmente, quando a resistência de um metal é citada para fins de projeto, a tensão limite de escoamento é o parâmetro utilizado. Este é o caso, pois, no momento em que a tensão correspondente ao limite de resistência à tração chega a ser aplicada, com freqüência uma estrutura já experimentou tanta deformação plástica que ela já se tornou inútil. Além disso, normalmente as resistências à fratura não são especificadas para fins de projetos de engenharia.

[7]Em termo das Unidades Usuais nos Estados Unidos, a unidade de quilolibras por polegada quadrada (ksi) é algumas vezes utilizada por questões de conveniência, sendo

$$1 \text{ ksi} = 1000 \text{ psi}$$

[8]Deve-se assinalar que, para ser possível observar o fenômeno do pico de escoamento descontínuo, é preciso empregar um dispositivo de ensaios de tração que seja "rígido"; por rígido subentende-se que existe uma deformação elástica muito pequena do equipamento durante a etapa de carregamento.

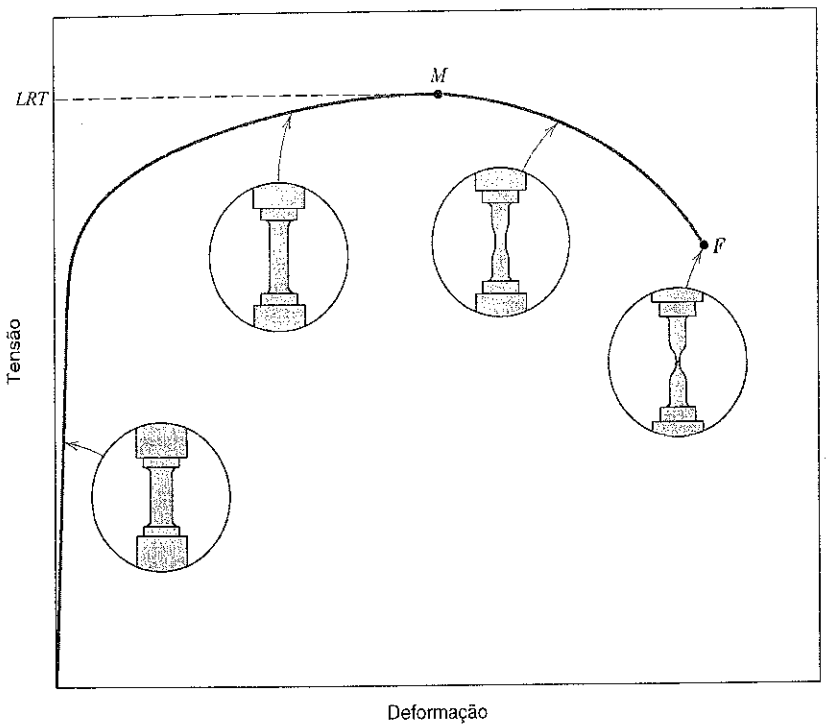


Fig. 6.11 Comportamento típico da curva tensão-deformação de engenharia até a fratura do material, ponto *F*. O limite de resistência à tração, *LRT*, está indicado no ponto *M*. Os detalhes circulares representam a geometria do corpo de prova deformado em vários pontos ao longo da curva.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.3

A partir do comportamento tensão-deformação em tração para a amostra de latão mostrada na Fig. 6.12, determine o seguinte:
(a) O módulo de elasticidade.
(b) A tensão limite de escoamento a um nível de pré-deformação de 0,002.
(c) A carga máxima que pode ser suportada por um corpo de prova cilíndrico com um diâmetro original de 12,8 mm (0,505 pol.).
(d) A variação no comprimento de um corpo de prova originalmente com 250 mm (10 pol.) que é submetido a uma tensão de tração de 345 MPa (50.000 psi).

SOLUÇÃO

(a) O módulo de elasticidade é o coeficiente angular da porção elástica ou linear inicial da curva tensão-deformação. O eixo da deformação foi expandido no detalhe, Fig. 6.12, para facilitar esse cálculo. O coeficiente angular desta região linear é a elevação em relação à distância, ou a variação na tensão dividida pela variação correspondente na deformação; em termos matemáticos,

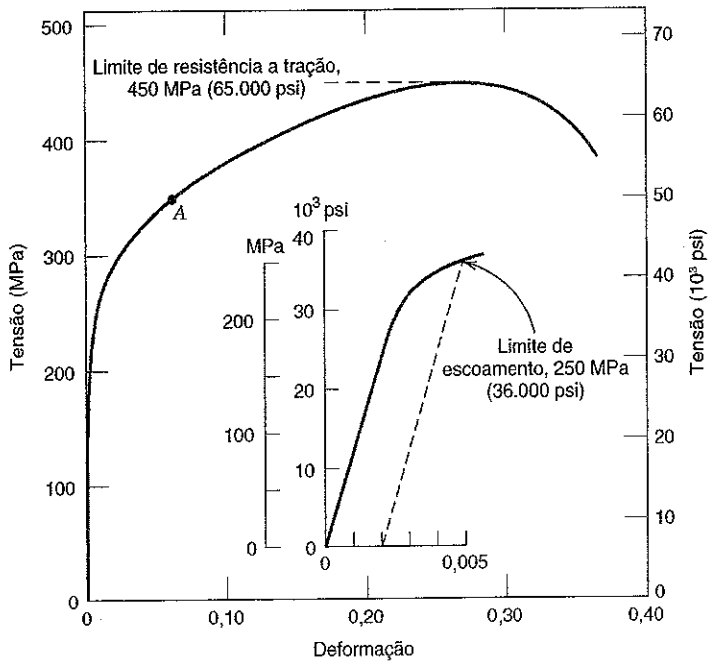


Fig. 6.12 O comportamento tensão-deformação para o corpo de prova de latão discutido no Problema-Exemplo 6.3.

$$E = \text{coeficiente angular} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \tag{6.10}$$

Uma vez que o segmento de linha passa através da origem, torna-se conveniente tomar tanto σ_1 como ϵ_1 iguais a zero. Se σ_2 for tomado arbitrariamente como 150 MPa, então ϵ_2 terá um valor de 0,0016. Dessa forma,

$$E = \frac{(150 - 0)\,\text{MPa}}{0{,}0016 - 0} = 93{,}8\,\text{GPa}\,(13{,}6 \times 10^6\,\text{psi})$$

que está muito próximo do valor de 97 GPa (14×10^6 psi) dado para o latão na Tabela 6.1.

(b) A linha passando pela pré-deformação de 0,002 é construída conforme está mostrado no detalhe da Fig. 6.12; a sua interseção com a curva tensão-deformação ocorre em aproximadamente 250 MPa (36.000 psi), que corresponde à tensão limite de escoamento do latão.

(c) A carga máxima que pode ser suportada pelo corpo de prova é calculada usando-se a Eq. 6.1, onde σ é tomado como sendo o limite de resistência à tração que, a partir da Fig. 6.12, é de 450 MPa (65.000 psi). Resolvendo para F, a carga máxima, tem-se

$$F = \sigma A_0 = \sigma\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi$$

$$= (450 \times 10^6\,\text{N/m}^2)\left(\frac{12{,}8 \times 10^{-3}\,\text{m}}{2}\right)^2 \pi = 57.900\,\text{N}\,(13.000\,\text{lb}_\text{f})$$

(d) Para calcular a variação no comprimento, Δl, na Eq. 6.2, torna-se necessário, em primeiro lugar, determinar a deformação que é produzida por uma tensão de 345 MPa. Isso é realizado pela localização do ponto de tensão sobre a curva tensão-deformação, ponto A, seguido pela leitura da deformação correspondente sobre o eixo da deformação, que é de aproximadamente 0,06. Uma vez que $l_0 = 250$ mm, temos

$$\Delta l = \epsilon l_0 = (0{,}06)(250\ \text{mm}) = 15\ \text{mm}\ (0{,}6\ \text{pol.})$$

DUCTILIDADE

A **ductilidade** é uma outra propriedade mecânica importante. Ela representa uma medida do grau de deformação plástica que foi suportado quando da fratura. Um material que experimenta uma deformação plástica muito pequena ou mesmo nenhuma deformação plástica quando da sua fratura é chamado de *frágil*. Os comportamentos tensão-deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis estão ilustrados esquematicamente na Fig. 6.13.

A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto como *alongamento percentual* como *redução de área percentual*.* O alongamento percentual AL% é a porcentagem da deformação plástica quando do momento da fratura, ou

$$\text{AL\%} = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0}\right) \times 100 \tag{6.11}$$

onde l_f representa o comprimento no momento da fratura[9] e l_0, o comprimento útil original, conforme estabelecido acima. Uma vez que uma proporção significativa da deformação plástica no momento da fratura está confinada à região do pescoço, a magnitude do AL% dependerá do comprimento útil do corpo de prova. Quanto menor for l_0, maior será a fração do alongamento total relativa ao empescoçamento e, conseqüentemente, maior será o valor de AL%. Portanto, o valor de l_0 deve ser especificado quando os valores do alongamento percentual forem citados; freqüentemente, ele é de 50 mm (2 pol.).

A redução de área percentual, RA%, é definida como sendo

$$\text{RA\%} = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) \times 100 \tag{6.12}$$

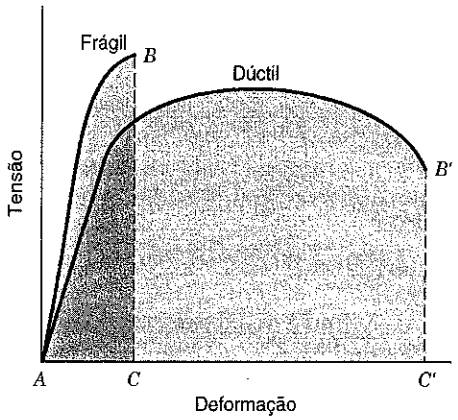


Fig. 6.13 Representações esquemáticas do comportamento tensão-deformação em tração para materiais frágeis e materiais dúcteis carregados até a fratura.

onde A_0 é a área original da seção reta e A_f é a área da seção reta no ponto de fratura.[9] Os valores para a redução de área percentual são independentes tanto de l_0 como de A_0. Adicionalmente, para um dado material, as magnitudes de AL% e RA% serão, em geral, diferentes. A maioria dos metais possui pelo menos um grau moderado de ductilidade à temperatura ambiente; contudo, alguns se tornam frágeis à medida que a temperatura é reduzida (Seção 8.6).

Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante pelo menos por dois motivos. Em primeiro lugar, ela dá uma in-

*Também denominada coeficiente percentual de estricção (Norma ABNT NBR6152). (N. do R.)

[9]Tanto l_f como A_f são medidos após a ocorrência da fratura e após as duas extremidades quebradas terem sido colocadas novamente juntas.

Tabela 6.2 Propriedades Mecânicas Típicas de Vários Metais e Ligas em um Estado Recozido

Liga Metálica	*Limite de Escoamento MPa (ksi)*	*Limite de Resistência a Tração MPa (ksi)*	*Ductilidade, AL% [em 50 mm (2 pol.)]*
Alumínio	35 (5)	90 (13)	40
Cobre	69 (10)	200 (29)	45
Latão (70Cu-30Zn)	75 (11)	300 (44)	68
Ferro	130 (19)	262 (38)	45
Níquel	138 (20)	480 (70)	40
Aço (1020)	180 (26)	380 (55)	25
Titânio	450 (65)	520 (75)	25
Molibdênio	565 (82)	655 (95)	35

dicação para um projetista do grau segundo o qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar. Em segundo lugar, ela especifica o grau de deformação permissível durante operações de fabricação. Nós algumas vezes nos referimos aos materiais relativamente dúcteis como sendo "generosos", no sentido de que eles podem experimentar uma deformação local sem que ocorra fratura caso exista um erro na magnitude do cálculo da tensão de projeto.

Os materiais frágeis são considerados, *de maneira aproximada*, como sendo aqueles que possuem uma deformação de fratura que é inferior a aproximadamente 5%.

Dessa forma, diversas propriedades mecânicas importantes dos metais podem ser determinadas a partir de ensaios do tipo tensão-deformação em tração. A Tabela 6.2 apresenta alguns valores típicos para a tensão limite de escoamento, para o limite de resistência à tração e para a ductilidade de alguns metais comuns à temperatura ambiente. Essas propriedades são sensíveis a qualquer deformação anterior, à presença de impurezas, e/ou a qualquer tratamento térmico ao qual o metal tenha sido submetido anteriormente. O módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico insensível a esses tratamentos. Da mesma forma que para o módulo de elasticidade, as magnitudes tanto das tensões limite de escoamento como limite de resistência à tração diminuem com o aumento da temperatura; justamente o contrário é observado para a ductilidade, que geralmente aumenta com a temperatura. A Fig. 6.14 mostra como o comportamento tensão-deformação do ferro varia em função da temperatura.

RESILIÊNCIA

A **resiliência** é a capacidade de um material absorver energia quando ele é deformado elasticamente e depois, com o descarregamento, ter essa energia recuperada. A propriedade associada é o *módulo de resiliência*, U_r, que representa a energia de deformação por unidade de volume exigida para tensionar um material desde um estado com ausência de carga até a sua tensão limite de escoamento.

Em termos computacionais, o módulo de resiliência para um corpo de prova submetido a um ensaio de tração uniaxial é tão-somente a área sob a curva tensão-deformação de engenharia computada até o escoamento (Fig. 6.15), ou

$$U_r = \int_0^{\epsilon_e} \sigma \, d\epsilon \tag{6.13a}$$

Supondo uma região elástica linear,

$$U_r = \tfrac{1}{2}\sigma_e \epsilon_e \tag{6.13b}$$

onde ϵ_e representa a deformação no momento do escoamento.

As unidades de resiliência são o produto das unidades de cada um dos dois eixos do gráfico tensão-deformação. Para

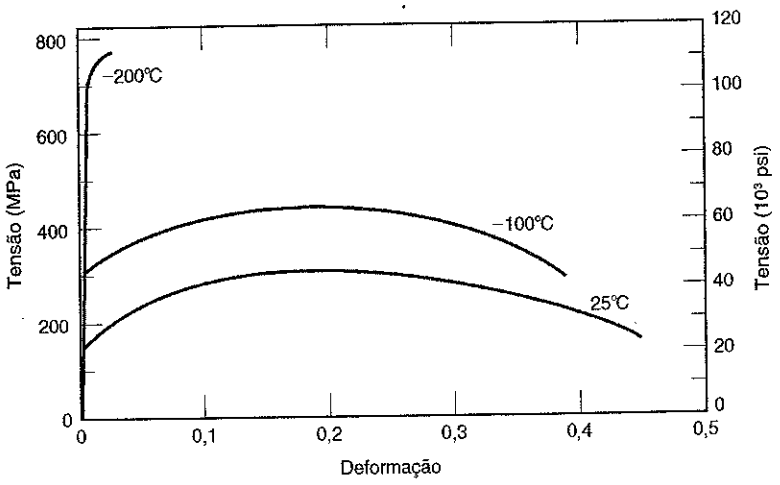


Fig. 6.14 Comportamento tensão-deformação de engenharia para o ferro em três temperaturas diferentes.

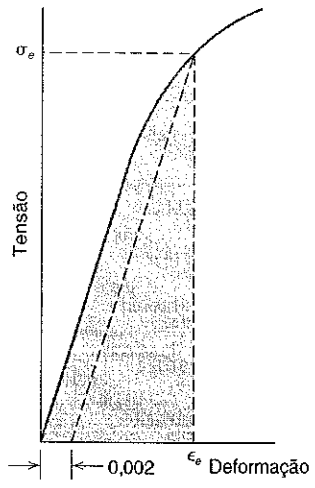


Fig. 6.15 Representação esquemática mostrando como o módulo de resiliência (que corresponde à área sombreada) é determinado a partir do comportamento tensão-deformação em tração de um material.

unidades SI, esta unidade é joules por metro cúbico (J/m^3, que é equivalente a Pa), enquanto em unidades usuais dos Estados Unidos ela é polegada-libras-força por polegada cúbica (pol.-lb_f/pol.^{3}, que é equivalente a psi). Tanto joules como polegada-libras-força são unidades de energia, e portanto essa área sob a curva tensão-deformação representa a absorção de energia por unidade de volume (em metros cúbicos ou polegadas cúbicas) do material.

A incorporação da Eq. 6.5 na Eq. 6.13b fornece

$$U_r = \tfrac{1}{2}\sigma_e\epsilon_e = \tfrac{1}{2}\sigma_e\left(\frac{\sigma_e}{E}\right) = \frac{\sigma_e^2}{2E} \tag{6.14}$$

Dessa forma, os materiais resilientes são aqueles que possuem limites de escoamento elevados e módulos de elasticidade pequenos; tais ligas encontram aplicações como mola.

TENACIDADE

A **tenacidade** é um termo mecânico que é usado em vários contextos; livremente falando, ela representa uma medida da habilidade de um material em absorver energia até a sua fratura. A geometria do corpo de prova, bem como a maneira como a carga é aplicada, são fatores importantes nas determinações de tenacidade. Para condições de carregamento dinâmicas (elevada taxa de deformação), e quando um entalhe (ou ponto de concentração de tensão) está presente, a *tenacidade ao entalhe* é averiguada pelo uso de um ensaio de impacto, como será discutido na Seção 8.6. Além disso, a tenacidade à fratura é uma propriedade indicativa da resistência do material à fratura quando este possui uma trinca (Seção 8.5).

Para uma situação estática (pequena taxa de deformação), a tenacidade pode ser determinada a partir dos resultados de um ensaio tensão-deformação em tração. Ela é a área sob a curva σ-ϵ até o ponto de fratura. As unidades para a tenacidade são as mesmas para a resiliência (isto é, energia por unidade de volume do material). Para que um material seja tenaz, ele deve apresentar tanto resistência como ductilidade; e freqüentemente materiais dúcteis são mais tenazes do que materiais frágeis. Isso está demonstrado na Fig. 6.13, onde as curvas tensão-deformação estão plotadas para ambos os tipos de materiais. Assim sendo, embora o material frágil tenha maior limite de escoamento e maior limite de resistência à tração, ele possui menor tenacidade do que o material dúctil, em virtude da sua falta de ductilidade; isso é deduzido pela comparação das áreas ABC e $AB'C'$ na Fig. 6.13.

6.7 Tensão Verdadeira e Deformação Verdadeira

A partir da Fig. 6.11, a diminuição na tensão necessária para continuar a deformação após o ponto máximo, ponto M, parece indicar que o material está se tornando mais fraco. Isso está longe de ser o caso; na realidade, ele está aumentando em resistência. Contudo a área da seção reta está diminuindo rapidamente na região do pescoço, onde a deformação está ocorrendo. Isso resulta em uma redução na capacidade do corpo de prova em suportar uma carga. A tensão, calculada conforme a Eq. 6.1, é dada com base na área da seção reta original antes de qualquer deformação e não leva em consideração essa diminuição de área na região do pescoço.

Algumas vezes faz mais sentido utilizar um esquema baseado em tensão verdadeira-deformação verdadeira. A **tensão verdadeira** σ_V é definida como sendo a carga F dividida pela área da seção reta instantânea A_i sobre a qual a deformação está ocorrendo (isto é, o pescoço após o limite de resistência à tração), ou

$$\sigma_V = \frac{F}{A_i} \tag{6.15}$$

Ademais, ocasionalmente é mais conveniente representar a deformação como uma **deformação verdadeira** ϵ_v, definida pela expressão

$$\epsilon_V = \ln\frac{l_i}{l_0} \tag{6.16}$$

Se não ocorrer alteração no volume durante a deformação, isto é, se

$$A_i l_i = A_0 l_0 \tag{6.17}$$

as tensões e deformações verdadeiras e de engenharia estão relacionadas de acordo com as expressões

$$\sigma_V = \sigma(1 + \epsilon) \tag{6.18a}$$

$$\epsilon_V = \ln(1 + \epsilon) \tag{6.18b}$$

As Eqs. 6.18a e 6.18b são válidas somente até o surgimento do pescoço; além deste ponto, a tensão e a deformação verdadeiras devem ser computadas a partir de medições da carga, da área da seção reta e do comprimento útil reais.

Uma comparação esquemática dos comportamentos tensão-deformação de engenharia e verdadeira é feita na Fig. 6.16. É importante observar que a tensão verdadeira necessária para manter uma deformação crescente continua a aumentar após o limite de resistência à tração M'.

Paralelamente à formação de um pescoço está a introdução de um estado de tensão complexo na região do pescoço (isto é, a existência de outros componentes de tensão além da tensão axial). Como conseqüência, a tensão correta (*axial*) no pescoço é

ligeiramente inferior à tensão computada a partir da carga aplicada e da área da seção reta do pescoço. Isso leva à curva "corrigida" mostrada na Fig. 6.16.

Para alguns metais e ligas, a região da curva tensão-deformação verdadeira desde o surgimento da deformação plástica até o ponto onde tem início o pescoço pode ser aproximada pela relação

$$\sigma_V = K\epsilon_V^n \tag{6.19}$$

Nessa expressão, K e n são constantes, cujos valores irão variar de liga para liga e irão depender também da condição do material (isto é, se ele foi submetido à deformação plástica, tratamento térmico etc.). O parâmetro n é conhecido geralmente por *expoente de encruamento* e possui um valor inferior à unidade. Os valores de n e de K para diversas ligas são mostrados na Tabela 6.3.

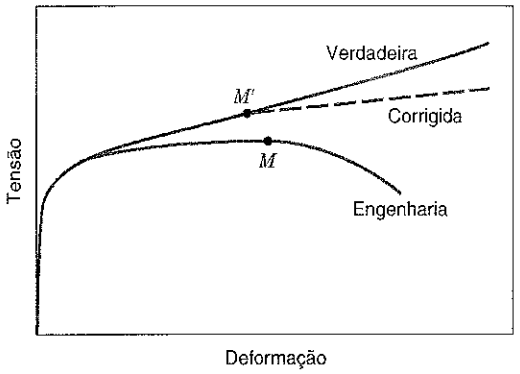


Fig. 6.16 Uma comparação entre os comportamentos típicos tensão-deformação de engenharia e tensão-deformação verdadeira em tração. O empescoçamento tem início no ponto M da curva de engenharia, que corresponde ao ponto M' na curva verdadeira. A curva tensão-deformação verdadeira "corrigida" leva em consideração o estado de tensão complexo no interior da região do pescoço.

Tabela 6.3 Tabulação dos Valores de n e de K (Eq. 6.19) para Várias Ligas

		K	
Material	n	*MPa*	*psi*
Aço baixo carbono (aço doce) (recozido)	0,26	530	77.000
Aço-liga (Tipo 4340, recozido)	0,15	640	93.000
Aço inoxidável (Tipo 304, recozido)	0,45	1275	185.000
Alumínio (recozido)	0,20	180	26.000
Liga de alumínio (Tipo 2024, tratada termicamente)	0,16	690	100.000
Cobre (recozido)	0,54	315	46.000
Latão (70Cu-30Zn, recozido)	0,49	895	130.000

Fonte: De *Manufacturing Processes for Engineering Materials* por Seope Kalpakjian; Copyright © 1984 por Addison-Wesley Publishing Company. Reimpresso sob permissão.

Problema-Exemplo 6.4

Um corpo de prova cilíndrico, de aço, com diâmetro original de 12,8 mm (0,505 pol.) é testado sob tração até a sua fratura, sendo determinado que ele possui uma resistência à fratura σ_f, expressa em tensão de engenharia de 460 MPa (67.000 psi). Se o seu diâmetro da seção reta no momento da fratura é de 10,7 mm (0,422 pol.), determine:
(a) A ductilidade em termos da redução de área percentual.
(b) A tensão verdadeira no momento da fratura.

Solução

(a) A ductilidade é calculada usando a Eq. 6.12, conforme

$$\text{RA\%} = \frac{\left(\frac{12{,}8\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{10{,}7\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{12{,}8\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100$$

$$= \frac{128{,}7\text{ mm}^2 - 89{,}9\text{ mm}^2}{128{,}7\text{ mm}^2} \times 100 = 30\%$$

(b) A tensão verdadeira é definida pela Eq. 6.15, onde neste caso a área é tomada como sendo a área no momento da fratura, A_f. Contudo, a carga no momento da fratura deve, em primeiro lugar, ser calculada a partir da resistência à fratura, conforme

$$F = \sigma_f A_0 = (460 \times 10^6\ \text{N/m}^2)(128{,}7\ \text{mm}^2)\left(\frac{1\ \text{m}^2}{10^6\ \text{mm}^2}\right) = 59.200\ \text{N}$$

Dessa forma, a tensão verdadeira é calculada como

$$\sigma_V = \frac{F}{A_f} = \frac{59.200\ \text{N}}{(89{,}9\ \text{mm}^2)\left(\frac{1\ \text{m}^2}{10^6\ \text{mm}^2}\right)}$$

$$= 6{,}6 \times 10^8\ \text{N/m}^2 = 660\ \text{MPa}\ (95.700\ \text{psi})$$

Problema-Exemplo 6.5

Calcule o expoente de encruamento n na Eq. 6.19 para uma liga cuja tensão verdadeira de 415 MPa (60.000 psi) produz uma deformação verdadeira de 0,10; suponha um valor de 1035 MPa (150.000 psi) para K.

Solução

Isso exige alguma manipulação algébrica da Eq. 6.19 para que n se torne o parâmetro dependente. Obtém-se isso tomando-se os logaritmos e rearranjando a equação. Então, resolvendo a equação que foi obtida para n, temos

$$n = \frac{\log \sigma_V - \log K}{\log \epsilon_V}$$

$$= \frac{\log(415\ \text{MPa}) - \log(1035\ \text{MPa})}{\log(0{,}1)} = 0{,}40$$

6.8 Recuperação Elástica Durante uma Deformação Plástica

Com a liberação da carga durante o curso de um ensaio tensão-deformação, uma fração da deformação total é recuperada na forma de deformação elástica. Esse comportamento está demonstrado na Fig. 6.17, um gráfico esquemático da relação tensão-deformação de engenharia. Durante o ciclo de descarga, a curva traça uma trajetória próxima à de uma linha reta, a partir do ponto de descarga (ponto D), e a sua inclinação é virtualmente idêntica ao módulo de elasticidade, ou seja, paralela à porção elástica inicial da curva. A magnitude desta deformação elástica, que é recuperada durante a descarga, corresponde à recuperação da deformação, conforme está mostrado na Fig. 6.17. Se a carga for reaplicada, a curva irá percorrer essencialmente a mesma porção linear da curva, porém na direção oposta àquela percorrida durante a descarga; o escoamento irá ocorrer novamente no nível de tensão de descarga onde a descarga teve início.* Também existirá uma recuperação da deformação elástica associada com a fratura.

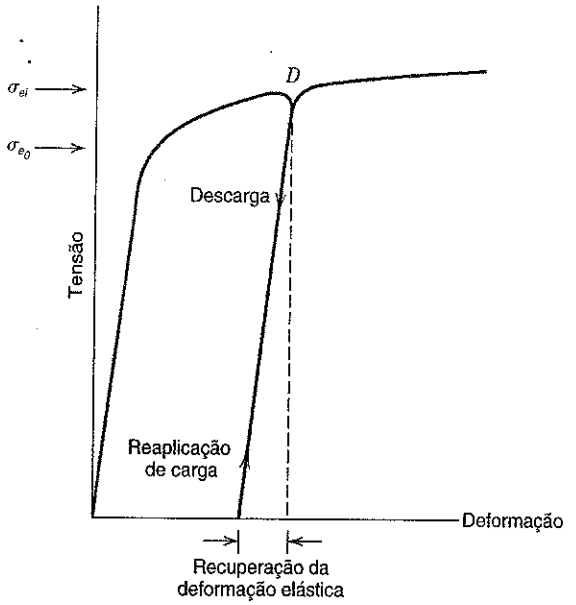


Fig. 6.17 Diagrama esquemático tensão-deformação em tração mostrando os fenômenos de recuperação da deformação elástica e encruamento. O limite de escoamento inicial é designado por σ_{e_0}; σ_{ei} é o limite de elasticidade após a liberação da carga no ponto D e depois sob reaplicação da carga.

6.9 Deformações Compressiva, Cisalhante e Torcional

Obviamente, os metais podem experimentar deformação plástica sob a influência da aplicação de cargas compressivas, cisalhantes e torcionais. O comportamento tensão-deformação resultante dentro da região plástica será semelhante à componente de tração (Fig. 6.10*a*: escoamento e a curvatura associada). Contudo, no caso da compressão, não irá existir um valor máximo, uma vez que não há a ocorrência de um pescoço; adicionalmente, o modo de fratura será diferente daquele para a tração.

*Se ocorrerem fenômenos de amolecimento (tais como recuperação, recristalização) ou de endurecimento (tais como envelhecimento, precipitação) o escoamento plástico durante o recarregamento poderá ser respectivamente inferior ou superior ao nível de tensão de descarga. (N. do R.)

6.10 Dureza

Outra propriedade mecânica que pode ser importante considerar é a **dureza**, que é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco). Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar um outro mais macio. Foi desenvolvido um sistema qualitativo, e um tanto arbitrário, de indexação da dureza conhecido por escala de Mohs, que varia entre 1, na extremidade macia da escala, para o talco, até 10, para o diamante. Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um número índice de dureza; quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o número índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas (ao invés de absolutas), e deve-se tomar cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes.

Os ensaios de dureza são realizados com mais freqüência do que qualquer outro ensaio mecânico por diversas razões:

1. Eles são simples e baratos — normalmente, nenhum corpo de prova especial precisa ser preparado, e os equipamentos de ensaio são relativamente baratos.
2. O ensaio é não-destrutivo — o corpo de prova não é fraturado, tampouco é excessivamente deformado; uma pequena impressão é a única deformação.
3. Outras propriedades mecânicas podem, com freqüência, ser estimadas a partir de dados obtidos para ensaios de dureza, tais como o limite de resistência a tração (ver Fig. 6.19).

ENSAIOS DE DUREZA ROCKWELL[10]

Os ensaios Rockwell constituem o método mais comumente utilizado para medir a dureza, pois eles são muito simples de executar e não exigem qualquer habilidade especial. Diversas escalas diferentes podem ser utilizadas a partir de combinações possíveis de vários penetradores e diferentes cargas, as quais permitem o ensaio de virtualmente todos os metais e ligas, desde os mais duros até os mais macios. Os penetradores incluem bolas de aço esféricas e endurecidas, com diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 polegada (1,588, 3,175, 6,350 e 12,70 mm), e um penetrador cônico de diamante (Brale), que é usado para os materiais mais duros.

Com este sistema, um número índice de dureza é determinado pela diferença na profundidade de penetração que resulta da aplicação de uma carga inicial menor seguida por uma carga principal maior; a utilização de uma carga menor aumenta a precisão do ensaio. Com base nas magnitudes de ambas as cargas, a menor e a principal, existem dois tipos de ensaios: Rockwell e Rockwell superficial. No caso do ensaio Rockwell, a carga menor é de 10 kg, enquanto as cargas principais são de 60, 100 e 150 kg. Cada escala é representada por uma letra do alfabeto; várias estão listadas com seus penetradores e cargas correspondentes nas Tabelas 6.4 e 6.5a. Para ensaios superficiais, a carga menor é de 3 kg; valores possíveis para a carga principal são de 15, 30 e 45 kg. Essas escalas estão identificadas por um 15, 30 ou 45 (de acordo com a carga), seguidos pelas letras N, T, W, X ou Y, dependendo do penetrador. Os ensaios superficiais são realizados freqüentemente para os corpos de prova mais finos e delgados. A Tabela 6.5b apresenta várias escalas superficiais.

Ao especificar durezas Rockwell e superficial, tanto o número índice de dureza como o símbolo da escala devem ser indicados. A escala é designada pelo símbolo HR seguido pela identificação de escala apropriada.[11] Por exemplo, 80 HRB representa uma dureza Rockwell de 80 na escala B, e 60 HR30W indica uma dureza superficial de 60 na escala 30W.

Para cada escala, a dureza pode variar até 130; contudo, à medida que os valores de dureza se encontram acima de 100 ou caem abaixo de 20 em qualquer escala, eles se tornam muito imprecisos; e uma vez que as escalas apresentam alguma superposição, em tais casos é melhor utilizar a próxima escala mais dura ou mais macia, conforme seja o caso.

Também decorrem imprecisões quando o corpo de prova do ensaio é muito fino, se uma impressão é feita muito próxima à aresta da amostra, ou se são feitas duas impressões muito próximas uma da outra. A espessura do corpo de prova deve ser de pelo menos dez vezes a profundidade da impressão, enquanto deve ser feita uma reserva de pelo menos três diâmetros da impressão entre o centro de uma impressão e a aresta do corpo de prova, ou até o centro de uma segunda impressão. Além disso, o ensaio de corpos de prova empilhados uns sobre os outros não é recomendado. Ainda, a precisão é dependente do fato de a impressão ser ou não realizada sobre uma superfície lisa e plana.

O dispositivo moderno para efetuar medições da dureza Rockwell (mostrado na foto no início do capítulo) é automatizado e muito simples de usar; a leitura da dureza é direta, e cada medição exige apenas alguns segundos.

O dispositivo de ensaios moderno também permite uma variação no tempo de aplicação da carga. Essa variável também deve ser considerada ao se interpretarem os dados de dureza.

ENSAIOS DE DUREZA BRINELL[12]

Nos ensaios de dureza Brinell, como nas medições Rockwell, um penetrador esférico e duro é forçado contra a superfície do metal a ser testado. O diâmetro do penetrador de aço endurecido (ou carbeto de tungstênio) é de 10,00 mm (0,394 pol.). As cargas padrões variam entre 500 e 3000 kg, em incrementos de 500 kg; durante um ensaio, a carga é mantida constante por um tempo específico (entre 10 e 30 s). Materiais mais duros exigem cargas aplicadas maiores. O índice de dureza Brinell, HB, é uma função tanto da magnitude da carga como do diâmetro da impressão resultante (ver Tabela 6.4).[13] Esse diâmetro é medido com um microscópio especial de baixa potência, utilizando uma escala que está gravada na sua ocular. O diâmetro medido é então convertido ao número HB apropriado com o auxílio de um gráfico; com essa técnica, emprega-se apenas uma escala.

As exigências de espessura máxima do corpo de prova, bem como de posição da impressão (em relação às arestas do corpo

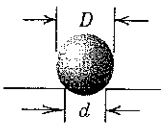
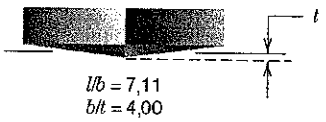
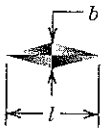
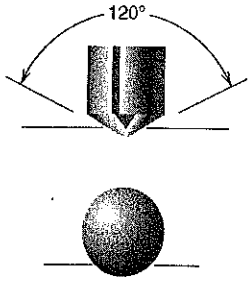
[10]Norma ASTM E 18, "Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials" (Métodos Padrões de Ensaio para Dureza Rockwell e Dureza Rockwell Superficial de Materiais Metálicos).

[11]As escalas Rockwell também são freqüentemente designadas por um R seguido pela letra da escala apropriada como um índice subscrito; por exemplo, R_C representa a escala C de dureza Rockwell.

[12]Norma ASTM E 10, "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials" (Método Padrão de Ensaio para Dureza Brinell de Materiais Metálicos).

[13]O número índice de dureza Brinell também é representado por BHN.

Tabela 6.4 Técnicas de Ensaio de Dureza

Ensaio	*Penetrador*	*Forma da Impressão* — *Vista Lateral*	*Forma da Impressão* — *Vista Superior*	*Carga*	*Fórmula para o Número Índice de Dureza*[a]
Brinell	Esfera com 10 mm em aço ou carbeto de tungstênio			P	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Microdureza Vickers	Pirâmide de diamante			P	$HV = 1{,}854P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirâmide de diamante			P	$HK = 14{,}2P/l^2$
Rockwell e Rockwell Superficial	Esferas de aço com 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 pol. de diâmetro e cone de diamante			60 kg, 100 kg, 150 kg: Rockwell; 15 kg, 30 kg, 45 kg: Rockwell Superficial	

[a]Para as fórmulas de dureza dadas, P (a carga aplicada) está em kg, enquanto D, d, d_1 e l estão todos em mm.
Fonte: Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Tabela 6.5a Escalas de Dureza Rockwell

Símbolo da Escala	*Penetrador*	*Carga Principal (kg)*
A	Diamante	60
B	Esfera com 1/16 pol.	100
C	Diamante	150
D	Diamante	100
E	Esfera com 1/8 pol.	100
F	Esfera com 1/16 pol.	60
G	Esfera com 1/16 pol.	150
H	Esfera com 1/8 pol.	60
K	Esfera com 1/8 pol.	150

Tabela 6.5b Escalas de Dureza Rockwell Superficial

Símbolo da Escala	*Penetrador*	*Carga Principal (kg)*
15N	Diamante	15
30N	Diamante	30
45N	Diamante	45
15T	Esfera com 1/16 pol.	15
30T	Esfera com 1/16 pol.	30
45T	Esfera com 1/16 pol.	45
15W	Esfera com 1/8 pol.	15
30W	Esfera com 1/8 pol.	30
45W	Esfera com 1/8 pol.	45

de prova) e de espaçamento mínimo da impressão, são as mesmas para os ensaios Rockwell. Além disso, exige-se uma impressão bem definida; isso obriga a se ter uma superfície lisa e plana, onde é feita a impressão.

ENSAIOS DE MICRODUREZA KNOOP E VICKERS[14]

Duas outras técnicas de ensaio de dureza são a Knoop (pronunciado *nup*) e a Vickers (algumas vezes também chamada de pirâmide de diamante). Para cada ensaio, um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas são muito menores do que para os ensaios Rockwell e Brinell, variando entre 1 e 1000 g. A impressão resultante é observada sob um microscópio e medida; essa medição é então convertida em um número índice de dureza (Tabela 6.4). Pode ser necessária uma preparação cuidadosa da superfície do corpo de prova (lixamento e polimento), a fim de assegurar uma impressão bem definida, que possa ser medida com precisão. Os números de dureza Knoop e Vickers são designados por HK e HV, respectivamente,[15] e as escalas de dureza para ambas as técnicas são

[14]Norma ASTM E 92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials" (Método Padrão de Ensaio para Dureza Vickers de Materiais Metálicos), e Norma ASTM E 384 "Standard Test for Microhardness of Materials" (Ensaio Padrão para Microdureza de Materiais).

[15]Algumas vezes, os símbolos KHN e VHN são usados para representar os números índice de dureza Knoop e Vickers, respectivamente.

aproximadamente equivalentes. Os métodos Knoop e Vickers são conhecidos como métodos de ensaio de microdureza com base na carga e no tamanho do penetrador. Ambos os métodos são bem adequados para medição da dureza de regiões pequenas e selecionadas do corpo de prova; além disso, o método Knoop é usado para testar materiais frágeis, como os materiais cerâmicos.

Existem outras técnicas para ensaio de dureza que também são empregadas com freqüência, mas que no entanto não serão discutidas aqui; essas técnicas são a microdureza ultra-sônica, os ensaios de dureza dinâmica (Escleroscópio), com durômetro (para materiais plásticos e elastoméricos), e de dureza ao risco. Estes estão descritos nas referências ao final do capítulo.

CONVERSÃO DE DUREZA

É muito conveniente ter a facilidade de converter a dureza medida em uma escala para aquela medida segundo um outro método. Contudo, uma vez que a dureza não é uma propriedade bem definida dos materiais, e devido às diferenças experimentais entre as várias técnicas, não foi desenvolvido um sistema abrangente de conversão. Os dados de conversão de dureza foram determinados experimentalmente, e observou-se que eles são dependentes do tipo e das características do material. Os dados de conversão mais confiáveis que existem são os dados para os aços, alguns dos quais estão apresentados na Fig. 6.18 para as escalas Knoop e Brinell, e também para duas escalas Rockwell; a escala Mohs também está incluída. Tabelas de conversão detalhadas para diversos outros metais e ligas estão contidas na Norma ASTM E 140, "Standard Hardness Conversion Tables for Metals" (Tabelas Padrão de Conversão de Dureza para Metais). Com base na discussão anterior, deve-se tomar cuidado na extrapolação dos dados de conversão de um sistema de ligas para outro.

CORRELAÇÃO ENTRE A DUREZA E O LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Tanto o limite de resistência à tração como a dureza são indicadores da resistência de um metal à deformação plástica. Conse-

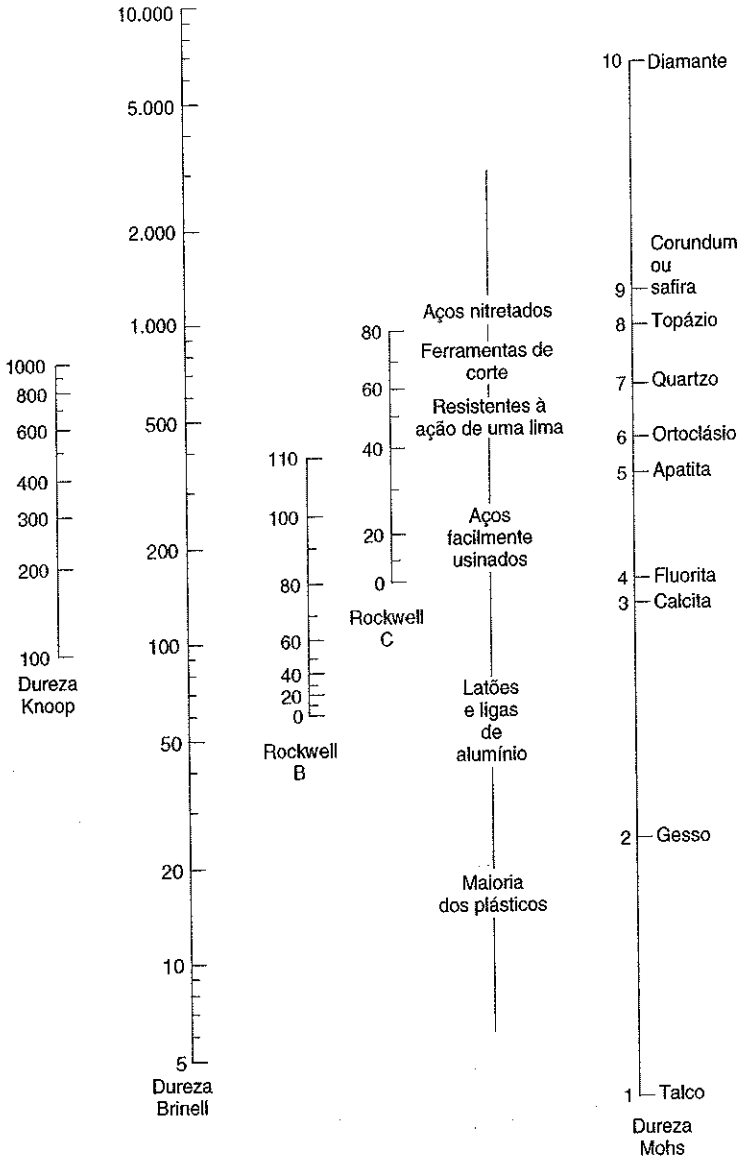


Fig. 6.18 Comparação entre várias escalas de dureza. (Adaptado de G. F. Kinney, *Engineering Properties and Applications of Plastics*, p. 202. Copyright © 1957 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

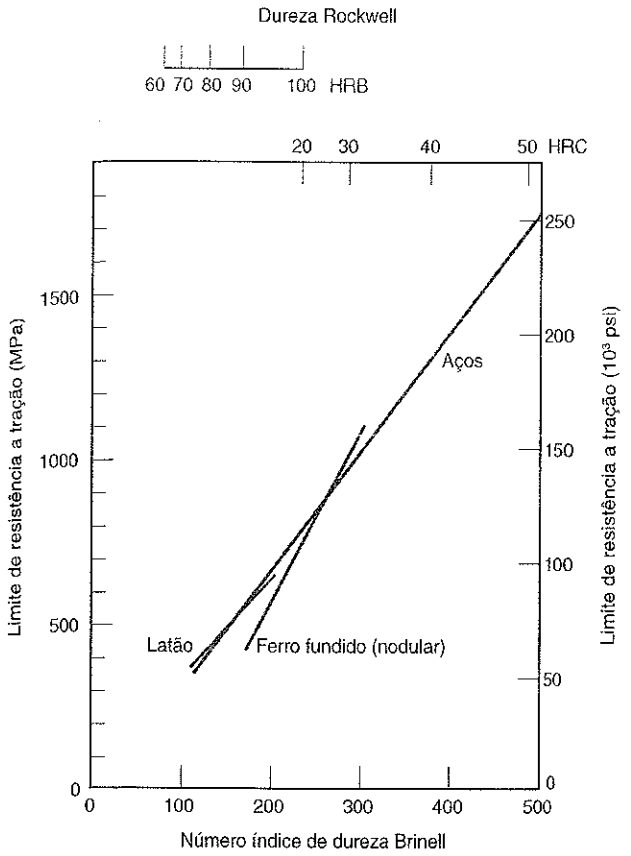


Fig. 6.19 Relações entre a dureza e o limite de resistência a tração para aço, latão e ferro fundido. (Dados tirados de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, pp. 36 e 461; e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 327.)

qüentemente, eles são praticamente proporcionais, conforme mostrado na Fig. 6.19, para o limite de resistência à tração em função da HB para o ferro fundido, o aço e o latão. A mesma relação de proporcionalidade não é verdadeira para todos os metais, como indica a Fig. 6.19. Como regra geral para a maioria dos aços, a HB e o limite de resistência à tração estão relacionados de acordo com as expressões

$$LRT(\text{MPa}) = 3{,}45 \times \text{HB} \tag{6.20a}$$

$$LRT(\text{psi}) = 500 \times \text{HB} \tag{6.20b}$$

6.11 Variabilidade nas Propriedades dos Materiais

Neste ponto, vale à pena discutir uma questão que algumas vezes se mostra problemática para muitos estudantes de engenharia, ou seja, a de que as propriedades medidas dos materiais não são quantidades exatas. Isto é, mesmo que disponhamos do mais preciso dispositivo de medição e de um procedimento de ensaio altamente controlado, existirá sempre alguma dispersão ou variabilidade nos dados que são coletados de diferentes amostras do mesmo material. Por exemplo, considere uma quantidade de amostras de tração que sejam idênticas, preparadas a partir de uma única barra de alguma liga metálica, e testadas subseqüentemente para seu comportamento tensão-deformação em um mesmo equipamento. O mais provável é que venhamos a observar que cada gráfico tensão-deformação resultante é ligeiramente diferente dos demais. Isso levaria a uma variedade de valores para o módulo de elasticidade, para o limite de escoamento e para o limite de resistência à tração. Vários fatores levam às incertezas nos dados medidos. Estes incluem o método de ensaio, variações nos procedimentos de fabricação dos corpos de prova, influências do operador, e calibração dos equipamentos. Além disso, podem existir falhas na homogeneidade dentro de um mesmo lote de material e/ou pequenas diferenças na composição ou outros tipos de diferenças de um lote para outro lote. Obviamente, devem ser tomadas medidas apropriadas para minimizar a possibilidade de erros de medição, bem como para diminuir aqueles fatores que levam à variabilidade dos dados.

Também deve ser mencionado que existe dispersão na medição de outras propriedades dos materiais, tais como densidade, condutividade elétrica, e o coeficiente de expansão térmica.

É importante que o engenheiro de projetos se convença de que a dispersão e a variabilidade das propriedades dos materiais são inevitáveis e, dessa forma, devem ser tratadas da maneira apropriada. De quando em quando os dados devem ser submetidos a tratamentos estatísticos, e as probabilidades devem ser determinadas. Por exemplo, em vez de fazer a pergunta "Qual é a resistência à fratura desta liga?" o engenheiro deve ficar acostumado a fazer a pergunta "Qual é a probabilidade de esta liga apresentar falhas sob essas dadas circunstâncias?"

Apesar da variação de algumas propriedades medidas, a especificação de um valor "típico" ainda é desejável. Mais comumente, o valor típico é descrito tirando-se uma média dos dados. Isso é obtido pela divisão da soma de todos os valores medidos pelo número de medições realizadas. Em termos matemáticos, a média $\bar{x}$ de um determinado parâmetro x é dada por

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{6.21}$$

onde n é o número de observações ou medições e x_i é o valor de uma medição específica.

Algumas vezes, também é desejável quantificar o grau de dispersão, ou espalhamento, dos dados medidos. A medida mais comum dessa variabilidade é o desvio padrão s, que é determinado usando a seguinte expressão:

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \tag{6.22}$$

onde x_i, $\bar{x}$ e n possuem as definições acima. Um grande valor para o desvio padrão corresponde a um alto grau de espalhamento ou dispersão.

PROBLEMA-EXEMPLO 6.6

Os seguintes limites de resistência à tração foram medidos para quatro corpos de prova da mesma liga de aço:

Número da Amostra	Limite de Resistência à Tração (MPa)
1	520
2	512
3	515
4	522

(a) Calcule o limite de resistência à tração médio.
(b) Determine o desvio padrão.

SOLUÇÃO

(a) O limite de resistência à tração médio ($\overline{LRT}$) é calculado usando a Eq. 6.21 com $n = 4$:

$$\overline{LRT} = \frac{\sum_{i=1}^{4} (LRT)_i}{4}$$

$$= \frac{520 + 512 + 515 + 522}{4}$$

$$= 517 \text{ MPa}$$

(b) E para o desvio padrão, usando a Eq. 6.22,

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{4} \{(LRT)_i - \overline{LRT}\}^2}{4 - 1} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(520 - 517)^2 + (512 - 517)^2 + (515 - 517)^2 + (522 - 517)^2}{4 - 1} \right]^{1/2}$$

$$= 4{,}6 \text{ MPa}$$

A Fig. 6.20 apresenta o limite de resistência à tração de acordo com o número do corpo de prova para este problema-exemplo, e também mostra como os dados podem ser representados em formato gráfico. O ponto do dado referente ao limite de resistência à tração (Fig. 6.20*b*) corresponde ao valor médio $\overline{LRT}$, enquanto a dispersão está representada pelas barras de erro (linhas horizontais curtas) localizadas acima e abaixo do símbolo do ponto do dado e conectadas a este símbolo por linhas verticais. A barra de erro superior está posicionada em um valor que equivale ao valor médio mais o desvio padrão ($\overline{LRT} + s$), enquanto a barra de erro inferior corresponde à média menos o desvio padrão ($\overline{LRT} - s$).

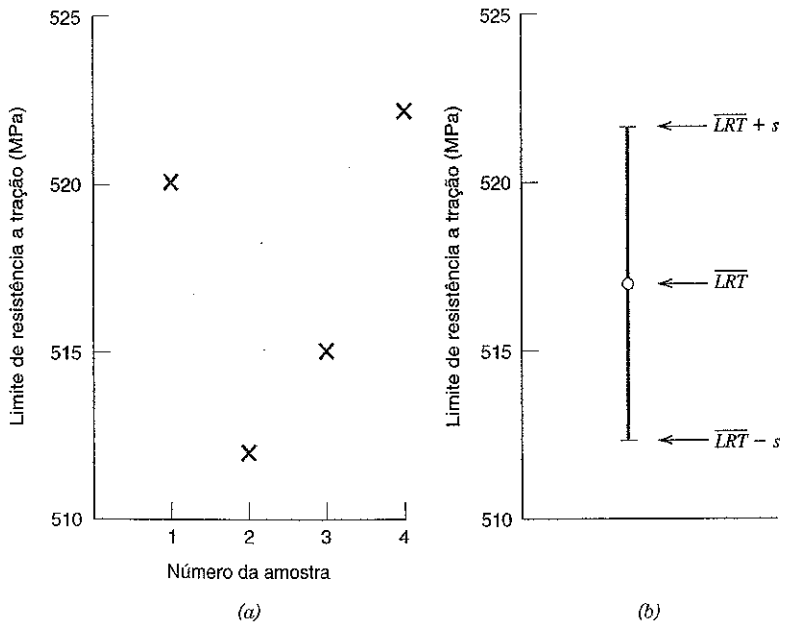


Fig. 6.20 (*a*) Dados dos limites de resistência a tração associados com o Problema-Exemplo 6.6. (*b*) A maneira na qual esses dados poderiam ser plotados. O ponto do dado corresponde ao valor médio do limite de resistência a tração ($\overline{LRT}$); barras de erro que indicam o grau de dispersão correspondem ao valor médio mais e menos o desvio padrão ($\overline{LRT} \pm s$).

6.12 Fatores de Projeto/Segurança

Existirão sempre incertezas na caracterização da magnitude das cargas aplicadas e de seus níveis de tensão associados para aplicações em condições de serviço; de maneira geral, os cálculos de carga são apenas aproximados. Além disso, como foi observado na seção anterior, virtualmente todos os materiais da engenharia exibem uma variabilidade nas medições das suas propriedades mecânicas. Conseqüentemente, devem ser introduzidas folgas de projeto para proteção contra falhas não previstas. Uma maneira pela qual isso pode ser feito é pelo estabelecimento, para a aplicação específica, de uma **tensão de projeto**, representada como σ_p. Para situações estáticas e quando são utilizados materiais dúcteis, σ_p é tomada como sendo o nível de tensão calculado σ_c (com base na carga máxima estimada) multiplicado por um *fator de projeto*, N', isto é

$$\sigma_p = N'\sigma_c \tag{6.23}$$

onde N' é um número maior do que a unidade. Dessa forma, o material a ser usado para a aplicação específica é escolhido de modo a ter um limite de escoamento que seja pelo menos tão alto quanto esse valor de σ_p.

Alternativamente, uma **tensão admissível** ou *tensão de trabalho*, σ_t, é usada em lugar da tensão de projeto. Essa tensão admissível está baseada no limite de escoamento do material e é definida como sendo o limite de escoamento dividido por um *fator de segurança*, N, ou

$$\sigma_t = \frac{\sigma_e}{N} \tag{6.24}$$

A utilização da tensão de projeto (Eq. 6.23) é, em geral, preferível, uma vez que está baseada na estimativa para a tensão máxima aplicada, em vez de no limite de escoamento do material. Normalmente existe uma incerteza maior ao se estimar esse nível de tensão do que na especificação do limite de escoamento. Contudo, na discussão deste livro, estamos preocupados com fatores que influenciam os limites de escoamento de ligas metálicas, e não com a determinação das tensões aplicadas; portanto, a discussão que se segue irá tratar de tensões de trabalho e de fatores de segurança.

É necessária a escolha de um valor de N apropriado. Se o valor de N for muito grande, existirá então um superdimensionamento dos componentes, isto é, ou muito material será utilizado ou uma liga com resistência maior do que a necessária será empregada. Os valores de N se situam normalmente entre 1,2 e 4,0. A seleção de N dependerá de vários fatores, incluindo questões econômicas, experiência prévia, a precisão com que as forças mecânicas e as propriedades dos materiais podem ser determinadas e, mais importante, as conseqüências das falhas em termos de perda de vidas e/ou danos materiais.

Exemplo de Projeto 6.1

Deve ser construído um dispositivo para ensaios de tração que tenha capacidade para suportar uma carga máxima de 220.000 N (50.000 lb_f). O projeto exige dois postes de sustentação cilíndricos, cada um dos quais deve sustentar metade da carga máxima. Além disso, devem ser usadas barras redondas de aço carbono (1045), lixadas e polidas; o limite de escoamento e o limite de resistência à tração mínimos desta liga são de 310 MPa (45.000 psi) e 565 MPa (82.000 psi), respectivamente. Especifique um diâmetro apropriado para esses postes de sustentação.

Solução

A primeira etapa neste processo de projeto é decidir sobre um fator de segurança, N, que então permita a determinação de uma tensão de trabalho de acordo com a Eq. 6.24. Além disso, para assegurar que o dispositivo tenha uma operação segura, também queremos minimizar qualquer deflexão plástica das barras redondas durante o ensaio; portanto, um fator de segurança relativamente conservador deve ser empregado, como por exemplo $N = 5$. Nesse contexto, a tensão de trabalho σ_t é tão-somente

$$\sigma_t = \frac{\sigma_e}{N}$$

$$= \frac{310\ \text{MPa}}{5} = 62\ \text{MPa}\ (9000\ \text{psi})$$

A partir da definição de tensão, Eq. 6.1,

$$A_0 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi = \frac{F}{\sigma_t}$$

onde d representa o diâmetro da barra redonda e F a força aplicada. Além do mais, cada uma das duas barras redondas deve suportar metade da força total, ou 110.000 N (25.000 psi). Resolvendo para d, temos

$$d = 2\sqrt{\frac{F}{\pi\sigma_t}}$$

$$= 2\sqrt{\frac{110.000\ \text{N}}{\pi(62 \times 10^6\ \text{N/m}^2)}}$$

$$= 4{,}75 \times 10^{-2}\ \text{m} = 47{,}5\ \text{mm}\ (1{,}87\ \text{pol.})$$

Dessa forma, o diâmetro de cada uma das barras redondas deve ser de 47,5 mm ou 1,87 pol.

RESUMO

Várias das propriedades mecânicas importantes dos materiais, predominantemente dos metais, foram discutidas neste capítulo. Os conceitos de tensão e de deformação foram introduzidos pela primeira vez. A tensão é uma medida de uma carga ou força mecânica aplicada, normalizada para levar em consideração a área de seção reta. Dois parâmetros de tensão diferentes foram definidos: tensão de engenharia e tensão verdadeira. A deformação representa a intensidade da deformação induzida por uma tensão; são usadas deformações tanto de engenharia como verdadeira.

Algumas das características mecânicas dos metais podem ser averiguadas através de ensaios tensão-deformação simples. Existem quatro tipos desses ensaios: tração, compressão, torção e cisalhamento. Os ensaios de tração são os mais comuns. Um material que é submetido a uma tensão sofre, em primeiro lugar, uma deformação elástica, ou não-permanente, onde a tensão e a deformação são proporcionais entre si. A constante de proporcionalidade desta relação é o módulo de elasticidade, nos casos de tração e compressão, e é o módulo de cisalhamento quando a tensão é cisalhante.

O fenômeno de escoamento ocorre no surgimento da deformação plástica ou permanente; a tensão limite de escoamento é determinada por um método que usa uma linha reta paralela à porção elástica de uma curva tensão-deformação, que é indicativa da tensão na qual tem início a deformação plástica. O limite de resistência à tração corresponde à tensão de tração máxima que pode ser suportada por um corpo de prova, enquanto o alongamento percentual e a redução de área percentual são medidas da ductilidade — a quantidade de deformação plástica que ocorreu na fratura. A resiliência é a capacidade de um material para absorver energia durante a deformação elástica; o módulo de resiliência é a área sob a curva tensão-deformação de engenharia até o limite de escoamento. Ainda, a tenacidade estática representa a energia absorvida durante a fratura de um material e é tomada como sendo a área sob toda a curva tensão-deformação de engenharia. Materiais dúcteis são normalmente mais tenazes do que materiais frágeis.

A dureza é uma medida da resistência a deformações plásticas localizadas. Em diversas técnicas populares de ensaio de dureza (Rockwell, Brinell, Knoop e Vickers), um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material, e um número índice de dureza é determinado com base no tamanho ou profundidade da impressão resultante. Para muitos metais, a dureza e o limite de resistência à tração são aproximadamente proporcionais um ao outro.

As propriedades mecânicas medidas (bem como outras propriedades dos materiais) não são grandezas exatas e precisas, no sentido de que irá sempre existir alguma dispersão para os dados medidos. Os valores típicos para as propriedades dos materiais são normalmente especificados em termos de médias, enquanto as magnitudes da dispersão podem ser expressas na forma de desvios padrões.

Como um resultado de incertezas tanto nas propriedades mecânicas medidas como nas tensões aplicadas em condições de serviço, tensões de projeto ou admissíveis são normalmente utilizadas para fins de projeto. Para os materiais dúcteis, a tensão admissível é a razão entre o limite de escoamento e o fator de segurança.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Anelasticidade
Cisalhamento
Coeficiente de Poisson
Deformação elástica
Deformação de engenharia
Deformação plástica
Deformação verdadeira
Ductilidade
Dureza
Escoamento
Limite de escoamento
Limite de proporcionalidade
Limite de resistência a tração
Módulo de elasticidade
Recuperação elástica
Resiliência
Tenacidade
Tensão admissível
Tensão de engenharia
Tensão de projeto
Tensão verdadeira

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 8, *Mechanical Testing*, ASM International, Materials Park, OH, 1985.

Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Stress-Strain Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

Boyer, H. E. (Editor), *Hardness Testing*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1986.

Dowling, N. E., *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1993.

Han, P. (Editor), *Tensile Testing*, ASM International, Materials Park, OH, 1992.

McClintock, F. A. and A. S. Argon, *Mechanical Behavior of Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1966. Reimpresso por TechBooks, Marietta, OH.

Meyers, M. A. and K. K. Chawla, *Mechanical Metallurgy, Principles and Applications*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1984.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

6.1 Usando os princípios da mecânica dos materiais (isto é, equações de equilíbrio mecânico aplicadas a um diagrama de corpo livre), desenvolva as Eqs. 6.4a e 6.4b.

6.2 **(a)** As Eq. 6.4a e 6.4b são expressões para as tensões normal (σ') e de cisalhamento (τ'), respectivamente, em função da tensão de tração aplicada (σ) e do ângulo de inclinação do plano sobre o qual essas tensões são tomadas (θ na Fig. 6.4). Faça um gráfico no qual sejam apresentados os parâmetros de orientação dessas expressões (isto é, $\cos^2\theta$ e $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$) em função de θ.
(b) A partir desse gráfico, informe em que ângulo de inclinação a tensão normal assume o seu valor máximo?
(c) Ainda, em que ângulo de inclinação a tensão de cisalhamento é máxima?

6.3 Um corpo de prova de alumínio que possui uma seção reta retangular de 10 mm × 12,7 mm (0,4 pol. × 0,5 pol.) é puxado em tração com uma força de 35.500 N (8000 lb_f), produzindo apenas uma deformação elástica. Calcule a deformação resultante.

6.4 Um corpo de prova cilíndrico feito a partir de uma liga de titânio que possui um módulo de elasticidade de 107 GPa ($15{,}5 \times 10^6$ psi) e um diâmetro original de 3,8 mm

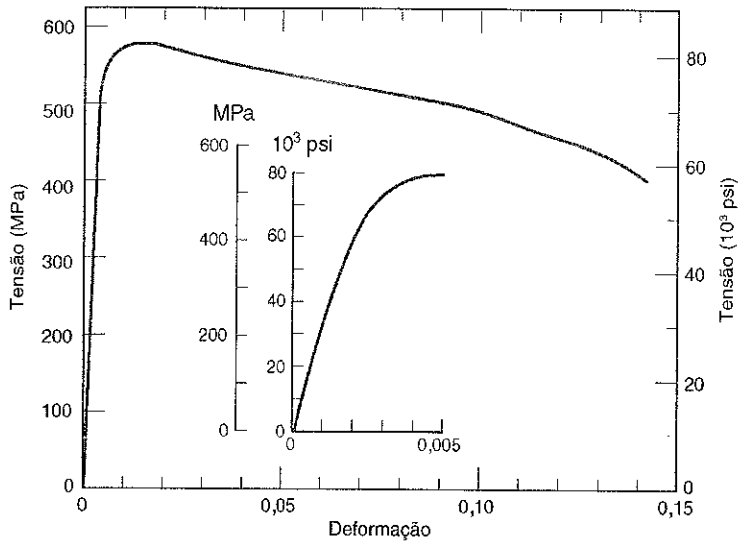


Fig. 6.21 Comportamento tensão-deformação em tração para um aço carbono simples.

(0,15 pol.) irá experimentar somente deformação elástica quando uma carga de tração de 2000 N (450 lb_f) for aplicada. Compute o comprimento máximo do corpo de prova antes da deformação se o alongamento máximo admissível é de 0,42 mm (0,0165 pol.).

6.5 Uma barra de aço com 100 mm (4,0 pol.) de comprimento e que possui uma seção reta quadrada com 20 mm (0,8 pol.) de aresta é puxada em tração com uma carga de 89.000 N (20.000 lb_f), e experimenta um alongamento de 0,10 mm ($4,0 \times 10^{-3}$ pol.). Admitindo que a deformação seja inteiramente elástica, calcule o módulo de elasticidade do aço.

6.6 Considere um fio cilíndrico de titânio com 3,0 mm (0,12 pol.) de diâmetro e $2,5 \times 10^4$ mm (1000 pol.) de comprimento. Calcule o seu alongamento quando uma carga de 500 N (112 lb_f) é aplicada. Suponha que a deformação seja totalmente elástica.

6.7 Para uma liga de bronze, a tensão na qual a deformação plástica tem início é de 275 MPa (40.000 psi), e o módulo de elasticidade é de 115 GPa ($16,7 \times 10^6$ psi).

(a) Qual é a carga máxima que pode ser aplicada a um corpo de prova com uma área da seção reta de 325 mm^2 (0,5 $pol.^2$) sem que ocorra deformação plástica?
(b) Se o comprimento original do corpo de prova é de 115 mm (4,5 pol.), qual é o comprimento máximo para o qual ele pode ser esticado sem que haja deformação plástica?

6.8 Um bastão cilíndrico feito de cobre ($E = 110$ GPa, 16×10^6 psi), com limite de elasticidade de 240 MPa (35.000 psi), deve ser submetido a uma carga de 6660 N (1500 lb_f). Se o comprimento do bastão é de 380 mm (15,0 pol.), qual deve ser o seu diâmetro para permitir um alongamento de 0,50 mm (0,020 pol.)?

6.9 Considere um corpo de prova cilíndrico feito a partir de uma liga de aço (Fig. 6.21) com 10 mm (0,39 pol.) de diâmetro e 75 mm (3,0 pol.) de comprimento, puxado em tração. Determine o seu alongamento quando uma carga de 23.500 N (5300 lb_f) é aplicada.

6.10 A Fig. 6.22 mostra, para um ferro fundido cinzento, a curva tensão-deformação de engenharia em tração na região elástica. Determine **(a)** o módulo secante tomado a 35 MPa (5000 psi), e **(b)** o módulo tangente tomado a partir da origem.

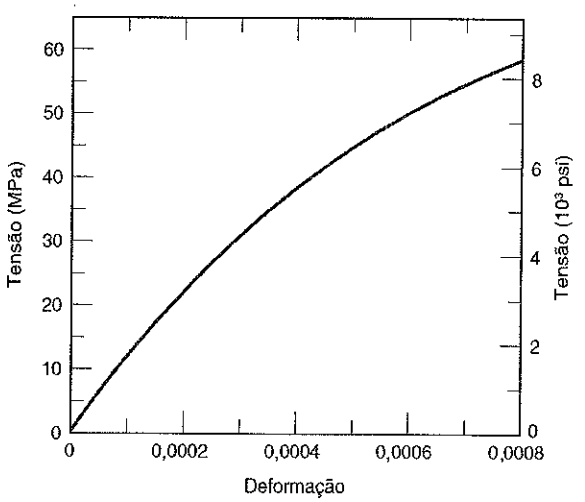


Fig. 6.22 Comportamento tensão-deformação em tração para um ferro fundido cinzento.

6.11 Como foi observado na Seção 3.14, para monocristais de algumas substâncias, as propriedades físicas são anisotrópicas, isto é, elas são dependentes da direção cristalográfica. Uma dessas propriedades é o módulo de elasticidade. Para monocristais cúbicos, o módulo de elasticidade em uma direção geral $[uvw]$, E_{uvw}, é descrito pela relação

$$\frac{1}{E_{uvw}} = \frac{1}{E_{\langle 100\rangle}} - 3\left(\frac{1}{E_{\langle 100\rangle}} - \frac{1}{E_{\langle 111\rangle}}\right)(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)$$

onde $E_{\langle 100\rangle}$ e $E_{\langle 111\rangle}$ são os módulos de elasticidade nas direções [100] e [111], respectivamente; α, β e γ são os cossenos dos ângulos entre $[uvw]$ e as respectivas direções [100], [010], e [001]. Verifique que os valores para $E_{\langle 110\rangle}$ para o alumínio, cobre e o ferro na Tabela 3.3 estão corretos.

6.12 Na Seção 2.6 foi observado que a energia de ligação líquida E_L entre dois íons isolados, positivo e negativo, é uma função da distância interiônica r de acordo com a seguinte relação:

$$E_L = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{6.25}$$

onde A, B e n são constantes para o par de íons específico. A Eq. 6.25 também é válida para a energia de ligação entre íons adjacentes em materiais sólidos. O módulo de elasticidade E é proporcional à inclinação da curva força interiônica-separação na separação interiônica de equilíbrio; isto é,

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0}$$

Desenvolva uma expressão para a dependência do módulo de elasticidade em relação a esses parâmetros A, B e n (para o sistema com dois íons) usando o seguinte procedimento:

1. Estabeleça uma relação para a força F como uma função de r, tendo em mente que

$$F = \frac{dE_L}{dr}$$

2. Agora, tire a derivada dF/dr.

3. Desenvolva uma expressão para r_0, a separação em condições de equilíbrio. Uma vez que r_0 corresponde ao valor de r no ponto mínimo da curva de E_L em função de r (Fig. 2.8*b*), tire a derivada dE_L/dr, iguale-a a zero, e resolva para r, o qual irá corresponder a r_0.

4. Finalmente, substitua essa expressão para r_0 na relação que foi obtida ao tirar dF/dr.

6.13 Usando a solução obtida para o Problema 6.12, ordene as magnitudes dos módulos de elasticidade para os seguintes materiais hipotéticos X, Y e Z, do maior para o menor. Os parâmetros apropriados A, B e n (Eq. 6.25) para esses três materiais estão tabulados abaixo; eles fornecem E_L em unidades de elétrons-volts e r em nanômetros:

Material	*A*	*B*	*n*
X	2,5	2×10^{-5}	8
Y	2,3	8×10^{-6}	10,5
Z	3,0	$1,5 \times 10^{-5}$	9

6.14 Um corpo de prova cilíndrico de alumínio com diâmetro de 19 mm (0,75 pol.) e comprimento de 200 mm (8,0 pol.) é deformado elasticamente em tração com uma força de 48.800 N (11.000 lb_f). Usando os dados fornecidos na Tabela 6.1, determine o seguinte:

(a) A quantidade segundo a qual este corpo de prova irá se alongar na direção da tensão aplicada.
(b) A variação no diâmetro do corpo de prova. O diâmetro irá aumentar ou diminuir?

6.15 Uma barra cilíndrica de aço com 10 mm (0,4 pol.) de diâmetro deve ser deformada elasticamente pela aplicação de uma força ao longo do seu eixo. Usando os dados na Tabela 6.1, determine a força que irá produzir uma redução elástica de 3×10^{-3} mm ($1,2 \times 10^{-4}$ pol.) no diâmetro.

6.16 Um corpo de prova cilíndrico feito de uma dada liga e que possui 8 mm (0,31 pol.) de diâmetro é tensionado elasticamente em tração. Uma força de 15.700 N (3530 lb_f) produz uma redução no diâmetro do corpo de prova de 5×10^{-3} mm (2×10^{-4} pol.). Calcule o coeficiente de Poisson para este material se o seu módulo de elasticidade é de 140 GPa ($20,3 \times 10^6$ psi).

6.17 Um corpo de prova cilíndrico de uma liga metálica hipotética é tensionado em compressão. Se os seus diâmetros original e final são de 20,000 e 20,025 mm, respectivamente, e o seu comprimento final é de 74,96 mm, calcule o seu comprimento original se a deformação ocorrida é totalmente elástica. Os módulos de elasticidade e de cisalhamento para esta liga são de 105 GPa e 39,7 GPa, respectivamente.

6.18 Considere um corpo de prova cilíndrico de alguma liga metálica hipotética que possui um diâmetro de 8,0 mm (0,31 pol.). Uma força de tração de 1000 N (225 lb_f) produz uma redução elástica no diâmetro de $2,8 \times 10^{-4}$ mm ($1,10 \times 10^{-5}$ pol.). Calcule o módulo de elasticidade para esta liga, dado que o coeficiente de Poisson é de 0,30.

6.19 Uma liga de latão é conhecida por possuir um limite de elasticidade de 275 MPa (40.000 psi), um limite de resistência a tração de 380 MPa (55.000 psi), e um módulo de elasticidade de 103 GPa ($15,0 \times 10^6$ psi). Um corpo de prova cilíndrico desta liga, com 12,7 mm (0,5 pol.) de diâmetro e 250 mm (10 pol.) de comprimento, é tensionado em tração. Encontrou-se que seu alongamento é de 7,6 mm (0,30 pol.). Com base na informação dada, é possível calcular a magnitude da carga necessária para produzir essa alteração no comprimento. Caso isso seja possível, calcule essa carga. Caso isso não seja possível, explique o porquê.

6.20 Um corpo de prova metálico com formato cilíndrico de 15,0 mm (0,59 pol.) de diâmetro e 150 mm (5,9 pol.) de comprimento deve ser submetido a uma tensão de tração de 50 MPa (7250 psi). Neste nível de tensão, a deformação resultante será totalmente elástica.

(a) Se o alongamento precisa ser de menos de 0,072 mm ($2,83 \times 10^{-3}$ pol.), quais dos metais na Tabela 6.1 são candidatos adequados? Por quê?
(b) Se, além disso, a máxima redução de diâmetro permissível é de $2,3 \times 10^{-3}$ mm ($9,1 \times 10^{-5}$ pol.), quais dos metais na Tabela 6.1 podem ser usados? Por quê?

6.21 Considere a liga de latão com comportamento tensão-deformação mostrado na Fig. 6.12. Um corpo de prova cilíndrico feito deste material, com 6 mm (0,24 pol.) de diâmetro e 50 mm (2 pol.) de comprimento, é puxado em tração com uma força de 5000 N (1125 lb_f). Tendo-se conhecimento de que essa liga apresenta um coeficiente de Poisson de 0,30, calcule: **(a)** o alongamento do corpo de prova e **(b)** a redução no diâmetro do corpo de prova.

6.22 Cite as principais diferenças entre os comportamentos de deformação elástico, anelástico e plástico.

6.23 Um bastão cilíndrico com 100 mm de comprimento e diâmetro de 10,0 mm deve ser deformado utilizando-se uma carga de tração de 27.500 N. Ele não deve experimentar deformação plástica ou redução em diâmetro superior a $7,5 \times 10^{-3}$ mm. Dos materiais listados a seguir, quais são possíveis candidatos? Justifique a(s) sua(s) escolha(s).

Material	*Módulo de Elasticidade (GPa)*	*Limite de Escoamento (MPa)*	*Coeficiente de Poisson*
Liga de alumínio	70	200	0,33
Liga de latão	101	300	0,35
Liga de aço	207	400	0,27
Liga de titânio	107	650	0,36

6.24 Um bastão cilíndrico com 380 mm (15,0 pol.) de comprimento e diâmetro de 10,0 mm (0,40 pol.) deve ser submetido a uma carga de tração. Se o bastão não deve experimentar deformação plástica ou alongamento de mais de 0,9 mm (0,035 pol.) quando a carga aplicada for de 24.500 N (5500 lb_f), quais dos quatro metais ou ligas listados abaixo são possíveis candidatos? Justifique a(s) sua(s) escolha(s).

Material	*Módulo de Elasticidade (GPa)*	*Limite de Escoamento (MPa)*	*Limite de Resistência à Tração (MPa)*
Liga de alumínio	70	255	420
Liga de latão	100	345	420
Cobre	110	250	290
Liga de aço	207	450	550

6.25 A Fig. 6.21 mostra o comportamento tensão-deformação de engenharia em tração para uma liga de aço.

(a) Qual é o módulo de elasticidade?
(b) Qual é o limite de proporcionalidade?
(c) Qual é o limite de escoamento para uma pré-deformação de 0,002?
(d) Qual é o limite de resistência à tração?

6.26 Um corpo de prova cilíndrico feito a partir de uma liga de latão e que possui um comprimento de 60 mm (2,36 pol.) deve se alongar em somente 10,8 mm (0,425 pol.) quando uma carga de tração de 50.000 N (11.240 lb_f) é aplicada. Sob essas circunstâncias, qual deve ser o raio do corpo de prova? Suponha que essa liga de latão apresenta o comportamento tensão-deformação mostrado na Fig. 6.12.

6.27 Uma carga de 44.500 N (10.000 lb_f) é aplicada sobre um corpo de prova cilíndrico feito em aço (apresentando o comportamento tensão-deformação mostrado na Fig. 6.21) e com diâmetro de seção reta de 10 mm (0,40 pol.).

(a) O corpo de prova irá experimentar deformação elástica ou deformação plástica. Por quê?
(b) Se o comprimento original do corpo de prova for de 500 mm (20 pol.), quanto ele irá aumentar em comprimento quando esta carga for aplicada?

6.28 Uma barra de uma liga de aço que exibe o comportamento tensão-deformação mostrado na Fig. 6.21 é submetida a uma carga de tração; o corpo de prova possui 300 mm (12 pol.) de comprimento e uma seção reta quadrada com 4,5 mm (0,175 pol.) em cada lado.

(a) Calcule a magnitude da carga necessária para produzir um alongamento de 0,46 mm (0,018 pol.).
(b) Qual será a deformação após a carga ser liberada?

6.29 Um corpo de prova cilíndrico, feito em alumínio, tem diâmetro de 0,505 pol. (12,8 mm) e comprimento útil de 2,000 pol. (50,800 mm) e está sendo puxado em tração. Utilize as características carga-alongamento tabuladas abaixo para completar os problemas entre a e f.

Carga		*Comprimento*	
lb_f	*N*	*pol.*	*mm*
0	0	2,000	50,800
1.650	7.330	2,002	50,851
3.400	15.100	2,004	50,902
5.200	23.100	2,006	50,952
6.850	30.400	2,008	51,003
7.750	34.400	2,010	51,054
8.650	38.400	2,020	51,308
9.300	41.300	2,040	51,816
10.100	44.800	2,080	52,832
10.400	46.200	2,120	53,848
10.650	47.300	2,160	54,864
10.700	47.500	2,200	55,880
10.400	46.100	2,240	56,896
10.100	44.800	2,270	57,658
9.600	42.600	2,300	58,420
8.200	36.400	2,330	59,182
Fratura			

(a) Plote os dados na forma de tensão de engenharia em função da deformação de engenharia.
(b) Compute o módulo de elasticidade.
(c) Determine o limite de escoamento para uma pré-deformação de 0,002.
(d) Determine o limite de resistência à tração desta liga.
(e) Qual é a ductilidade aproximada, em alongamento percentual?
(f) Calcule o módulo de resiliência.

6.30 Um corpo de prova em ferro fundido dúctil, que possui uma seção reta retangular com dimensões de 4,8 mm × 15,9 mm (3/16 pol. × 5/8 pol.), é deformado em tração. Usando os dados de carga-alongamento tabulados abaixo, complete os problemas entre a e f.

Carga		*Comprimento*	
N	lb_f	*mm*	*pol.*
0	0	75,000	2,953
4.740	1065	75,025	2,954
9.140	2055	75,050	2,955
12.920	2900	75,075	2,956
16.540	3720	75,113	2,957
18.300	4110	75,150	2,959
20.170	4530	75,225	2,962
22.900	5145	75,375	2,968
25.070	5635	75,525	2,973
26.800	6025	75,750	2,982
28.640	6440	76,500	3,012
30.240	6800	78,000	3,071
31.100	7000	79,500	3,130
31.280	7030	81,000	3,189
30.820	6930	82,500	3,248
29.180	6560	84,000	3,307
27.190	6110	85,500	3,366
24.140	5430	87,000	3,425
18.970	4265	88,725	3,493
Fratura			

(a) Plote os dados na forma de tensão de engenharia em função da deformação de engenharia.
(b) Compute o módulo de elasticidade.
(c) Determine o limite de escoamento para uma pré-deformação de 0,002.
(d) Determine o limite de resistência à tração desta liga.
(e) Calcule o módulo de resiliência.
(f) Qual é a ductilidade, em alongamento percentual?

6.31 Um corpo de prova metálico de formato cilíndrico, com diâmetro original de 12,8 mm (0,505 pol.) e comprimento útil de 50,80 mm (2,000 pol.) é puxado em tração até a ocorrência de fratura. O diâmetro no ponto de fratura é de 6,60 mm (0,260 pol.) e o comprimento útil na fratura é de 72,14 mm (2,840 pol.). Calcule a ductilidade em termos da redução percentual na área e do alongamento percentual.

6.32 Calcule os módulos de resiliência para os materiais que possuem os comportamentos tensão-deformação mostrados nas Figs. 6.12 e 6.21.

6.33 Determine o módulo de resiliência para cada uma das seguintes ligas:

	Limite de Escoamento	
Material	*MPa*	*psi*
Liga de aço	550	80.000
Liga de latão	350	50.750
Liga de alumínio	250	36.250
Liga de titânio	800	116.000

Use os valores para os módulos de elasticidade dados na Tabela 6.1.

6.34 Uma liga de latão que se pretende utilizar para mola em uma aplicação deve possuir um módulo de resiliência de pelo menos 0,75 MPa (110 psi). Qual deve ser o seu limite de elasticidade mínimo?

6.35 (a) Faça um gráfico esquemático mostrando o comportamento tensão-deformação verdadeira em tração para uma liga metálica típica.

(b) Superponha sobre este gráfico uma curva esquemática para o comportamento tensão-deformação verdadeira em compressão para essa mesma liga. Explique quaisquer diferenças entre essa curva e aquela representada para a parte (a) deste problema.
(c) Agora, superponha uma curva esquemática para o comportamento tensão-deformação de engenharia em compressão para essa mesma liga e explique quaisquer diferenças entre essa curva e aquela representada para a parte (b) deste problema.

6.36 Mostre que as Eqs. 6.18a e 6.18b são válidas quando não existe uma alteração no volume durante a deformação.

6.37 Demonstre que a Eq. 6.16, a expressão que define a deformação verdadeira, também pode ser representada pela expressão

$$\epsilon_V = \ln\left(\frac{A_0}{A_i}\right)$$

quando o volume do corpo de prova permanece constante durante a deformação. Qual dessas duas expressões é mais válida durante o empescoçamento? Por quê?

6.38 Usando os dados no Problema 6.29, juntamente com as Eqs. 6.15, 6.16 e 6.18a, gere um gráfico tensão verdadeira-deformação verdadeira para o alumínio. A Eq. 6.18a se torna inválida após o ponto onde tem início o empescoçamento; portanto, são dados abaixo os diâmetros medidos para os quatro últimos pontos de dados, que devem ser usados em cálculos da tensão verdadeira.

Carga		*Comprimento*		*Diâmetro*	
lb_f	*N*	*pol.*	*mm*	*pol.*	*mm*
10.400	46.100	2,240	56,896	0,461	11,71
10.100	44.800	2,270	57,658	0,431	10,95
9.600	42.600	2,300	58,420	0,418	10,62
8.200	36.400	2,330	59,182	0,370	9,40

6.39 Um ensaio de tração é realizado com um corpo de prova metálico, e se determina que uma deformação plástica verdadeira de 0,20 é produzida quando uma tensão verdadeira de 575 MPa (83.500 psi) é aplicada; para o mesmo metal, o valor de K na Eq. 6.19 é de 860 MPa (125.000 psi). Calcule a deformação verdadeira que resulta da aplicação de uma tensão verdadeira de 600 MPa (87.000 psi).

6.40 Para uma liga metálica, uma tensão verdadeira de 415 MPa (60.175 psi) produz uma deformação plástica verdadeira de 0,475. Se o comprimento original de um corpo de prova feito deste material é de 300 mm (11,8 pol.), quanto ele irá se alongar quando for aplicada uma tensão verdadeira de 325 MPa (46.125 psi)? Considere um valor de 0,25 para o expoente de encruamento n.

6.41 As seguintes tensões verdadeiras produzem as correspondentes deformações plásticas verdadeiras para uma liga de latão:

Tensão Verdadeira (psi)	*Deformação Verdadeira*
50.000	0,10
60.000	0,20

Qual tensão verdadeira é necessária para produzir uma deformação plástica verdadeira de 0,25?

6.42 Para uma liga de latão, as seguintes tensões de engenharia produzem as correspondentes deformações plásticas de engenharia, antes do empescoçamento:

Tensão de Engenharia (MPa)	*Deformação de Engenharia*
235	0,194
250	0,296

Com base nesta informação, calcule a tensão *de engenharia* necessária para produzir uma deformação *de engenharia* de 0,25.

6.43 Determine a tenacidade (ou energia para causar a fratura) para um metal que experimenta tanto deformação elás-

tica como deformação plástica. Considere a Eq. 6.5 para a deformação elástica e suponha que o módulo de elasticidade é de 172 GPa (25×10^6 psi) e que a deformação elástica termina quando o nível de deformação é de 0,01. Para a deformação plástica, suponha que a relação entre a tensão e a deformação é aquela descrita pela Eq. 6.19, onde os valores para K e n são 6900 MPa (1×10^6 psi) e 0,30, respectivamente. Além disso, a deformação plástica ocorre entre valores de deformação de 0,01 e 0,75, em cujo ponto ocorre a fratura.

6.44 Para um ensaio de tração, pode ser demonstrado que o empescoçamento tem início quando

$$\frac{d\sigma_V}{d\epsilon_V} = \sigma_V \tag{6.26}$$

Usando a Eq. 6.19, determine o valor da deformação verdadeira neste ponto onde tem início o empescoçamento.

6.45 Tirando o logaritmo de ambos os lados da Eq. 6.19, tem-se

$$\log \sigma_V = \log K + n \log \epsilon_V \tag{6.27}$$

Dessa forma, um gráfico de $\log \sigma_V$ em função do $\log \epsilon_V$ na região plástica, até o ponto de surgimento do pescoço, deve produzir uma linha reta com coeficiente angular igual a n e um ponto de interseção (em $\log \sigma_V = 0$) de $\log K$.

Usando os dados apropriados tabulados no Problema 6.29, faça um gráfico de $\log \sigma_V$ em função de $\log \epsilon_V$ e determine os valores de n e de K. Será necessário converter as tensões e deformações de engenharia em tensões e deformações verdadeiras utilizando as Eqs. 6.18a e 6.18b.

6.46 Um corpo de prova cilíndrico feito a partir de uma liga de latão, com 7,5 mm (0,3 pol.) de diâmetro e 90,0 mm (3,54 pol.) de comprimento, é puxado em tração com uma força de 6000 N (1350 lb_f); a força é subseqüentemente liberada.

(a) Calcule o comprimento final do corpo de prova neste instante. O comportamento tensão-deformação em tração para esta liga está mostrado na Fig. 6.12.
(b) Calcule o comprimento final do corpo de prova quando a carga é aumentada para 16.500 N (3700 lb_f) e então liberada.

6.47 Um corpo de prova de aço, com uma seção reta retangular de 19 mm × 3,2 mm (3/4 pol. × 1/8 pol.), possui o comportamento tensão-deformação mostrado na Fig. 6.21. Se este corpo de provas é submetido a uma força de tração de 33.400 N (7.500 lb_f), então

(a) Determine os valores das deformações elástica e plástica.
(b) Se o seu comprimento original é de 460 mm (18 pol.), qual será o seu comprimento final após a carga na parte (a) ter sido aplicada e depois liberada?

6.48 **(a)** Um penetrador para ensaios de dureza Brinell com 10 mm de diâmetro produziu uma impressão com diâmetro de 1,62 mm em uma liga de aço, quando foi usada uma carga de 500 kg. Calcule a HB deste material.
(b) Qual deverá ser o diâmetro de uma impressão para produzir uma dureza de 450 HB, quando uma carga de 500 kg é usada?

6.49 Estime as durezas Brinell e Rockwell para os seguintes materiais:

(a) O latão naval para o qual o comportamento tensão-deformação está mostrado na Fig. 6.12.
(b) O aço para o qual o comportamento tensão-deformação está mostrado na Fig. 6.21.

6.50 Usando os dados representados na Fig. 6.19, especifique equações que relacionem o limite de resistência à tração e a dureza Brinell para o latão e o ferro fundido nodular, semelhantes às Eqs. 6.20a e 6.20b para aços.

6.51 Cite cinco fatores que levam à dispersão em medições das propriedades dos materiais.

6.52 Abaixo estão tabulados valores de dureza Rockwell B que foram medidos em um único corpo de prova de aço. Calcule os valores da dureza média e do desvio padrão.

83,3	80,7	86,4
88,3	84,7	85,2
82,8	87,8	86,9
86,2	83,5	84,4
87,2	85,5	86,3

6.53 Citar os três critérios de acordo com os quais os fatores de segurança se baseiam.

6.54 Determine as tensões de trabalho para as duas ligas cujos comportamentos tensão-deformação estão mostrados nas Figs. 6.12 e 6.21.

Problemas de Projeto

6.P1 Uma grande torre deve ser sustentada por uma série de fios de aço. Estima-se que a carga sobre cada fio será de 11.100 N (2500 lb_f). Determine o diâmetro mínimo do fio que é exigido, supondo um fator de segurança de 2 e um limite de escoamento de 1030 MPa (150.000 psi).

6.P2 **(a)** Hidrogênio gasoso a uma pressão constante de 1,013 MPa (10 atm) deve fluir no interior do lado de dentro de um tubo cilíndrico com paredes finas feito de níquel, que possui um raio de 0,1 m. A temperatura do tubo deve ser de 300°C, e a pressão do hidrogênio no lado de fora do tubo será mantida em 0,01013 MPa (0,1 atm). Calcule a espessura mínima da parede se o fluxo difusivo não deve ser superior a 1×10^{-7} mol/m²-s. A concentração de hidrogênio no níquel, C_H (em moles de hidrogênio por m³ de Ni), é uma função da pressão do hidrogênio, p_{H_2} (em MPa), e da temperatura absoluta (T), de acordo com a seguinte relação

$$C_H = 30{,}8\sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{12{,}3 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \tag{6.28}$$

Além disso, o coeficiente de difusão para a difusão do H no Ni depende da temperatura conforme a relação

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4{,}76 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{39{,}56 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \tag{6.29}$$

(b) Para tubos cilíndricos com paredes finas que se encontram pressurizados, a tensão circunferencial é uma função da diferença de pressão através da parede (Δp),

do raio do cilindro (r), e da espessura do tubo (Δx), conforme

$$\sigma = \frac{r\,\Delta p}{4\,\Delta x} \tag{6.30}$$

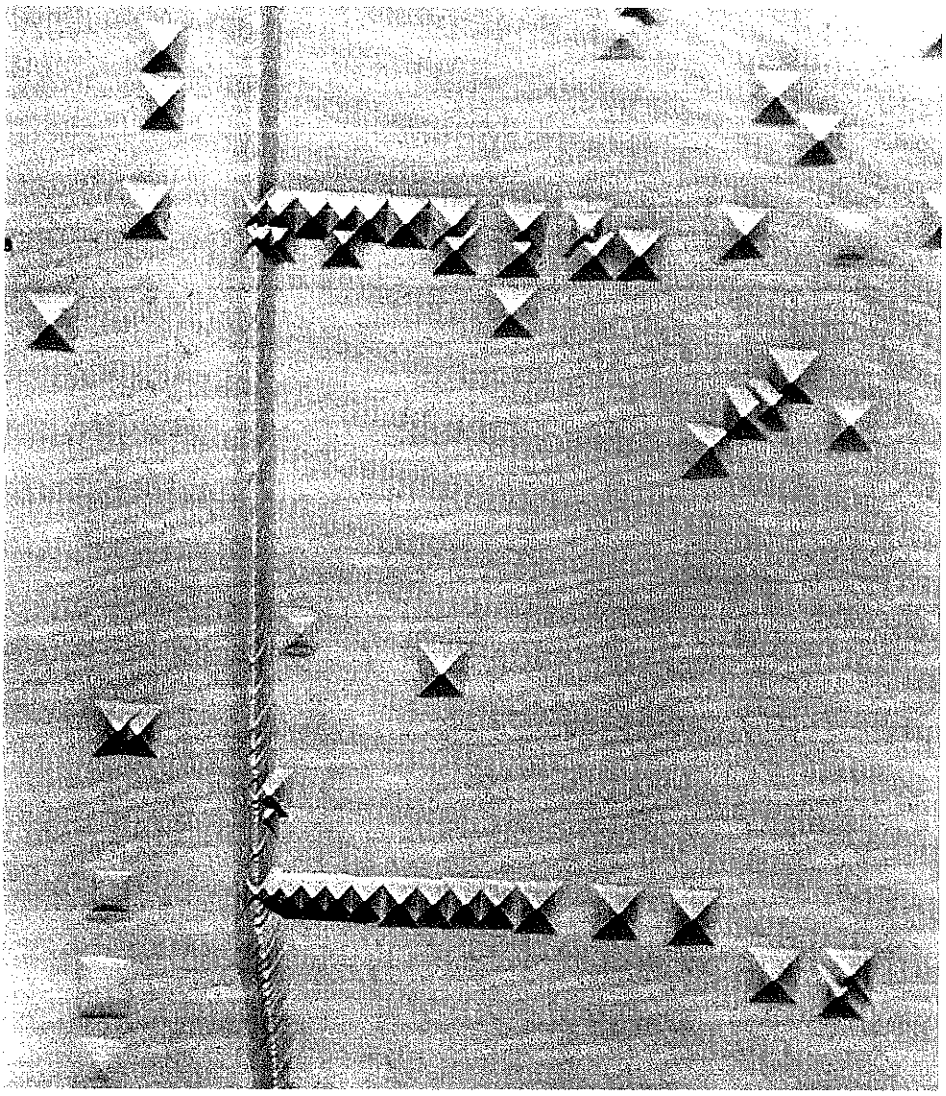
Calcule a tensão circunferencial segundo a qual as paredes desse cilindro pressurizado estão expostas.

(c) O limite de escoamento do Ni a temperatura ambiente é de 100 MPa (15.000 psi) e, além disso, σ_e diminui em aproximadamente 5 MPa para cada 50°C de acréscimo na temperatura. Você espera que a espessura de parede calculada para a parte (b) seja adequada para este cilindro de Ni a 300°C? Explique a sua resposta.

(d) No caso dessa espessura ser considerada adequada, calcule a espessura mínima que poderia ser usada sem a ocorrência de qualquer deformação das paredes do tubo. Em quanto o fluxo difusivo iria aumentar com essa redução na espessura? Por outro lado, caso seja determinado que a espessura da parte (c) não é adequada, especifique a espessura mínima que você usaria. Nesse caso, qual seria a diminuição no fluxo difusivo resultante?

6.P3 Considere a difusão de hidrogênio em regime estacionário através das paredes de um tubo cilíndrico de níquel, conforme descrito no Problema 6.P2. Uma concepção de projeto especifica um fluxo difusivo de 5×10^{-8} mol/m^2-s, um raio de tubo de 0,125 m, e pressões interna e externa de 2,026 MPa (20 atm) e 0,0203 MPa (0,2 atm), respectivamente; a temperatura máxima admissível é de 450°C. Especifique uma temperatura adequada e a espessura da parede para dar esse fluxo difusivo e ainda assim garantir que as paredes do tubo não irão experimentar qualquer deformação permanente.

Capítulo 7 / Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência



Nesta fotomicrografia de um monocristal de fluoreto de lítio (LiF), os pequenos furos com formato piramidal representam aquelas posições onde as discordâncias interceptam a superfície. A superfície foi polida e em seguida tratada quimicamente; esses "furos de ataque químico" resultam de ataques químicos localizados em torno das discordâncias e indicam a distribuição das discordâncias. 750×. (Fotomicrografia por cortesia de W. G. Johnston, General Electric Co.)

Por que Estudar as *Discordâncias e Mecanismos de Aumento de Resistência*?

Com um conhecimento da natureza das discordâncias e o papel que elas desempenham no processo de deformação plástica, somos capazes de compreender os mecanismos subjacentes às técnicas usadas para aumentar a resistência e endurecer metais e suas ligas. Dessa forma, torna-se possível projetar e adaptar as propriedades mecânicas dos materiais — por exemplo, a resistência ou a tenacidade de um compósito metal-matriz.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever o movimento de discordâncias aresta e espiral a partir de uma perspectiva atômica.
2. Descrever como a deformação plástica ocorre pelo movimento de discordâncias aresta e espiral em resposta a aplicações de tensões de cisalhamento.
3. Definir sistema de escorregamento e citar um exemplo.
4. Descrever como a estrutura do grão de um metal policristalino é alterada quando ela é submetida a deformação plástica.
5. Explicar como contornos de grão obstruem o movimento de discordâncias e por que um metal que possui grãos pequenos é mais resistente do que um metal que possui grãos maiores.
6. Descrever e explicar o aumento de resistência por solução sólida para átomos de impureza substitucionais em termos das interações das deformações da rede cristalina com as discordâncias.
7. Descrever e explicar o fenômeno de encruamento (ou trabalho a frio) em termos de discordâncias e interações de campos de deformação.
8. Descrever recristalização em termos tanto da alteração da microestrutura quanto das características mecânicas do material.
9. Descrever o fenômeno de crescimento de grãos a partir dos pontos de vista macroscópico e atômico.

7.1 Introdução

O Cap. 6 explicou que os materiais podem experimentar dois tipos de deformação: elástica e plástica. A deformação plástica é permanente, e a resistência e a dureza são medidas da resistência de um material a esta deformação. Em uma escala microscópica, a deformação plástica corresponde ao movimento líquido ou global de um grande número de átomos em resposta à aplicação de uma tensão. Durante esse processo, as ligações interatômicas devem ser rompidas e depois formadas novamente. Em sólidos cristalinos, a deformação plástica envolve na maioria das vezes o movimento de discordâncias, as quais são defeitos cristalinos lineares que foram apresentados na Seção 4.4. Este capítulo aborda as características das discordâncias e o seu envolvimento em um processo de deformação plástica. Adicionalmente, e provavelmente mais importante, são apresentadas técnicas diversas para aumentar a resistência de metais monofásicos, cujos mecanismos são descritos em termos de discordâncias. Finalmente, as últimas seções deste capítulo estão relacionadas à recuperação e à recristalização — processos que ocorrem em metais que foram submetidos a deformação plástica, normalmente a temperaturas elevadas — e, adicionalmente, ao crescimento do grão.

DISCORDÂNCIAS E A DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Os primeiros estudos dos materiais levaram ao cálculo das resistências teóricas de cristais perfeitos, as quais eram muitas vezes maiores do que aquelas efetivamente medidas. Durante a década de 1930, a teoria dizia que essa discrepância em termos de resistências mecânicas poderia ser explicada por um tipo de defeito cristalino linear, que desde então é conhecido por discordância. Contudo, não foi senão na década de 1950 que a existência de tais defeitos por discordância foi estabelecida por meio de observação direta através de um microscópio eletrônico. Desde então, uma teoria de discordâncias evoluiu para explicar muitos dos fenômenos físicos e mecânicos em materiais cristalinos, principalmente nos metais e nos cerâmicos.

7.2 Conceitos Básicos

Os dois tipos fundamentais de discordâncias são a discordância aresta e a discordância espiral. Em uma discordância aresta, existe uma distorção localizada da rede cristalina ao longo da extremidade de um semiplano adicional de átomos, que também define a linha da discordância (Fig. 4.3). Uma discordância espiral pode ser considerada como sendo resultante de uma distorção por cisalhamento; a sua linha da discordância passa através do centro de uma rampa espiralada de plano atômico (Fig. 4.4). Muitas discordâncias em materiais cristalinos possuem componentes tanto em aresta como em espiral; essas são conhecidas por discordâncias mistas (Fig. 4.5).

A deformação plástica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias. Uma discordância aresta se move em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento em uma direção perpendicular à sua linha; a mecânica do movimento de uma discordância está representada na Fig. 7.1. Consideremos o semiplano adicional de átomos inicial como sendo o plano *A*. Quando a tensão de cisalhamento é aplicada conforme indicado (Fig. 7.1*a*), o plano *A* é forçado para a direita; isso, por sua vez, empurra as partes superiores dos planos *B*, *C*, *D*, e assim por diante, nessa mesma direção. Se a tensão de cisalhamento aplicada possui magnitude suficiente, as ligações interatômicas do plano *B* são rompidas ao longo do plano de cisalhamento e a metade superior do plano *B* se torna o semiplano adicional, à medida que o plano *A* se liga com a metade inferior do plano *B* (Fig. 7.1*b*). Esse processo se repete subseqüentemente para outros planos, de tal modo que o semiplano adicional, mediante degraus discretos, se move da esquerda para a direita por meio de sucessivas e repetidas quebras de ligações e deslocamentos de semiplanos superiores através de distâncias interatômicas. Antes e após o movimento de uma discordância através de alguma região específica do cristal, o arranjo atômico encontra-se ordenado e perfeito; é tão-somente durante a passagem do semiplano adicional que a estrutura da rede é rompida. Ao final do processo, esse semiplano adicional pode emergir pela superfície à direita do cristal, formando uma aresta que possui a largura de uma distância atômica; isso está mostrado na Fig. 7.1*c*.

O processo pelo qual a deformação plástica é produzida mediante o movimento de uma discordância é chamado de **escor-**

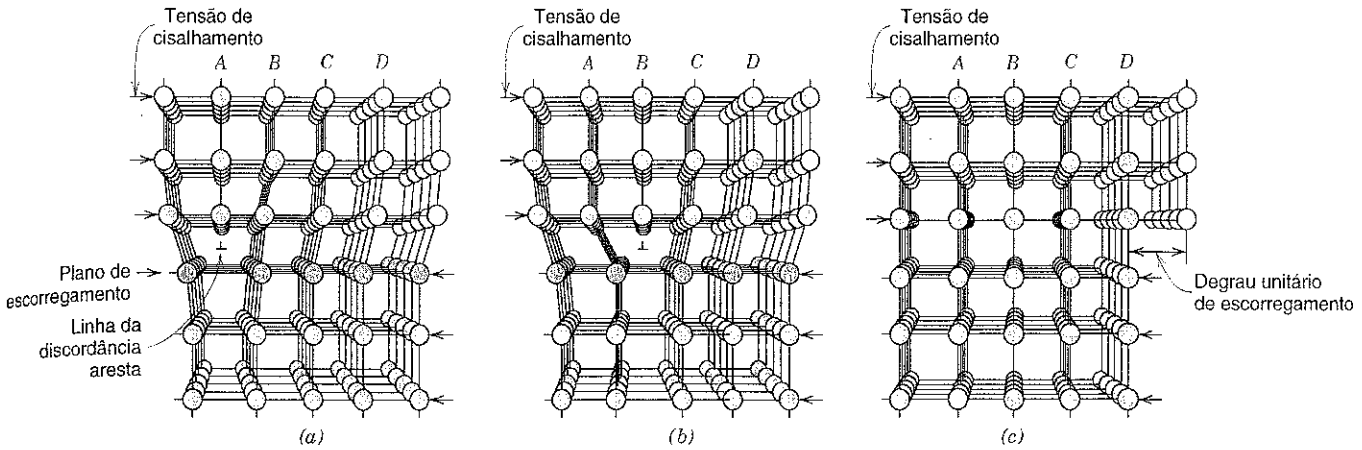


Fig. 7.1 Rearranjos atômicos que acompanham o movimento de uma discordância aresta à medida que ela se move em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento. (*a*) O semiplano de átomos adicional é chamado de *A*. (*b*) A discordância se move uma distância atômica para a direita à medida que *A* se liga à porção inferior do plano *B*. No processo, a porção superior de *B* se torna o semiplano adicional. (*c*) Forma-se um degrau sobre a superfície do cristal à medida que deixa o semiplano adicional. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)

regamento; o plano cristalográfico ao longo do qual a linha da discordância se movimenta é o *plano de escorregamento*, conforme está indicado na Fig. 7.1. A deformação plástica macroscópica corresponde simplesmente a uma deformação permanente que resulta do movimento de discordâncias, ou escorregamento, em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento, conforme está representado na Fig. 7.2*a*.

O movimento da discordância é análogo ao modo de locomoção empregado por uma lagarta (Fig. 7.3). A lagarta forma uma corcova na região próxima à sua extremidade posterior, puxando para frente seu último par de pernas o equivalente a uma unidade de distância da perna. A corcova é impelida para frente mediante um movimento repetido de elevação e alternância de pares de pernas. Quando a corcova atinge a extremidade anterior, toda a lagarta terá se movido para frente uma distância que é equivalente à distância de separação entre pares de pernas. A corcova da lagarta e o seu movimento correspondem ao semiplano adicional de átomos no modelo da deformação plástica por discordâncias.

O movimento de uma discordância espiral em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento está mostrado na Fig. 7.2*b*; a direção do movimento é perpendicular à direção da tensão. Para uma discordância aresta, o movimento é paralelo à tensão de cisalhamento. Contudo, a deformação plás-

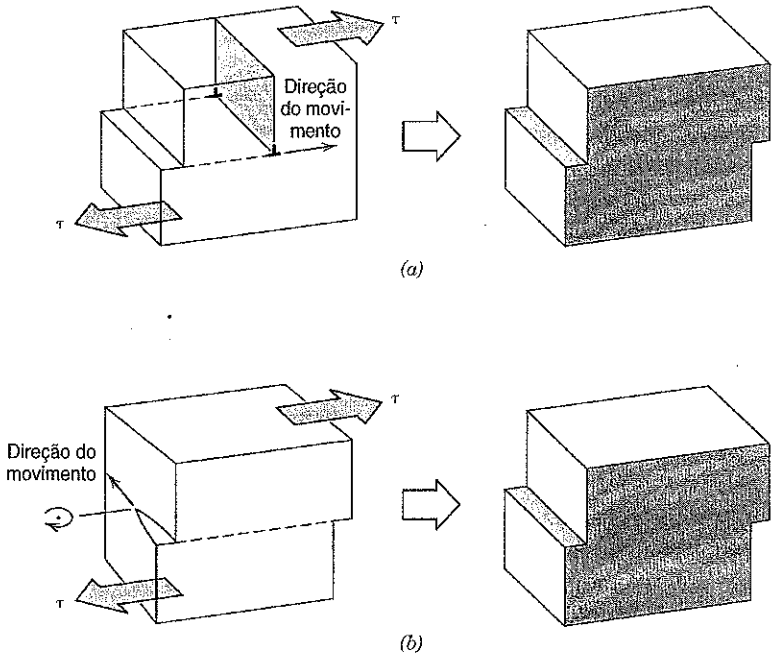


Fig. 7.2 A formação de um degrau sobre a superfície de um cristal pelo movimento de (*a*) uma discordância aresta e (*b*) de uma discordância espiral. Observe que para uma discordância aresta a linha da discordância se move na direção da tensão de cisalhamento aplicada τ; para uma discordância espiral, o movimento da linha da discordância é perpendicular à direção da tensão. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 70. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

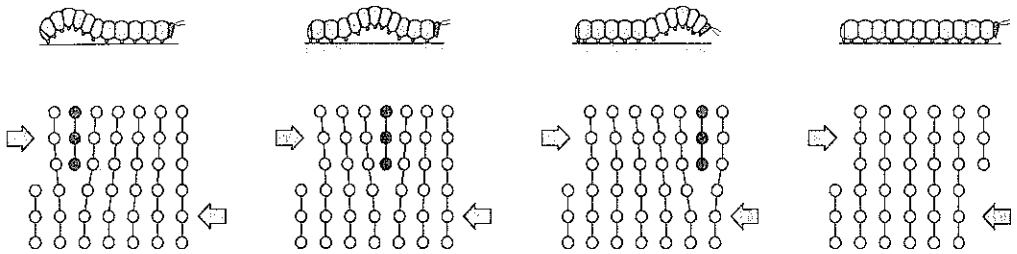


Fig. 7.3 Representação da analogia entre os movimentos de uma lagarta e de uma discordância.

tica líquida ou global para os movimentos de ambos os tipos de discordâncias é a mesma (ver a Fig. 7.2). A direção do movimento da linha da discordância mista não é nem perpendicular nem tampouco paralela à tensão aplicada, porém está localizada entre esses dois extremos.

Virtualmente, todos os materiais cristalinos contêm algumas discordâncias que foram introduzidas durante o processo de solidificação, durante a deformação plástica e como conseqüência das tensões térmicas que resultam de um resfriamento rápido. O número de discordâncias, ou **densidade de discordâncias** em um material, é expresso como o comprimento total de discordâncias por unidade de volume, ou, de maneira equivalente, o número de discordâncias que intercepta uma área unitária de uma seção aleatória. As unidades da densidade de discordâncias são milímetros de discordância por milímetro cúbico ou, simplesmente, por milímetro quadrado. Densidades de discordâncias tão baixas quanto 10^3 mm^{-2} são encontradas tipicamente em cristais metálicos cuidadosamente solidificados. No caso de metais altamente deformados, a densidade pode ser tão elevada quanto 10^9 a 10^{10} mm^{-2}. O tratamento térmico de uma amostra de um metal deformado pode diminuir a densidade de discordâncias para até uma ordem de 10^5 a 10^6 mm^{-2}.

7.3 Características das Discordâncias

Várias características das discordâncias são importantes em relação às propriedades mecânicas dos metais. Essas incluem os campos de deformação que existem ao redor das discordâncias, que são importantes na determinação da mobilidade das discordâncias, bem como suas habilidades em se multiplicar.

Quando os metais são submetidos a deformação plástica, uma fração da energia de deformação (aproximadamente 5%) é retida internamente; o restante é dissipado como calor. A maior parte dessa energia armazenada consiste em uma energia de deformação que está associada a discordâncias. Considere a discordância aresta representada na Fig. 7.4. Como mencionado anteriormente, existe alguma distorção do retículo atômico ao redor da linha da discordância devido à presença do semiplano adicional de átomos. Como conseqüência, existem regiões onde as **deformações da rede cristalina** por compressão, tração e cisalhamento são impostas sobre os átomos vizinhos. Por exemplo, os átomos imediatamente acima e adjacentes à linha da discordância são pressionados uns contra os outros. Como resultado, esses átomos podem ser considerados como se estivessem experimentando uma deformação compressiva em relação aos átomos posicionados no cristal perfeito e localizados distantes da discordância; isso está ilustrado na Fig. 7.4. Diretamente abaixo do semiplano, o efeito é justamente o oposto; os átomos da rede cristalina suportam uma deformação de tração que lhes é imposta, que se apresenta como está mostrado. Também existem deformações de cisalhamento na vizinhança da discordância aresta. Para uma discordância espiral, as deformações da rede cristalina são somente de natureza puramente cisalhante. Essas distorções da rede cristalina podem ser consideradas como sendo campos de deformação que se irradiam da linha da discordância. As deformações se estendem para os átomos vizinhos, e suas magnitudes diminuem em função da distância radial da discordância.

Os campos de deformação ao redor de discordâncias que se encontram próximas umas das outras podem interagir de tal forma que sejam impostas forças sobre cada discordância pelas interações combinadas de todas as suas discordâncias vizinhas. Por exemplo, considere duas discordâncias aresta que possuem o mesmo sinal e plano de escorregamento idêntico, conforme está representado na Fig. 7.5*a*. Os campos de deformação de compressão e de tração para ambas as discordâncias encontram-se no mesmo lado do plano de escorregamento; a interação do campo de deformação é tal que existe uma força repulsiva mútua entre essas duas discordâncias isoladas, que tende a afastar uma da outra. Por outro lado, duas discordâncias com sinais opostos e que possuem o mesmo plano de escorregamento serão atraídas uma para a outra, conforme está indicado na Fig. 7.5*b*, e quando elas se encontrarem irá ocorrer uma anulação das discordâncias. Isto é, os dois semiplanos adicionais de átomos irão se alinhar e se tornar um plano completo. As interações entre discordâncias são possíveis entre discordâncias aresta, espiral, e/ou mista, e para uma variedade de orientações. Esses campos de deformação e as forças associadas são importantes nos mecanismos de aumento de resistência para os metais.

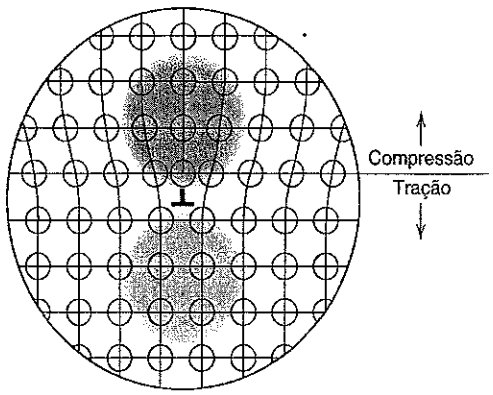


Fig. 7.4 Regiões de compressão (parte superior) e tração (parte inferior) localizadas ao redor de uma discordância aresta. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 85. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

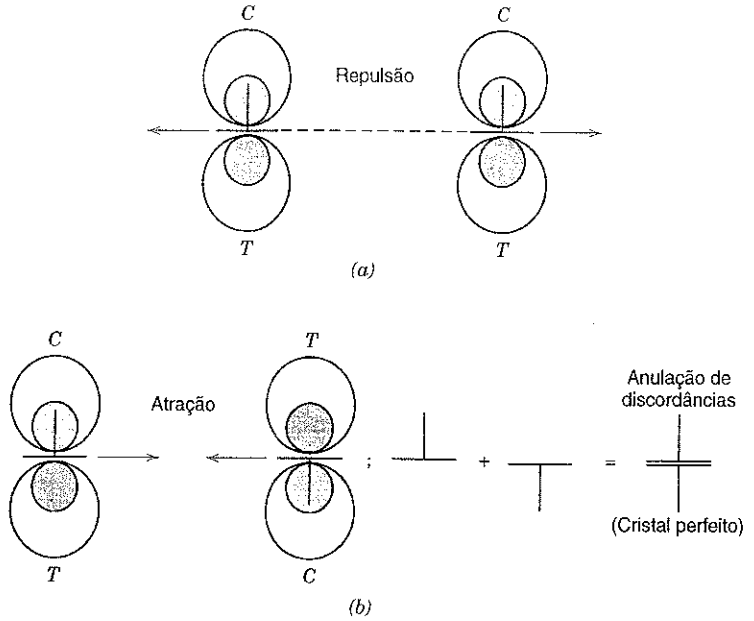


Fig. 7.5 (*a*) Duas discordâncias aresta de mesmo sinal e localizadas sobre o mesmo plano de escorregamento exercem uma força repulsiva uma sobre a outra; *C* e *T* representam as regiões de compressão e tração, respectivamente. (*b*) Discordâncias aresta com sinais opostos e localizadas sobre o mesmo plano de escorregamento exercem uma força atrativa uma sobre a outra. Ao se encontrarem, as discordâncias se anulam mutuamente, deixando uma região de cristal perfeito. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 75. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons.)

Durante a deformação plástica, o número de discordâncias aumenta drasticamente. Sabemos que a densidade de discordâncias em um metal que foi altamente deformado pode ser tão elevada quanto 10^{10} mm^{-2}. Fontes importantes dessas novas discordâncias são discordâncias existentes, que se multiplicam; além disso, contornos de grãos, bem como defeitos internos e irregularidades da superfície, tais como riscos e entalhes, que atuam como concentrações de tensão, podem servir como sítios de formação de discordâncias durante a deformação.

7.4 Sistemas de Escorregamento

As discordâncias não se movem com o mesmo grau de facilidade sobre todos os planos cristalográficos de átomos e em todas as direções cristalográficas. Ordinariamente, existe um plano preferencial, e neste plano existem direções específicas ao longo das quais ocorre o movimento das discordâncias. Esse plano é chamado de *plano de escorregamento*; e analogamente, a direção do movimento é chamada de *direção de escorregamento*. Essa combinação do plano de escorregamento e da direção de escorregamento é conhecida por **sistema de escorregamento**. O sistema de escorregamento depende da estrutura cristalina do metal e é tal que a distorção atômica que acompanha o movimento de uma discordância é mínima. Para uma estrutura cristalina específica, o plano de escorregamento é aquele plano que possui empacotamento atômico mais denso, isto é, que possui a maior densidade planar. A direção de escorregamento corresponde à direção, neste plano, que se encontra mais densamente compactada com átomos, isto é, aquela que possui a maior densidade linear. As densidades atômicas planar e linear foram discutidas na Seção 3.10.

Considere, por exemplo, a estrutura cristalina CFC, para a qual uma célula unitária está mostrada na Fig. 7.6*a*. Existe um conjunto de planos, a família {111}, onde todos os planos estão densamente compactados. Um plano do tipo (111) está indicado na célula unitária; na Fig. 7.6*b*, esse plano está posicionado no interior do plano da página, onde os átomos são agora representados como se estivessem tocando seus vizinhos mais próximos.

O escorregamento ocorre ao longo de direções do tipo ⟨110⟩ no interior dos planos {111}, como está indicado pelas setas na Fig. 7.6. Portanto, {111} ⟨110⟩ representa a combinação de plano e direção de escorregamento, ou o sistema de escorregamento para a estrutura CFC. A Fig. 7.6*b* demonstra que um dado plano de escorregamento pode conter mais de uma única direção de escorregamento. Assim, podem existir vários sistemas de escorregamento para uma estrutura cristalina particular; o número de sistemas de escorregamento independentes representa as diferentes combinações possíveis de planos e direções de escorregamento. Por exemplo, para a estrutura cúbica de faces centradas, existem 12 sistemas de escorregamento: quatro planos {111} diferentes e, dentro de cada plano, três direções ⟨110⟩ independentes.

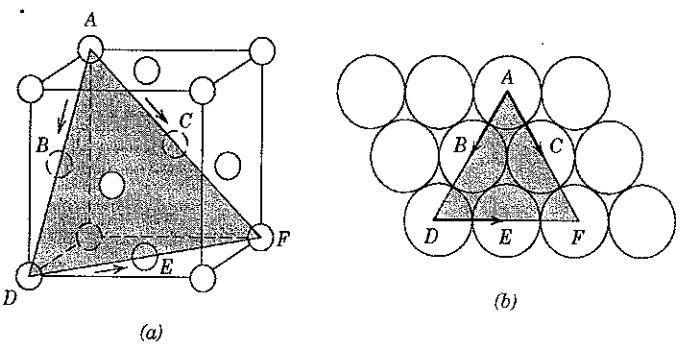


Fig. 7.6 (*a*) Um sistema de escorregamento {111}⟨110⟩ mostrado no interior de uma célula unitária CFC. (*b*) O plano (111) mostrado em (*a*) e três direções de escorregamento ⟨110⟩ (conforme indicado pelas setas) no interior daquele plano compreendem possíveis sistemas de escorregamento.

Tabela 7.1 Sistemas de Escorregamento para Metais Cúbicos de Faces Centradas, Cúbicos de Corpo Centrado e Hexagonais Compactos

Metais	*Plano de Escorregamento*	*Direção de Escorregamento*	*Número de Sistemas de Escorregamento*
	Cúbico de Faces Centradas		
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle 1\bar{1}0\rangle$	12
	Cúbico de Corpo Centrado		
Fe α, W, Mo	{110}	$\langle\bar{1}11\rangle$	12
Fe α, W	{211}	$\langle\bar{1}11\rangle$	12
Fe α, K	{321}	$\langle\bar{1}11\rangle$	24
	Hexagonal Compacto		
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	3
Ti, Mg, Zr	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	3
Ti, Mg	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	6

Os sistemas de escorregamento possíveis para as estruturas cristalinas CCC e HC estão listados na Tabela 7.1. Para cada uma dessas estruturas, o escorregamento é possível em mais de uma família de planos (por exemplo, {110}, {211}, e {321} para a estrutura CCC). Para metais que possuem essas duas estruturas cristalinas, freqüentemente, alguns sistemas de escorregamento só podem se tornar operativos a temperaturas elevadas.

Metais com estruturas cristalinas CFC e CCC possuem um número relativamente grande de sistemas de escorregamento (pelo menos 12). Esses metais são bastante dúteis, pois uma extensa deformação plástica é normalmente possível ao longo dos vários sistemas. De maneira contrária, metais com estrutura HC, com poucos sistemas de escorregamento ativos, normalmente são bastante frágeis.

7.5 Escorregamento em Monocristais

Uma explicação adicional do fenômeno de escorregamento pode ser simplificada mediante o tratamento do processo em monocristais, efetuando-se em seguida a extrapolação apropriada para materiais policristalinos. Conforme mencionado anteriormente, as discordâncias aresta, espiral e mista se movem em resposta a tensões de cisalhamento aplicadas ao longo de um plano de escorregamento e em uma direção de escorregamento. Como foi observado na Seção 6.2, apesar de uma tensão aplicada poder ser puramente de tração (ou compressão), existem componentes de cisalhamento em todos os alinhamentos, à exceção daqueles paralelo e perpendicular à direção da tensão (Eq. 6.4b). Esses componentes são conhecidos por **tensões de cisalhamento resolvidas**, e suas magnitudes não dependem apenas das tensões aplicadas, mas também da orientação tanto do plano de escorregamento como da direção dentro daquele plano. Se ϕ representa o ângulo entre a normal ao plano de escorregamento e a direção da tensão aplicada e se λ representa o ângulo entre as direções de escorregamento e da tensão, como está indicado na Fig. 7.7, então pode-se mostrar que para a tensão de cisalhamento resolvida τ_R é dada por

$$\tau_R = \sigma \cos\phi \cos\lambda \tag{7.1}$$

onde σ representa a tensão aplicada. Em geral, $\phi + \lambda \neq 90°$, uma vez que não existe a necessidade de o eixo de tração, a normal ao plano de escorregamento e a direção do escorregamento se encontrem sobre o mesmo plano.

Um monocristal metálico possui uma quantidade de sistemas de escorregamento diferentes capazes de operar. A tensão de cisalhamento resolvida difere normalmente para cada um, pois a orientação de cada em relação ao eixo de tensão (ângulos ϕ e λ) também é diferente. Contudo, um sistema de escorregamento está, em geral, orientado da maneira mais favorável, isto é, possui a maior tensão de cisalhamento resolvida, τ_R(máx):

$$\tau_R(\text{máx}) = \sigma(\cos\phi \cos\lambda)_{\text{máx}} \tag{7.2}$$

Em resposta à aplicação de uma tensão de tração ou de compressão, o escorregamento em um monocristal tem seu início no sistema de escorregamento mais favoravelmente orientado quando a tensão de cisalhamento resolvida atinge um dado valor crítico, conhecido por **tensão de cisalhamento resolvida crítica**, τ_{crc}; ela representa a tensão de cisalhamento mínima exigida para iniciar o escorregamento e é uma propriedade do material que

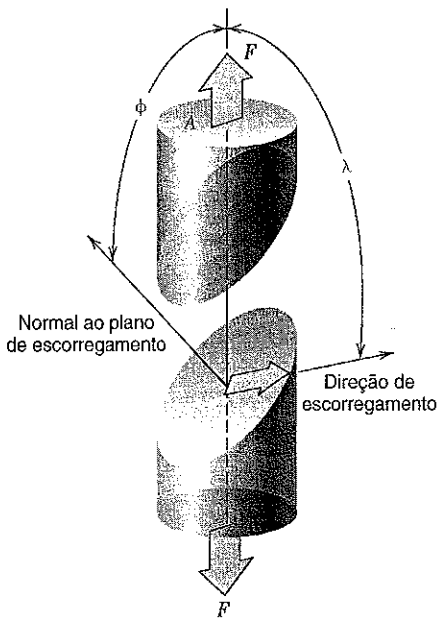


Fig. 7.7 Relações geométricas entre o eixo de tração, plano de escorregamento e direção de escorregamento usadas para calcular a tensão de cisalhamento resolvida para um monocristal.

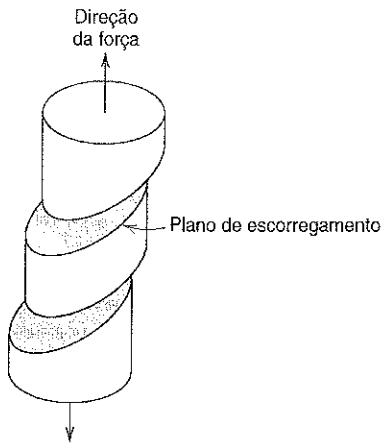


Fig. 7.8 Escorregamento macroscópico em um monocristal.

determina quando o escoamento ocorre. O monocristal se deforma plasticamente ou escoa quando $\tau_R(\text{máx}) = \tau_{\text{tcrc}}$, e a magnitude da tensão aplicada exigida para dar início ao escoamento (isto é, a tensão limite de escoamento σ_e) é dada por

$$\sigma_e = \frac{\tau_{\text{tcrc}}}{(\cos\phi\cos\lambda)_{\text{máx}}} \tag{7.3}$$

A tensão mínima necessária para introduzir o fenômeno do escoamento ocorre quando um monocristal está orientado tal que $\phi = \lambda = 45°$; sob essas condições,

$$\sigma_e = 2\tau_{\text{tcrc}} \tag{7.4}$$

Para uma amostra de um monocristal que é tensionada sob tração, a deformação será conforme está mostrado na Fig. 7.8, onde o escorregamento ocorre ao longo de um número de planos e direções equivalentes e mais favoravelmente orientados em várias posições ao longo do comprimento da amostra. Essa deformação por escorregamento se forma como pequenos degraus sobre a superfície do monocristal, que são paralelos uns aos outros e circulam ao redor da circunferência da amostra, conforme indicado na Fig. 7.8. Cada degrau resulta do movimento de um grande número de discordâncias ao longo do mesmo plano de escorregamento. Sobre a superfície de uma amostra de um monocristal polido, esses degraus aparecem como linhas, chamadas de linhas de escorregamento. Um monocristal de zinco que foi submetido a deformação plástica até um grau em que essas marcas de escorregamento são observáveis está mostrado na Fig. 7.9.

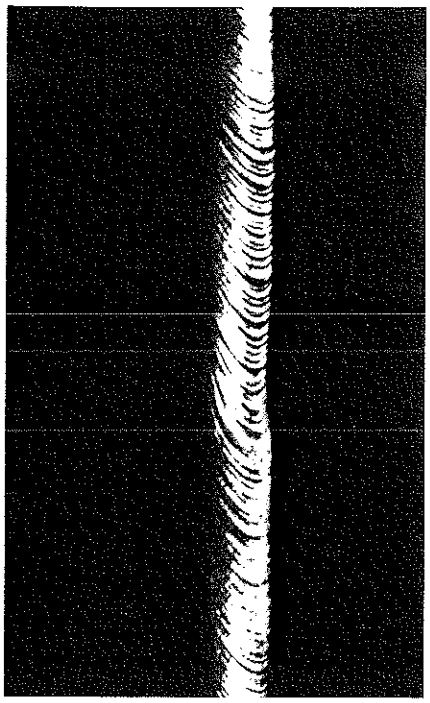


Fig. 7.9 Escorregamento em um monocristal de zinco. (De C. F. Elam, *The Distortion of Metal Crystals*, Oxford University Press, London, 1935.)

Com a extensão continuada de um monocristal, tanto o número de linhas de escorregamento quanto a largura do degrau de escorregamento irão aumentar. Para metais com estruturas CFC e CCC, o escorregamento pode finalmente começar ao longo de um segundo sistema de escorregamento, aquele que é o próximo com orientação mais favorável em relação ao eixo de tração. Além disso, para cristais com estrutura HC que possuem poucos sistemas de escorregamento, se, para o sistema de escorregamento mais favorável, o eixo de tensão é ou perpendicular à direção do escorregamento ($\lambda = 90°$) ou paralelo ao plano de escorregamento ($\phi = 90°$), a tensão de cisalhamento resolvida crítica será de zero. No caso dessas orientações extremas, normalmente o cristal irá fraturar em vez de se deformar plasticamente.

Problema-Exemplo 7.1

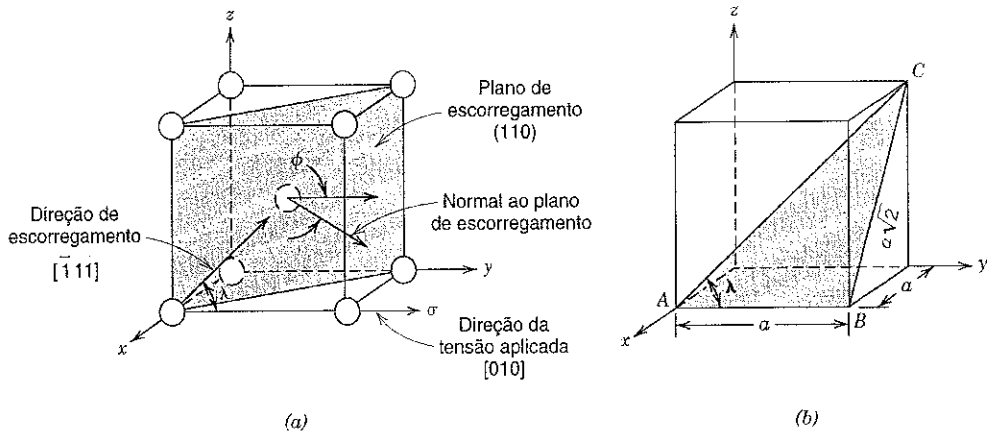
Considere um monocristal de ferro com estrutura CCC orientado de tal modo que uma tensão de tração seja aplicada ao longo de uma direção [010]. **(a)** Calcule a tensão de cisalhamento resolvida ao longo de um plano (110) e em uma direção $[\bar{1}11]$ quando é aplicada uma tensão de tração de 52 MPa (7500 psi). **(b)** Se o escorregamento ocorre em um plano (110) e em uma direção $[\bar{1}11]$ e a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 30 MPa (4350 psi), calcule a magnitude da tensão de tração que deve ser aplicada para dar início ao escoamento.

Solução

(a) Uma célula unitária CCC, juntamente com a direção e o plano de escorregamento, bem como a direção da tensão aplicada, estão mostrados no diagrama (*a*), abaixo. Como está indicado, ϕ, o ângulo entre a normal ao plano (110) e a direção [010], é de 45°. A partir do triângulo *ABC* no diagrama (*b*), λ, o ângulo entre as direções $[\bar{1}11]$ e [010] equivale a $\text{tg}^{-1}(a\sqrt{2}/a) = 54{,}7°$, onde a representa o comprimento da célula unitária. Dessa forma, de acordo com a Eq. 7.1,

$$\tau_R = \sigma\cos\phi\cos\lambda = (52\text{ MPa})(\cos 45°)(\cos 54{,}7°)$$

$$= 21{,}3\text{ MPa (3060 psi)}$$



(b) O limite de escoamento σ_e pode ser calculado a partir da Eq. 7.3; ϕ e λ serão os mesmos utilizados para a parte a, e

$$\sigma_e = \frac{30 \text{ MPa}}{(\cos 45°)(\cos 54{,}7°)} = 73{,}4 \text{ MPa (10.600 psi)}$$

7.6 Deformação Plástica de Materiais Policristalinos

A deformação e o escorregamento em materiais policristalinos são um tanto mais complexos. Devido às orientações cristalográficas aleatórias do grande número de grãos, a direção do escorregamento varia de um grão para outro. Para cada grão, o movimento da discordância ocorre ao longo do sistema de escorregamento que possui a orientação mais favorável, conforme definido anteriormente. Isto está exemplificado na fotomicrografia de uma amostra de cobre policristalina que foi submetida a deformação plástica (Fig. 7.10). Antes da deformação, a superfície foi polida. As linhas de escorregamento são visíveis, e, ao que tudo indica, dois sistemas de escorregamento operaram para a maioria dos grãos, conforme evidenciado por dois conjuntos de linhas paralelas, mas que ainda assim se interceptam. Além do mais, a variação na orientação do grão é indicada pela diferença no alinhamento das linhas de escorregamento para os vários grãos.

A deformação plástica generalizada de uma amostra policristalina corresponde à distorção comparável de grãos individuais devido ao escorregamento. Durante a deformação, a integridade mecânica e a coesão são mantidas ao longo dos contornos dos grãos; isto é, os contornos dos grãos geralmente não se separam ou se abrem. Como conseqüência, cada grão individual está restrito, em determinado grau, à forma que ele pode assumir devido aos seus grãos vizinhos. A maneira segundo a qual os grãos se distorcem como resultado de uma deformação plástica generalizada está indicada na Fig. 7.11. Antes da deformação, os grãos são equiaxiais, ou seja, possuem aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções. Para esse tipo específico de deformação, os grãos se tornam alongados ao longo da direção na qual a amostra foi estendida.

Metais policristalinos são mais resistentes do que seus equivalentes monocristalinos, o que significa que maiores tensões são exigidas para dar início ao escorregamento e ao conseqüente escoamento. Isto ocorre, em grande parte, também como um resultado de restrições geométricas que são impostas sobre os grãos durante a deformação. Embora um único grão possa estar

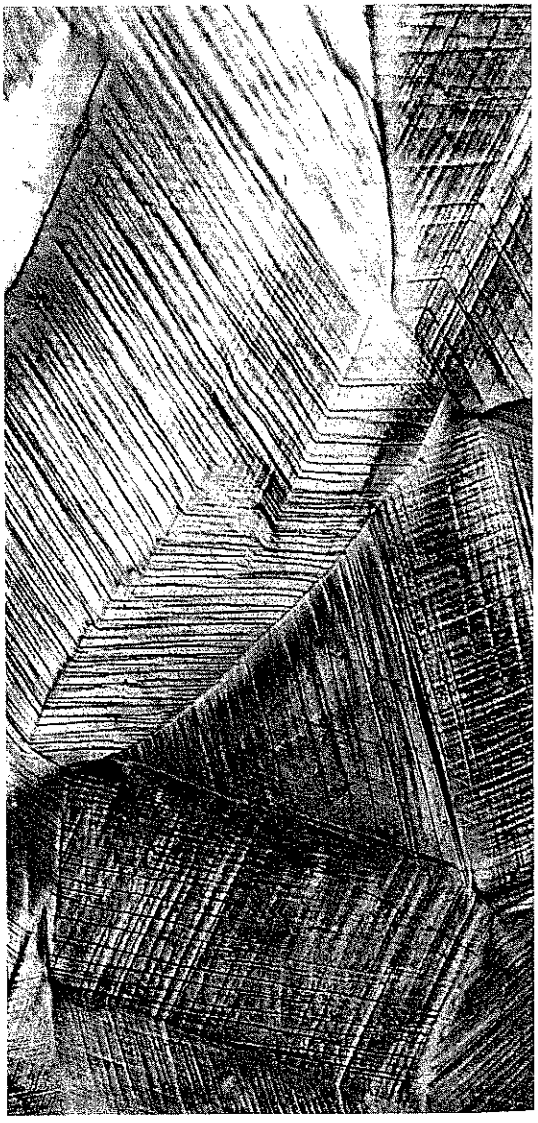


Fig. 7.10 Linhas de escorregamento sobre a superfície de uma amostra policristalina de cobre que foi polida e subseqüentemente deformada. 173×. (Esta fotomicrografia é uma cortesia de C. Brady, National Bureau of Standards.)

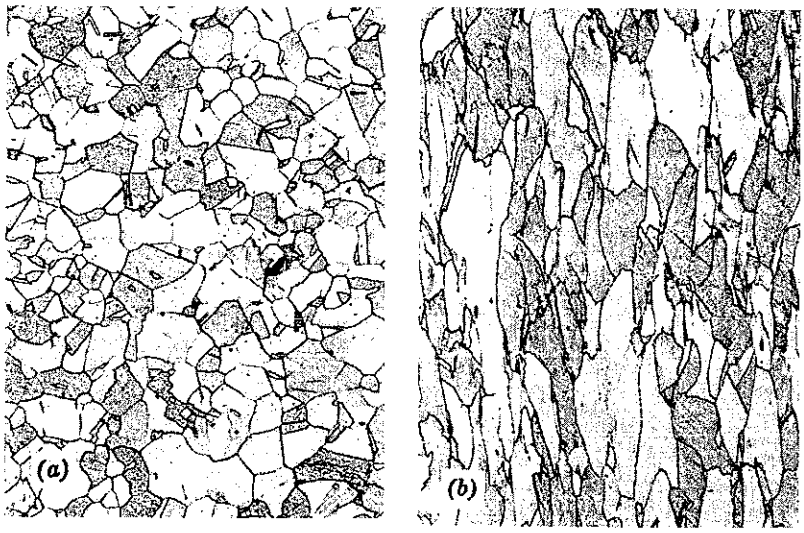


Fig. 7.11 Alteração da estrutura do grão de um metal policristalino como resultado de uma deformação plástica. (*a*) Antes da deformação, os grãos são equiaxiais. (*b*) A deformação produziu grãos alongados. 170 ×. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 140. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

orientado favoravelmente em relação à tensão aplicada para o escorregamento, ele não pode se deformar até que seus grãos adjacentes, e orientados de maneira menos favorável, também sejam capazes de sofrer escorregamento; isso exige um nível mais elevado de tensão aplicada.

7.7 Deformação por Maclagem

Adicionalmente ao escorregamento, a deformação plástica em alguns materiais metálicos pode ocorrer pela formação de maclas de deformação, ou *maclagem*. O conceito de uma macla foi introduzido na Seção 4.5; isto é, uma força de cisalhamento pode produzir deslocamentos atômicos de tal modo que em um dos lados de um plano (o contorno de macla) os átomos estejam localizados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado. A maneira na qual isso é conseguido está demonstrada na Fig. 7.12. Nela, os círculos abertos representam átomos que não se moveram, enquanto os círculos tracejados e os círculos cheios representam as posições original e final, respectivamente, dos átomos no interior da região maclada. Como se pode observar nessa figura, a magnitude do deslocamento dentro da região da macla (indicada pelas setas) é proporcional à distância a partir do plano da macla. Além disso, a maclagem ocorre num plano cristalográfico definido e em uma direção específica que depende da estrutura do cristal. Por exemplo, para metais com estrutura cristalina CCC, o plano e a direção da macla são (112) e [111], respectivamente.

Na Fig. 7.13, as deformações por escorregamento e maclagem são comparadas para um monocristal que é submetido a uma tensão de cisalhamento τ. As bordas de escorregamento estão mostradas na Fig. 7.13*a*, cujas formações foram descritas na Seção 7.5. Para a maclagem, a deformação devida ao cisalhamento é homogênea (Fig. 7.13*b*). Esses dois processos diferem entre si em vários aspectos. Em primeiro lugar, para o escorregamento, a orientação cristalográfica acima e abaixo do plano de es-

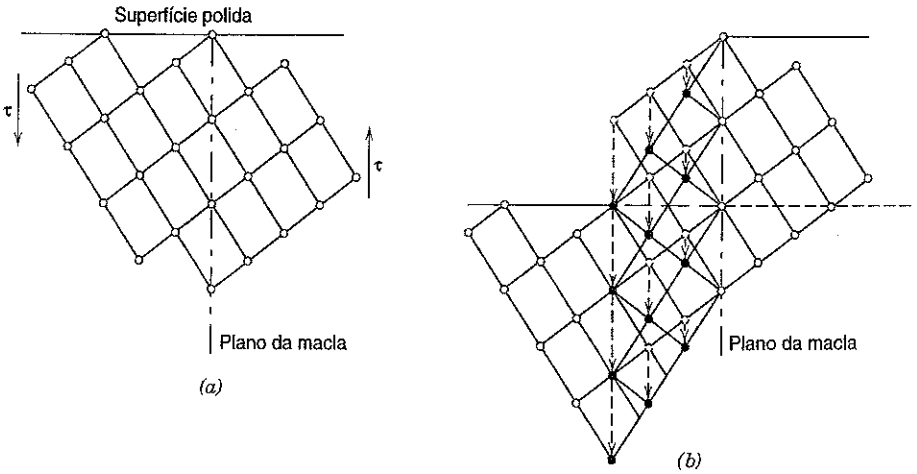


Fig. 7.12 Diagrama esquemático mostrando como a maclagem resulta da aplicação de uma tensão de cisalhamento τ. Em (*b*), os círculos abertos representam átomos que não mudaram de posição; os círculos tracejados e cheios representam as posições original e final dos átomos, respectivamente. (De G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd Edition. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company, New York. Reproduzido sob permissão de McGraw-Hill Book Company.)

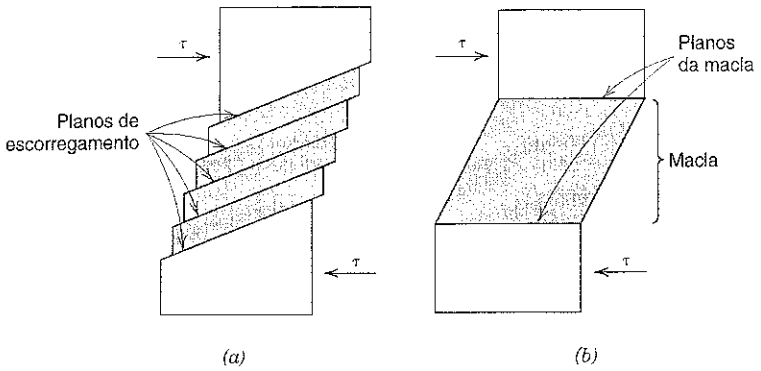


Fig. 7.13 Para um monocristal submetido a uma tensão de cisalhamento τ, (*a*) deformação por escorregamento; (*b*) deformação por maclagem.

corregamento é a mesma, tanto antes como depois da deformação; por outro lado, para a maclagem, existirá uma reorientação através do plano da macla. Adicionalmente, o escorregamento ocorre em múltiplos distintos do espaçamento atômico, enquanto o deslocamento atômico para a maclagem é menor do que a separação interatômica.

Maclas de deformação ocorrem em metais que possuem estruturas cristalinas CCC e HC a baixas temperaturas e a taxas elevadas de carregamento (cargas de impacto), condições segundo as quais o processo de escorregamento está restrito; isto é, existem poucos sistemas de escorregamento que podem ser operacionalizados. A quantidade de deformação plástica volumétrica devida a maclagem é normalmente pequena em comparação àquela que resulta do escorregamento. Contudo, a importância real da maclagem reside nas reorientações cristalográficas que a acompanham; a maclagem pode colocar novos sistemas de escorregamento em orientações que são favoráveis em relação ao eixo de tensão, de tal modo que o processo de escorregamento pode então ocorrer.

MECANISMOS DO AUMENTO DE RESISTÊNCIA EM METAIS

Os engenheiros metalúrgicos e de materiais são freqüentemente requisitados para projetar ligas que possuam altas resistências, mas que ainda assim possuam alguma ductilidade e tenacidade; normalmente a ductilidade é sacrificada quando uma liga tem sua resistência aumentada. Várias técnicas de endurecimento estão à disposição de um engenheiro, e com freqüência a seleção de ligas depende da capacidade de um material de ser adaptado às características mecânicas exigidas para uma aplicação específica.

Importante para a compreensão dos mecanismos de aumento de resistência é a relação entre o movimento das discordâncias e o comportamento mecânico dos metais. Uma vez que a deformação plástica macroscópica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias, *a habilidade de um metal para se deformar plasticamente depende da habilidade das discordâncias para se moverem.* Uma vez que a dureza e a resistência (tanto no que se refere ao limite de escoamento quanto ao limite de resistência à tração) estão relacionadas com a facilidade com que a deformação plástica pode ser induzida mediante a redução da mobilidade das discordâncias, a resistência mecânica pode ser melhorada; isto é, maiores forças mecânicas serão necessárias para dar início à deformação plástica. Em contraste, quanto menos restringido estiver o movimento das discordâncias, maior será a facilidade com a qual um metal poderá se deformar e mais macio e mais fraco ele se tornará. Virtualmente, todas as técnicas de aumento de resistência dependem do seguinte princípio simples: *restringir ou impedir o movimento de discordâncias confere maior dureza e mais resistência a um material.*

A discussão atual está restrita aos mecanismos de aumento de resistência para metais monofásicos, mediante redução no tamanho do grão, formação de ligas por solução sólida e encruamento. A deformação e o aumento da resistência para ligas que contêm múltiplas fases são processos mais complicados, que envolvem conceitos que ainda estão por serem discutidos.

7.8 Aumento de Resistência pela Redução no Tamanho do Grão

O tamanho dos grãos, ou diâmetro médio do grão, em um metal policristalino influencia as suas propriedades mecânicas. Grãos adjacentes possuem normalmente orientações cristalográficas diferentes e, obviamente, um contorno de grão comum, conforme está indicado na Fig. 7.14. Durante a deformação plástica, o escorregamento ou movimento de discordâncias deve ter lugar através desse contorno comum, digamos, do grão A para o grão B na Fig. 7.14. O contorno do grão atua como uma barreira ao movimento das discordâncias por duas razões:

1. Uma vez que os dois grãos possuem orientações diferentes, uma discordância que passa para dentro do grão B terá que alterar a sua direção de movimento; isso se torna mais difícil à medida que a diferença na orientação cristalográfica aumenta.
2. A desordenação atômica no interior de uma região de contorno de grão irá resultar em uma descontinuidade de planos de escorregamento de um grão para dentro do outro.

Deve-se mencionar que, para contornos de grão de alto ângulo, pode não ser o caso de as discordâncias atravessarem os contornos dos grãos durante a deformação. Em vez disso, uma concentração de tensão à frente do plano de escorregamento em um grão pode ativar fontes de novas discordâncias em um grão adjacente.

Um material com granulação fina (um que possui grãos pequenos) é mais duro e mais resistente do que um material que possui granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui uma maior área total de contornos de grãos para dificultar o movi-

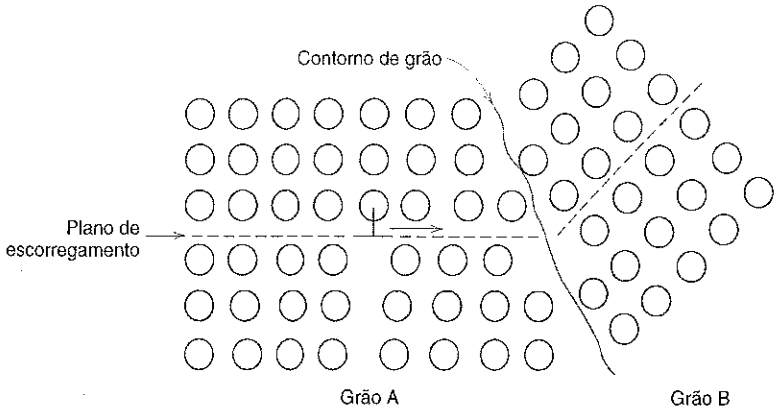


Fig. 7.14 O movimento de uma discordância à medida que ela encontra um contorno de grão, ilustrando como o contorno atua como uma barreira à continuação do escorregamento. Os planos de escorregamento são descontínuos e mudam de posição ao atravessarem o contorno. (De *A Textbook of Materials Technology*, de Lawrence H. Van Vlack; Copyright 1973 por Addison-Wesley Publishing Company. Reimpresso sob permissão.)

mento das discordâncias. Para muitos materiais, o limite de escoamento σ_e varia de acordo com o tamanho do grão conforme a seguinte relação

$$\sigma_e = \sigma_0 + k_e d^{-1/2} \tag{7.5}$$

Nessa expressão, conhecida por *Equação de Hall-Petch*, d representa o diâmetro médio do grão, enquanto σ_0 e k_e são constantes para cada material específico. Deve-se observar que a Eq. 7.5 não é válida para materiais policristalinos que possuem tanto grãos muito grandes (isto é, grosseiros) quanto grãos extremamente finos. A Fig. 7.15 demonstra a dependência do limite de escoamento em relação ao tamanho do grão para uma liga de latão. O tamanho do grão pode ser regulado mediante o ajuste da taxa de solidificação a partir da fase líquida e também por deformação plástica seguida por um tratamento térmico apropriado, conforme discutido na Seção 7.13.

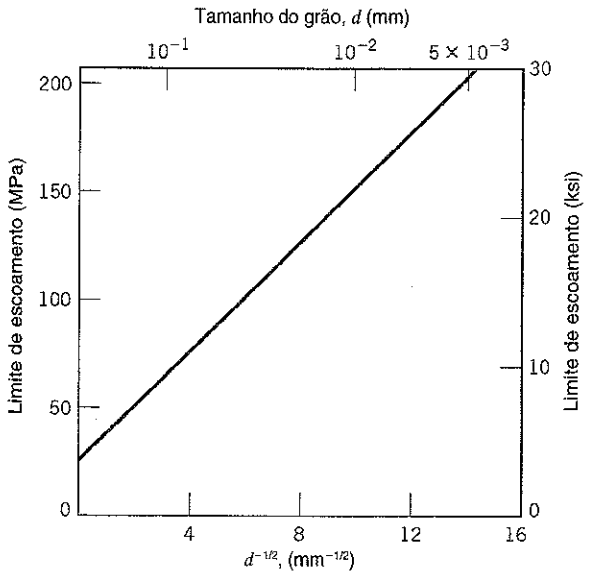


Fig. 7.15 A influência do tamanho do grão sobre o limite de escoamento de uma liga de latão com composição 70 Cu-30 Zn. Observe que o diâmetro do grão aumenta da direita para a esquerda e não é linear. (Adaptado de H. Suzuki, "The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals," Vol. II, *National Physical Laboratory Symposium No. 15*, 1963, p. 524.)

Também deve-se mencionar que a redução no tamanho do grão aumenta não somente a resistência, mas também a tenacidade de muitas ligas.

Contornos de grão de baixo ângulo (Seção 4.5) não são eficazes na interferência com o processo de escorregamento devido ao leve desalinhamento cristalográfico através do contorno. Por outro lado, contornos de macla (Seção 4.5) irão bloquear de maneira eficaz o escorregamento e aumentar a resistência do material. Contornos entre duas fases diferentes também são impedimentos aos movimentos das discordâncias. Isso é importante no processo de aumento de resistência para ligas mais complexas. Os tamanhos e as formas das fases constituintes afetam significativamente as propriedades mecânicas de ligas com múltiplas fases. Esses são tópicos que serão discutidos nas Seções 10.7, 10.8 e 17.1.

7.9 Aumento de Resistência por Solução Sólida

Outra técnica utilizada para aumentar a resistência e endurecer metais consiste na formação de ligas com átomos de impurezas que entram quer em solução sólida substitucional, quer em solução sólida intersticial. Nesse sentido, isso é chamado de **aumento de resistência por solução sólida**. Os metais com pureza elevada são quase sempre mais macios e mais fracos do que as ligas compostas pelo mesmo metal de base. O aumento da concentração de impurezas resulta em um conseqüente aumento no limite de resistência à tração e no limite de escoamento, conforme indicado nas Figs. 7.16*a* e 7.16*b* para o níquel no cobre. A dependência da ductilidade em função da concentração de níquel está apresentada na Fig. 7.16*c*.

As ligas são mais resistentes do que os metais puros, pois os átomos de impurezas que entram em solução sólida impõem geralmente deformações da rede cristalina sobre os átomos hospedeiros vizinhos. Interações do campo de deformação da rede cristalina entre as discordâncias e esses átomos de impureza resultam do processo e, conseqüentemente, o movimento das discordâncias é restringido. Por exemplo, um átomo de impureza que seja menor do que um átomo hospedeiro que ele esteja substituindo exerce deformações de tração sobre a rede cristalina vizinha, conforme ilustrado na Fig. 7.17*a*. De maneira contrária, um átomo substitucional maior impõe deformações compressivas sobre a sua vizinhança (Fig. 7.18*a*). Esses átomos de soluto tendem a se difundir e

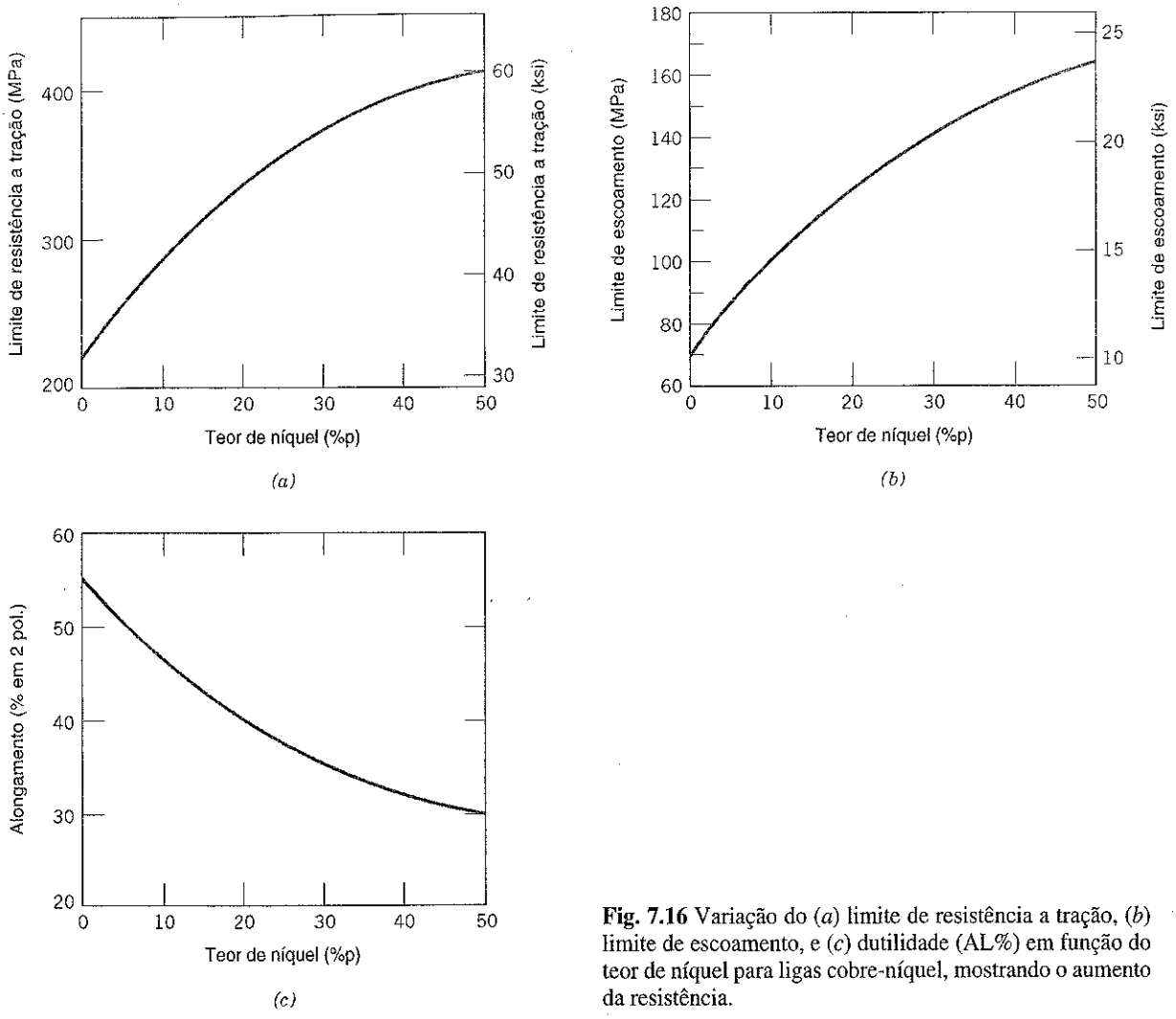


Fig. 7.16 Variação do (*a*) limite de resistência a tração, (*b*) limite de escoamento, e (*c*) dutilidade (AL%) em função do teor de níquel para ligas cobre-níquel, mostrando o aumento da resistência.

se segregar ao redor das discordâncias de maneira tal a reduzir a energia global de deformação, isto é, de modo a cancelar parte da deformação na rede que circunda uma discordância. Para conseguir isso, um átomo de impureza menor é localizado onde a sua deformação de tração venha a anular parte da deformação por compressão devido à discordância. Para a discordância aresta mostrada na Fig. 7.17*b*, essa localização seria adjacente à linha da discordância e acima do plano de escorregamento. Um átomo de impureza maior seria localizado conforme mostrado na Fig. 7.18*b*.

A resistência ao escorregamento é maior quando os átomos de impureza estão presentes, pois a deformação global da rede deve aumentar se uma discordância for separada deles. Adicionalmente, as mesmas interações de deformação da rede (Figs. 7.17*b* e 7.18*b*) irão existir entre os átomos de impureza e as discordâncias que estão em movimento durante a deformação plástica. Dessa forma, a aplicação de uma maior tensão é necessária para primeiro iniciar e depois dar continuidade à deformação plástica para ligas com solução sólida, de maneira diferente do

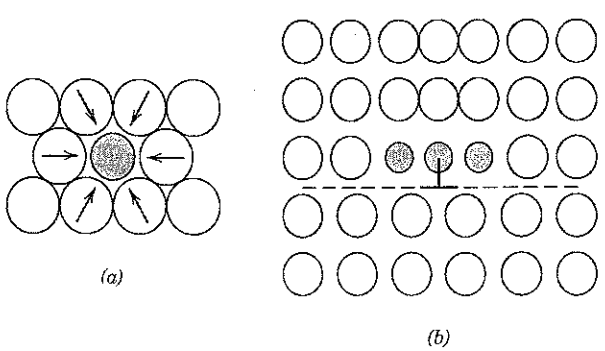


Fig. 7.17 (*a*) Representação das deformações da rede por tração impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional de menor tamanho. (*b*) Possíveis localizações de átomos de impureza menores em relação a uma discordância aresta, de modo que existe um cancelamento parcial das deformações da rede impureza-discordância.

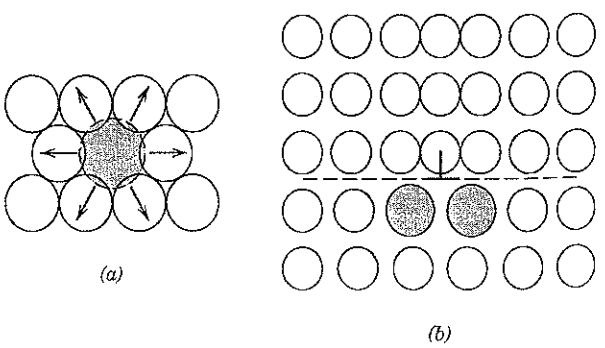


Fig. 7.18 (*a*) Representação das deformações compressivas impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional de maior tamanho. (*b*) Possíveis localizações de átomos de impureza maiores em relação a uma discordância aresta, de modo que existe um cancelamento parcial das deformações da rede impureza-discordância.

que ocorre com os metais puros, o que fica evidenciado pelo aumento da resistência e da dureza.

7.10 Encruamento

O **encruamento** é o fenômeno pelo qual um metal dútil se torna mais duro e mais resistente quando ele é submetido a uma deformação plástica. Algumas vezes esse fenômeno também é chamado de *endurecimento por trabalho*. Pelo fato de a temperatura em que a deformação é efetuada ser "fria" em relação à temperatura absoluta de fusão do metal, também é chamado de **trabalho a frio**. A maioria dos metais encrua à temperatura ambiente.

Algumas vezes é conveniente expressar o grau de deformação plástica como um *percentual de trabalho a frio*, em vez de expressar como uma deformação. O percentual de trabalho a frio (%TF) é definido pela expressão

$$\%\text{TF} = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0}\right) \times 100 \tag{7.6}$$

onde A_0 representa a área original da seção reta que experimenta deformação e A_d representa a área após a deformação.

As Figs. 7.19*a* e 7.19*b* demonstram como o aço, o latão e o cobre aumentam seu limite de escoamento e seu limite de re-

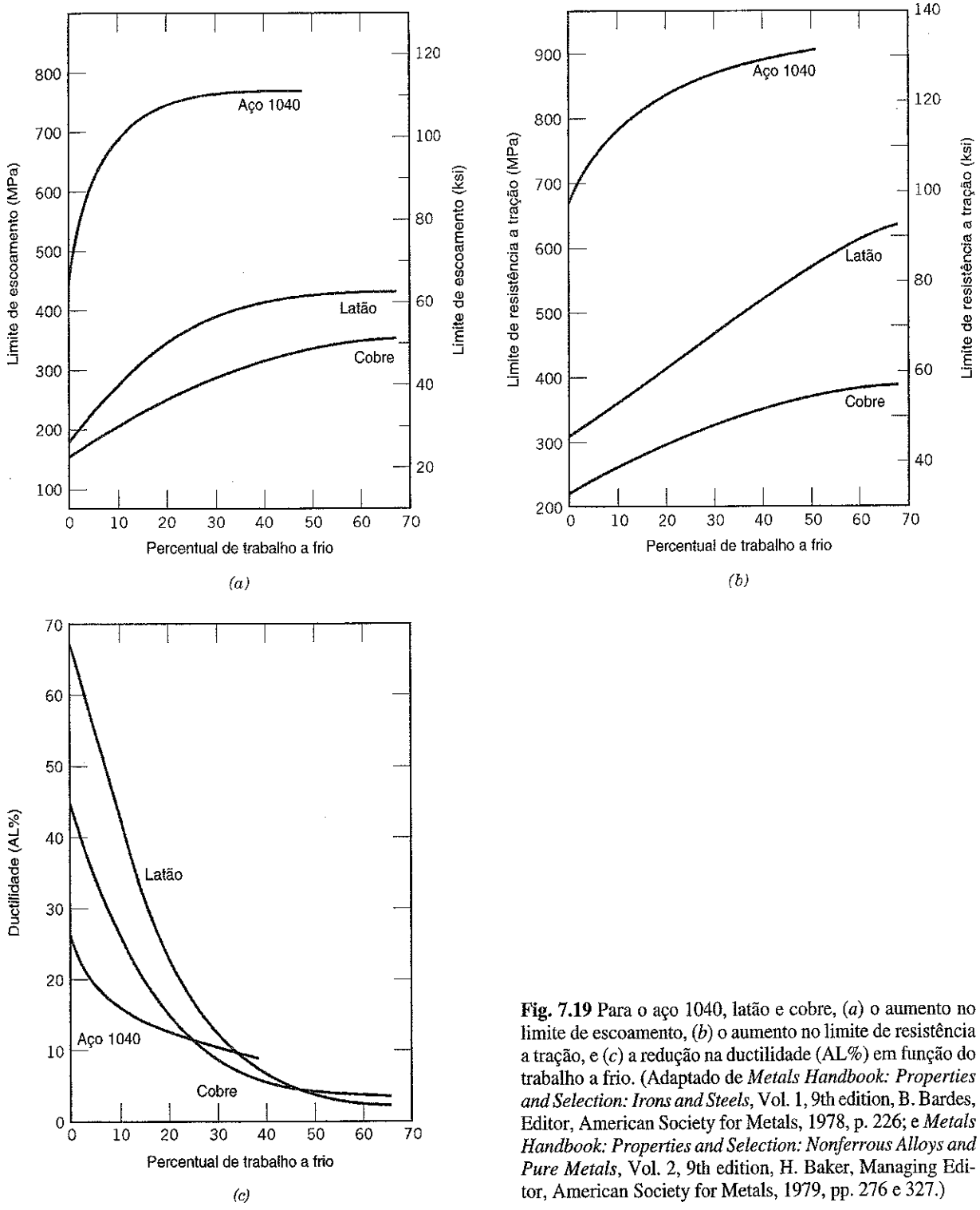


Fig. 7.19 Para o aço 1040, latão e cobre, (*a*) o aumento no limite de escoamento, (*b*) o aumento no limite de resistência a tração, e (*c*) a redução na ductilidade (AL%) em função do trabalho a frio. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 226; e *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, pp. 276 e 327.)

sistência à tração com o aumento do trabalho a frio. O preço a ser pago por esse aumento na dureza e na resistência está na ductilidade do metal. Isso está mostrado na Fig. 7.19*c*, na qual a ductilidade, representada pelo alongamento percentual, experimenta uma redução com o aumento do percentual de trabalho a frio para essas mesmas três ligas. A influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação de um aço está retratado de maneira clara na Fig. 7.20.

O encruamento está demonstrado em um diagrama tensão-deformação apresentado anteriormente (Fig. 6.17). Inicialmente, o metal com limite de escoamento σ_{e0} é submetido a deformação plástica até o ponto *D*. A tensão é liberada, então reaplicada, resultando em um novo limite de escoamento, σ_{ei}. O metal se tornou dessa forma mais resistente durante o processo, pois σ_{ei} é maior do que σ_{e0}.

O fenômeno de encruamento é explicado com base em interações entre campos de deformação de discordâncias, semelhantes àquelas que foram discutidas na Seção 7.3. A densidade de discordâncias em um metal aumenta com a deformação ou com o encruamento, devido à multiplicação das discordâncias ou à formação de novas discordâncias, conforme observado anteriormente. Conseqüentemente, a distância média de separação entre as discordâncias diminui — as discordâncias são posicionadas mais próximas umas das outras. Na média, as interações de deformação discordâncias-discordâncias são repulsivas. O resultado líquido ou global é tal que o movimento de uma discordância é dificultado pela presença de outras discordâncias. À medida que a densidade de discordâncias aumenta, essa resistência ao movimento das discordâncias por outras discordâncias se torna mais pronunciada. Dessa forma, a tensão imposta, necessária para deformar um metal, aumenta com o aumento do trabalho a frio.

Comercialmente, o encruamento é utilizado com freqüência para aprimorar as propriedades mecânicas de metais durante seus procedimentos de fabricação. Os efeitos do encruamento podem ser removidos mediante um tratamento térmico de recozimento, conforme será discutido na Seção 11.2.

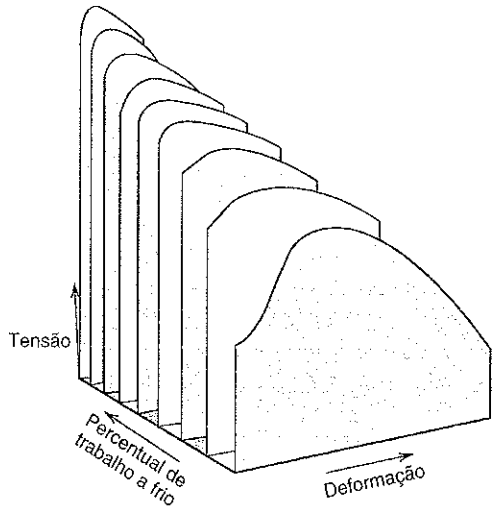


Fig. 7.20 A influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação para um aço com baixo teor de carbono (De *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 221.)

Importante mencionar que na expressão matemática que relaciona a tensão verdadeira à deformação verdadeira, Eq. 6.19, o parâmetro *n* é conhecido por *expoente de encruamento*, o qual representa uma medida da habilidade de um metal em ser submetido ao encruamento. Quanto maior for a sua magnitude, maior será o encruamento para uma dada intensidade de deformação plástica.

Problema-Exemplo 7.2

Calcule o limite de resistência à tração e à ductilidade (AL%) de um bastão cilíndrico de cobre quando ele é trabalhado a frio de tal modo que o seu diâmetro seja reduzido de 15,2 mm para 12,2 mm (0,60 pol. para 0,48 pol.).

Solução

Em primeiro lugar, torna-se necessário determinar o percentual de trabalho a frio que resulta da deformação. Isso é possível através da Eq. 7.6:

$$\%\text{TF} = \frac{\left(\frac{15{,}2\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{12{,}2\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{15{,}2\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100 = 35{,}6\%$$

O limite de resistência a tração é então lido diretamente da curva para o cobre (Fig. 7.19*b*), o que dá 340 MPa (50.000 psi). A partir da Fig. 7.19*c*, a ductilidade a 35,6%TF é de aproximadamente 7%AL.

Em resumo, acabamos de discutir os três mecanismos que podem ser usados para aumentar a resistência e promover o endurecimento de ligas metálicas monofásicas: o aumento de resistência pela redução no tamanho dos grãos, o aumento de resistência por solução sólida, e o encruamento. Obviamente, eles podem ser utilizados em conjunto, combinando qualquer um dos métodos com os outros; por exemplo, uma liga que tenha tido a sua resistência aumentada por solução sólida também pode ser submetida a um processo de encruamento.

RECUPERAÇÃO, RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO

Como foi observado nos parágrafos anteriores deste capítulo, a deformação plástica de uma amostra metálica policristalina a temperaturas que podem ser consideradas baixas em comparação a sua temperatura absoluta de fusão produz alterações microestruturais e mudanças nas propriedades dos materiais, incluindo: (1) uma

alteração na forma do grão (Seção 7.6), (2) endurecimento por deformação plástica a frio (Seção 7.10) e (3) um aumento na densidade das discordâncias (Seção 7.3). Uma fração da energia gasta na deformação é armazenada no metal na forma de uma energia de deformação, que está associada a zonas de tração, compressão e cisalhamento ao redor das discordâncias recém-criadas (Seção 7.3). Ademais, outras propriedades tais como a condutividade elétrica (Seção 19.8) e a resistência a corrosão podem ser modificadas como conseqüência da deformação plástica.

Essas propriedades e estruturas podem reverter novamente aos seus estados anteriores ao trabalho a frio mediante um tratamento térmico apropriado (algumas vezes chamado de tratamento de recozimento). Essa restauração resulta de dois processos diferentes que ocorrem a temperaturas elevadas, quais sejam: **recuperação** e **recristalização**, que podem ser seguidos por um **crescimento de grão**.

7.11 Recuperação

Durante a recuperação, uma parte da energia interna de deformação armazenada é liberada em virtude do movimento das discordâncias (na ausência da aplicação de uma tensão externa), como resultado de uma melhor difusão atômica a temperatura mais elevada. Existe alguma redução no número de discordâncias e são produzidas configurações de discordâncias (semelhantes àquela mostrada na Fig. 4.8) que possuem baixas energias de deformação. Além disso, algumas propriedades físicas como as condutividades elétrica e térmica e afins são recuperadas aos seus estados que existiam antes do processo de trabalho a frio.

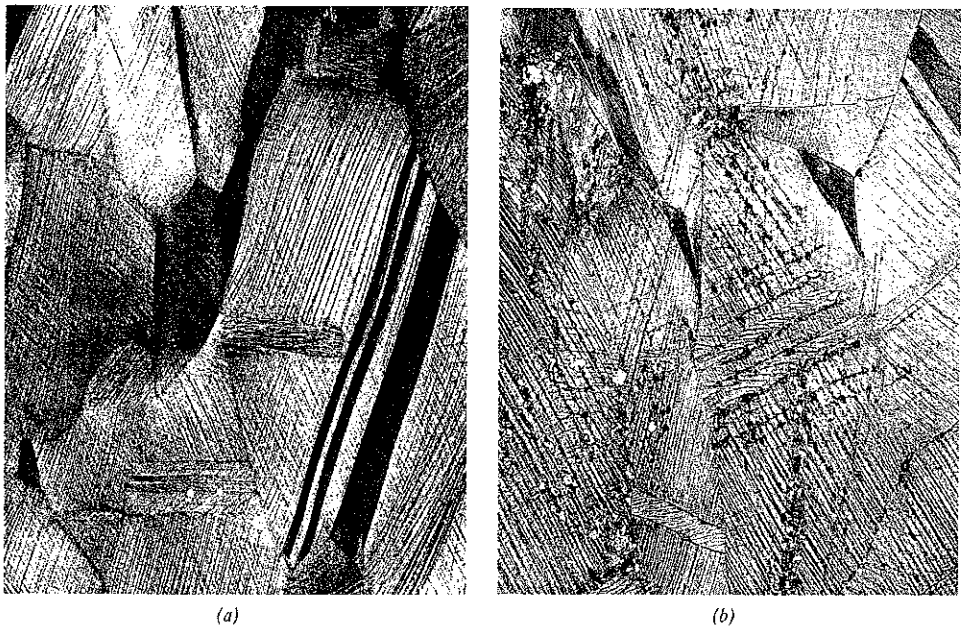
7.12 Recristalização

Mesmo após o processo de recuperação estar completo, os grãos ainda se apresentam em um estado de energia de deformação relativamente elevado. A recristalização é o processo de formação de um novo conjunto de grãos livres de deformação e que são equiaxiais (isto é, possuem dimensões aproximadamente iguais em todas as direções), com baixas densidades de discordâncias, e que são característicos das condições que existem antes do processo de trabalho a frio. A força motriz para produzir essa nova estrutura de grão é a diferença que existe entre as energias internas do material submetido a deformação e do material sem deformação. Os novos grãos se constituem na forma de núcleos muito pequenos e crescem até que substituam completamente o seu material de origem, consistindo em processos que envolvem difusão em pequena escala. Vários estágios do processo de recristalização estão representados nas Fig. 7.21*a* a 7.21*d*. Nessas fotomicrografias, os pequenos grãos "salpicados" são aqueles que foram recristalizados. Dessa forma, a recristalização de metais que foram previamente trabalhados a frio pode ser usada para refinar a estrutura do grão.

Ainda, durante a recristalização, as propriedades mecânicas que foram alteradas como resultado do trabalho a frio são restauradas aos seus valores existentes antes; isto é, o metal se torna mais macio, menos resistente, porém mais dúctil. Alguns tratamentos térmicos são projetados para permitir a ocorrência de recristalização com essas modificações nas características mecânicas (Seção 11.2).

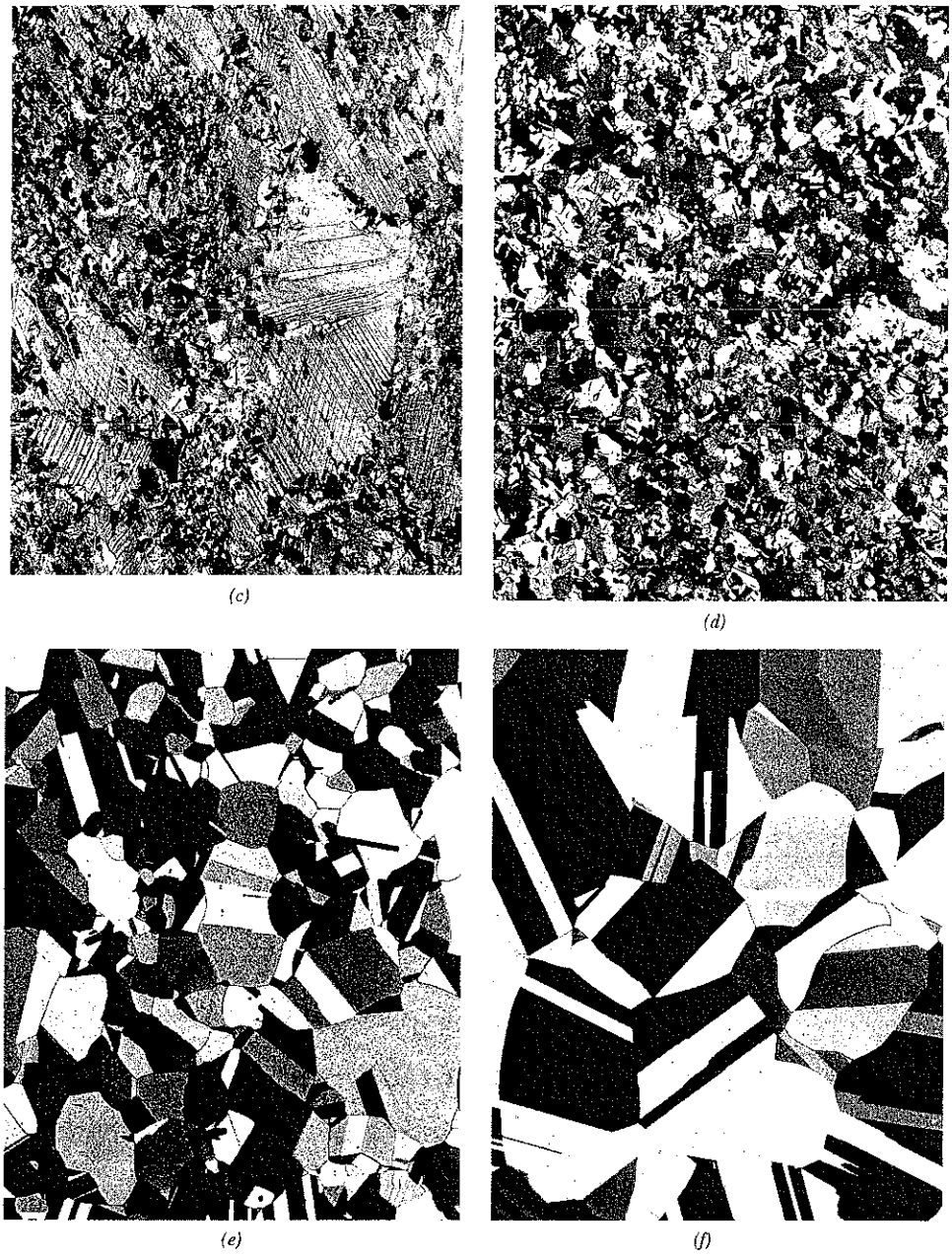
A recristalização é um processo cuja extensão depende tanto do tempo quanto da temperatura. O grau (ou fração) de recristalização aumenta em função do tempo, como pode ser observado nas fotomicrografias mostradas nas Fig. 7.21*a-d*. A dependência explícita da recristalização em relação ao tempo será discutida em maiores detalhes na Seção 10.3.

A influência da temperatura está demonstrada na Fig. 7.22, que mostra um gráfico do limite de resistência à tração e da ductilidade (à temperatura ambiente) de uma liga de latão em função da temperatura, para um tempo de duração do tratamento térmico constante de 1 h. As estruturas dos grãos encontradas nos



(*a*) (*b*)

Fig. 7.21 Fotomicrografias mostrando vários estágios da recristalização e do crescimento de grãos de latão. (*a*) Estrutura de grãos submetidos ao trabalho a frio (33%TF). (*b*) Estágio inicial de recristalização após aquecimento por 3 s a 580°C (1075°F). Os grãos muito pequenos são aqueles que foram recristalizados. (*c*) Substituição parcial de grãos trabalhados a frio por grãos recristalizados (4 s a 580°C). (*d*) Recristalização completa (8 s a 580°C). (*e*) Crescimento de grão após 15 min a 580°C. (*f*) Crescimento de grão após 10 min a 700°C (1290°F). Todas as fotomicrografias estão com ampliação de 75×. (As fotomicrografias são cortesia de J. E. Burke, General Electric Company.)



(c) (d) (e) (f)

Fig. 7.21 *(Continuação)*

vários estágios do processo também estão apresentadas esquematicamente.

O comportamento da recristalização de uma liga metálica específica é algumas vezes especificado em termos de uma **temperatura de recristalização**, que é a temperatura na qual a recristalização atinge o seu término em exatamente 1 h. Dessa forma, a temperatura de recristalização para a liga de latão mostrada na Fig. 7.22 é de aproximadamente 450°C (850°F). Tipicamente, ela se encontra entre um terço e metade da temperatura absoluta de fusão de um metal ou liga e depende de diversos fatores, incluindo a quantidade de trabalho a frio a que o material fora submetido anteriormente e à pureza da liga. Aumentando a porcentagem de trabalho a frio, melhora-se a taxa de recristalização, com o resultado de que a temperatura de recristalização é diminuída e se aproxima de um valor constante ou valor limite em deformações mais elevadas; esse efeito está mostrado na Fig. 7.23. É essa temperatura de recristalização mínima, ou limite, que é normalmente especificada na literatura. Existe um nível crítico de deformação plástica a frio abaixo do qual a recristalização não pode ser induzida, conforme mostrado na figura; normalmente este se encontra entre 2 e 20% de trabalho a frio.

A recristalização ocorre mais rapidamente em metais puros do que em ligas. Assim, a formação de ligas aumenta a temperatura de recristalização, algumas vezes de maneira bastante substancial. No caso de metais puros, a temperatura de recristalização é de normalmente $0{,}3T_f$, onde T_f é a temperatura absoluta de fusão. No caso de algumas ligas comerciais, ela pode ser tão elevada quanto $0{,}7T_f$. As temperaturas de recristalização e de fusão para uma variedade de metais e ligas estão listadas na Tabela 7.2.

As operações de deformação plástica são com freqüência realizadas a temperaturas acima da temperatura de recristalização, em um processo conhecido por *trabalho a quente*, que será descrito na Seção 12.2. O material permanece relativamente macio e dútil durante a deformação, pois ele não sofre encruamento; portanto, são possíveis grandes deformações.

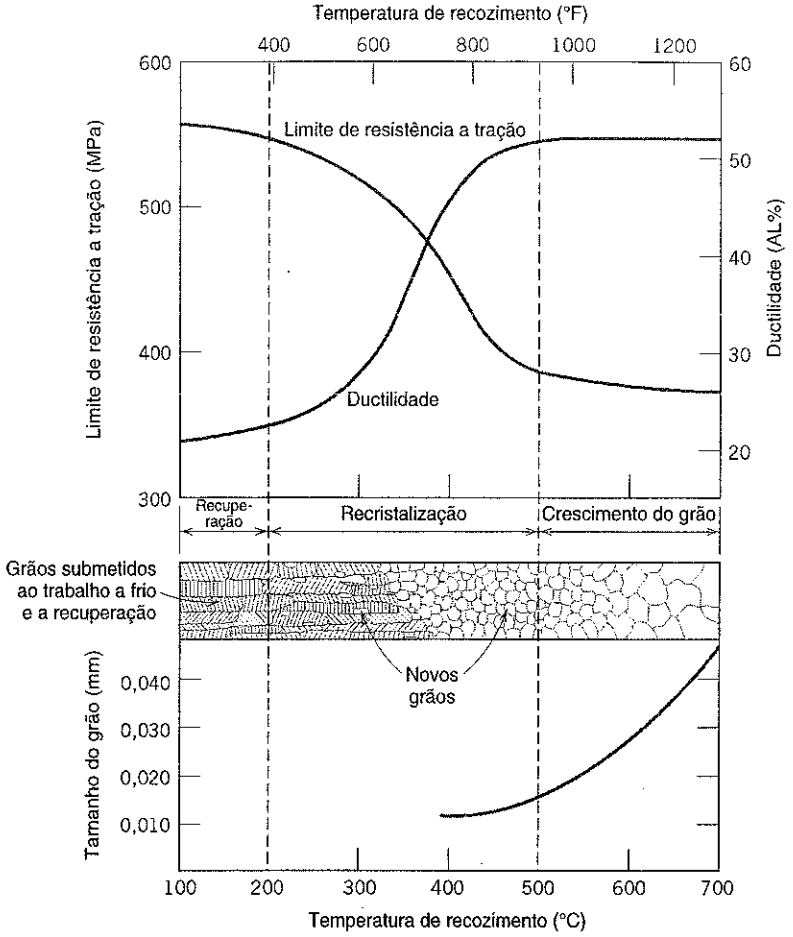


Fig. 7.22 A influência da temperatura de recozimento sobre o limite de resistência a tração e a ductilidade de uma liga de latão. O tamanho de grão está indicado em função da temperatura de recozimento. As estruturas dos grãos durante os estágios de recuperação, recristalização e crescimento de grão estão mostradas esquematicamente. (Adaptado de G. Sachs e K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy, Applied Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, American Society for Metals, 1940, p. 139.)

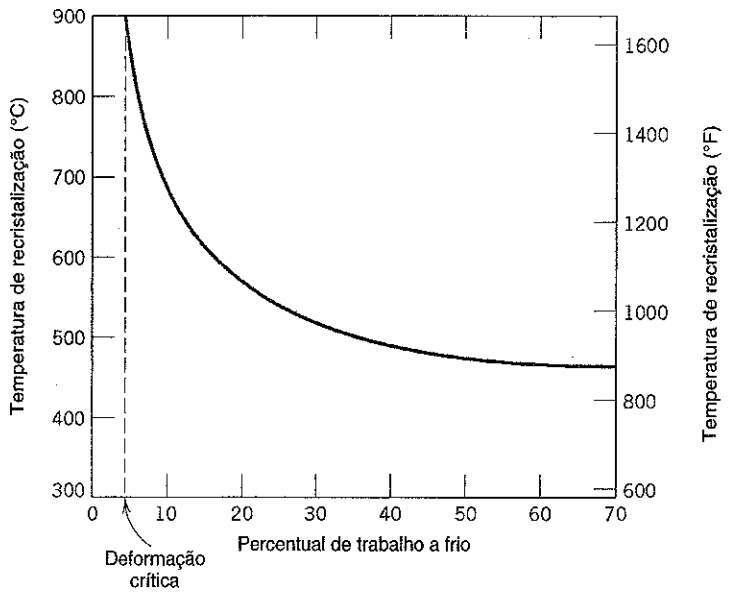


Fig. 7.23 A variação da temperatura de recristalização em função do percentual de trabalho a frio para o ferro. Para deformações menores do que a crítica (aproximadamente 5%TF), a recristalização não irá ocorrer.

Tabela 7.2 Temperaturas de Recristalização e de Fusão para Vários Metais e Ligas

Metal	Temperatura de Recristalização		Temperatura de Fusão	
	°C	°F	°C	°F
Chumbo	−4	25	327	620
Estanho	−4	25	232	450
Zinco	10	50	420	788
Alumínio (99,999%p)	80	176	660	1220
Cobre (99,999%p)	120	250	1085	1985
Latão (60 Cu–40 Zn)	475	887	900	1652
Níquel (99,99%p)	370	700	1455	2651
Ferro	450	840	1538	2800
Tungstênio	1200	2200	3410	6170

Exemplo de Projeto 7.1

Um bastão cilíndrico de latão que não foi trabalhado a frio e que possui um diâmetro inicial de 6,4 mm (0,25 pol.) deve ser deformado a frio mediante estiramento, de tal modo que a área de seção reta seja reduzida. É necessário que o limite de escoamento após o trabalho a frio seja de pelo menos 345 MPa (50.000 psi) e que a ductilidade seja superior a 20%AL. Além disso, é necessário que o diâmetro final seja de 5,1 mm (0,20 pol.). Descreva a maneira pela qual esse procedimento pode ser executado.

Solução

Em primeiro lugar, vamos considerar as conseqüências (em termos do limite de escoamento e da ductilidade) de um trabalho a frio no qual o diâmetro da amostra de latão é reduzido de 6,4 mm (designado por d_0) para 5,1 mm (d_i). O valor de %TF pode ser computado a partir da Eq. 7.6, de acordo com

$$\%\text{TF} = \frac{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi} \times 100$$

$$= \frac{\left(\frac{6{,}4\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5{,}1\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{6{,}4\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi} \times 100 = 36{,}5\%\text{TF}$$

A partir das Figs. 7.19*a* e 7.19*c*, um limite de escoamento de 410 MPa (60.000 psi) e uma ductilidade de 8%AL são obtidos a partir dessa deformação. De acordo com os critérios estipulados, o limite de escoamento é satisfatório; contudo, a ductilidade é muito baixa.

Uma outra alternativa de processamento consiste em efetuar uma redução parcial no diâmetro, seguida por um tratamento térmico de recristalização no qual os efeitos do trabalho a frio sejam anulados. Os níveis exigidos para o limite de escoamento, ductilidade e diâmetro são atingidos através de uma segunda etapa de estiramento.

Novamente, fazendo referência à Fig. 7.19*a*, tem-se que são necessários 20%TF para proporcionar um limite de escoamento de 345 MPa. Por outro lado, a partir da Fig. 7.19*c*, ductilidades superiores a 20%AL são possíveis somente para deformações de 23%TF ou menos. Dessa forma, durante a operação final de estiramento, a deformação deve ser tal que fique entre 20%TF e 23%TF. Assim, vamos tomar a metade entre esses dois extremos, isto é, 21,5%TF, e então calcular o diâmetro final para o primeiro estiramento, d_0', que se torna o diâmetro original para o segundo estiramento. Novamente, usando a Eq. 7.6, temos

$$21{,}5\%\text{TF} = \frac{\left(\frac{d_0'}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5{,}1\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d_0'}{2}\right)^2 \pi} \times 100$$

Então, resolvendo para d_0' a partir da expressão acima, temos

$$d_0' = 5{,}8\text{ mm } (0{,}226\text{ pol.})$$

7.13 Crescimento de Grão

Após a recristalização estar completa, os grãos livres de deformação continuarão a crescer se a amostra do metal for deixada a uma temperatura elevada (Fig. 7.21*d-f*); esse fenômeno é chamado de **crescimento de grão**. O crescimento de grão não precisa ser precedido por processos de recuperação e recristalização; ele pode ocorrer em todos os materiais policristalinos, tanto metais como cerâmicos.

Uma energia está associada com os contornos de grão, como está explicado na Seção 4.5. À medida que os grãos aumentam de tamanho, a área total de contornos diminui, produzindo uma conseqüente redução na energia total; essa é a força motriz para o crescimento de grão.

O crescimento de grão ocorre pela migração de contornos de grão. Obviamente, nem todos os grãos podem aumentar de tamanho, porém os grãos maiores crescem à custa dos grãos menores, que encolhem. Dessa forma, o tamanho médio do grão aumenta ao longo do tempo, e em cada instante de tempo específico existirá uma faixa de tamanhos de grão. O movimento dos contornos consiste simplesmente na difusão dos átomos em pequena escala de um lado do contorno de um grão para o outro. As direções do movimento do contorno e do movimento atômico são opostas uma à outra, como está mostrado na Fig. 7.24.

Para muitos materiais policristalinos, o diâmetro do grão d varia em função do tempo t de acordo com a relação

$$d^n - d_0^n = Kt \qquad (7.7)$$

onde d_0 representa o diâmetro inicial do grão em $t = 0$, e K e n são constantes independentes do tempo; o valor de n é geralmente igual ou maior que 2.

A dependência do tamanho do grão em relação ao tempo e à temperatura está demonstrada na Fig. 7.25, que apresenta um gráfico do logaritmo do tamanho de grão em função do logaritmo do tempo para uma liga de latão em várias temperaturas. A temperaturas menores, as curvas são lineares. Ademais, o crescimento de grão procede mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta; isto é, as curvas são deslocadas para cima, para maiores tamanhos de grão. Isso pode ser explicado pela melhoria da taxa de difusão em função do aumento da temperatura.

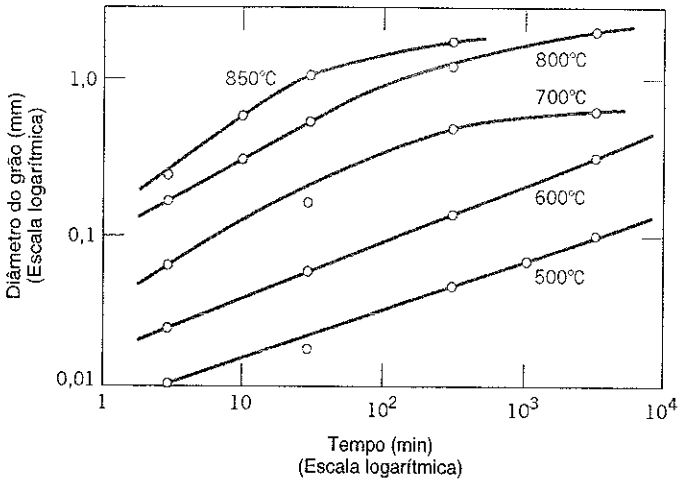


Fig. 7.25 O logaritmo do diâmetro de grão em função do logaritmo do tempo para crescimento de grão no latão a várias temperaturas. (De J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals." Reimpresso com permissão de *Metallurgical Transactions*, Vol. 180, 1949, uma publicação da The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania.)

As propriedades mecânicas à temperatura ambiente de um metal com granulação fina são em geral superiores (isto é, apresentam maior resistência e tenacidade) do que aquelas dos metais com grãos grosseiros. Se a estrutura do grão de uma liga monofásica é mais grosseira do que o desejado, ela pode ser submetida a um processo de refinamento, mediante deformação plástica do material, seguido então por um tratamento térmico de recristalização, conforme descrito acima.

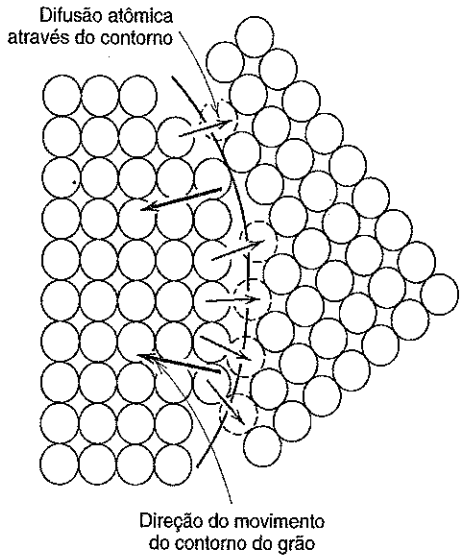


Fig. 7.24 Representação esquemática do crescimento dos grãos através de difusão atômica. (De *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th Edition, de Lawrence H. Van Vlack; Copyright © 1989 por Addison-Wesley Publishing Company. Reimpresso sob permissão.)

RESUMO

Em nível microscópico, a deformação plástica corresponde ao movimento de discordâncias em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento externa, um processo conhecido por "escorregamento". O escorregamento ocorre sobre planos cristalográficos específicos, e dentro desses planos, somente em certas direções. Um sistema de escorregamento representa uma combinação de plano de escorregamento-direção de escorregamento, e os sistemas de escorregamento que podem ser operados dependem da estrutura cristalina do material.

A tensão de cisalhamento resolvida crítica é a tensão de cisalhamento mínima exigida para dar início ao movimento das discordâncias; o limite de escoamento de um monocristal depende tanto da magnitude da tensão de cisalhamento resolvida crítica quanto da orientação dos componentes de escorregamento em relação à direção da tensão aplicada. Para materiais policristalinos, o escorregamento ocorre dentro de cada grão ao longo dos sistemas de escorregamento que estão mais favoravelmente orientados em relação à tensão aplicada. Além disso, durante a deformação os grãos mudam de forma, de tal maneira que é mantida uma coesão nos contornos dos grãos.

Sob algumas circunstâncias, pode ocorrer uma deformação plástica limitada, por maclagem, em metais com estruturas CCC e HC. Normalmente, a maclagem é importante no sentido de que as reorientações cristalográficas que a acompanham tornam o processo de escorregamento mais favorável.

Uma vez que a facilidade segundo a qual um material é capaz de ser submetido a deformação plástica é uma função da mobilidade das discordâncias, a restrição ao movimento das discordâncias aumenta a dureza e a resistência. Com base neste princípio, foram discutidos três mecanismos diferentes para aumento de resistência. Os contornos de grãos servem como barreiras ao movimento das discordâncias. Dessa forma, o refinamento do tamanho do grão de um material policristalino o torna mais duro e mais resistente. O aumento de resistência de um material por solução sólida resulta de interações de deformações da rede cristalina entre átomos de impurezas e discordâncias. E, finalmente, à medida que um material é submetido a deformação plástica, a densidade de discordâncias aumenta, da mesma forma que também aumenta o nível das interações repulsivas discordâncias-campos de deformação de discordâncias. O encruamento é simplesmente a melhoria da resistência de um material com o aumento da deformação plástica.

As características microestruturais e mecânicas de uma amostra metálica que tenha sido submetida a um processo de deformação plástica podem ser restauradas aos seus estados anteriores à deformação mediante uma etapa apropriada de tratamento térmico, durante a qual permite-se que ocorram os processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão. Durante a recuperação, existe uma redução na densidade das discordâncias, bem como alterações nas configurações das discordâncias. A recristalização é a formação de um novo conjunto de grãos que estão livres de deformação. Além disso, o material se torna mais macio e mais dúctil. O crescimento de grão consiste em um aumento no tamanho médio do grão de materiais policristalinos, o qual procede mediante o movimento de contornos de grão.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Aumento de resistência por solução sólida
Crescimento de grão
Deformação da rede cristalina
Densidade de discordâncias
Encruamento
Escorregamento
Recristalização
Recuperação
Sistema de escorregamento
Temperatura de recristalização
Tensão de cisalhamento resolvida
Tensão de cisalhamento resolvida crítica
Trabalho a frio

REFERÊNCIAS

Byrne, J. G., *Recovery, Recrystallization, and Grain Growth*, The Macmillan Co., New York, 1965.

Hirth, J. P. and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1982. Reimpresso por Krieger Publishing Company, Melbourne, FL, 1992.

Hull, D., *Introduction to Dislocations*, 3rd edition, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1984.

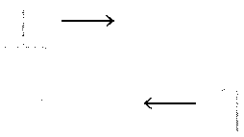
Read, W. T., Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.

Weertman, J. and J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, The Macmillan Co., New York, 1964. Reimpresso por Oxford University Press, Oxford, 1992.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

7.1 Para dar alguma perspectiva sobre as dimensões dos defeitos atômicos, considere uma amostra de um metal que possui uma densidade de discordâncias de 10^4 mm^{-2}. Suponha que todas as discordâncias localizadas em um volume de 1000 mm^3 (1 cm^3) foram de alguma maneira removidas e conectadas extremidade com extremidade. A que distância (em milhas) essa cadeia iria se estender? Agora, suponha que a densidade seja aumentada para 10^{10} mm^{-2} mediante deformação plástica a frio. Qual seria o comprimento da cadeia de discordâncias em 1000 mm^3 de material?

7.2 Considere duas discordâncias aresta com sinais opostos e que possuem planos de escorregamento separados por várias distâncias atômicas, conforme indicado no diagrama. Descreva sucintamente o defeito que resulta quando essas duas discordâncias ficam alinhadas uma com a outra.



7.3 É possível que duas discordâncias espiral de sinais opostos se aniquilem uma a outra? Explique a sua resposta.

7.4 Para cada uma das discordâncias aresta, espiral e mista, cite a relação entre a direção da tensão de cisalhamento aplicada e a direção do movimento da linha da discordância.

7.5 **(a)** Defina um sistema de escorregamento.
(b) Informe se todos os metais possuem o mesmo sistema de escorregamento. Por que, ou por que não?

7.6 **(a)** Compare as densidades planares (Seção 3.10) para os planos (100), (110) e (111) para a estrutura cristalina CFC.
(b) Compare as densidades planares para os planos (100), (110) e (111) para a estrutura cristalina CCC.

7.7 Um sistema de escorregamento para a estrutura cristalina CCC é $\{110\}\langle 111\rangle$. De uma maneira semelhante à da Fig. 7.6*b*, esboce um plano do tipo $\{110\}$ para a estrutura CCC, representando as posições atômicas por meio de círculos. Depois, usando setas, indique duas direções de escorregamento $\langle 111\rangle$ diferentes no interior desse plano.

7.8 Um sistema de escorregamento para a estrutura cristalina HC é $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$. De uma maneira semelhante à da Fig. 7.6*b*, esboce um plano do tipo $\{0001\}$ para a estrutura HC e, usando setas, indique três direções de escorregamento $\langle 11\bar{2}0\rangle$ diferentes no interior desse plano. A Fig. 3.7 pode ser útil.

7.9 Explique a diferença entre a tensão de cisalhamento resolvida e a tensão de cisalhamento resolvida crítica.

7.10 Algumas vezes $\cos\phi\cos\lambda$ na Eq. 7.1 é conhecido por *fator de Schmid*. Determine a magnitude do fator de Schmid para um monocristal com estrutura cristalina CFC que está orientado com a sua direção [100] paralela ao eixo de carregamento.

7.11 Considere um monocristal metálico orientado de tal modo que a normal ao plano de escorregamento e a direção de

escorregamento estão a ângulos de 43,1° e 47,9°, respectivamente, com o eixo de tração. Se a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 20,7 MPa (3000 psi), dizer se a aplicação de uma tensão de 45 MPa (6500 psi) irá causar o escoamento do monocristal. Caso negativo, qual será a tensão necessária?

7.12 Um monocristal de alumínio está orientado para um ensaio de tração de tal modo que a normal ao seu plano de escorregamento faz um ângulo de 28,1° com o eixo de tração. Três possíveis direções de escorregamento fazem ângulos de 62,4°, 72,0° e 81,1° com o mesmo eixo de tração.

(a) Qual dessas três direções de escorregamento é a mais favorecida?
(b) Se a deformação plástica tem início a uma tensão de tração de 1,95 MPa (280 psi), determine a tensão de cisalhamento resolvida crítica para o alumínio.

7.13 Considere um monocristal de prata que está orientado de tal modo que uma tensão de tração é aplicada ao longo de uma direção [001]. Se ocorre escorregamento em um plano (111) e em uma direção $[\bar{1}01]$, e o escorregamento é iniciado quando é aplicada uma tensão de tração de 1,1 MPa (160 psi), calcule a tensão de cisalhamento resolvida crítica.

7.14 A tensão de cisalhamento resolvida crítica para o ferro é de 27 MPa (4000 psi). Determine o maior limite de escoamento possível para um monocristal de Fe puxado em tração.

7.15 Liste quatro diferenças principais entre a deformação por maclagem e a deformação por escorregamento em relação ao mecanismo, às condições de ocorrência e ao resultado final.

7.16 Explique sucintamente por que contornos de grão com baixo ângulo não são tão eficazes na interferência no processo de escorregamento quanto são os contornos de grão com alto ângulo.

7.17 Explique sucintamente por que metais HC são em geral mais frágeis do que metais CFC e CCC.

7.18 Descreva com suas próprias palavras os três mecanismos para aumento de resistência discutidos neste capítulo (isto é, redução no tamanho do grão, aumento de resistência por solução sólida e encruamento). Certifique-se de explicar como as discordâncias estão envolvidas em cada uma das técnicas de aumento de resistência.

7.19 **(a)** A partir do gráfico do limite de escoamento em função do (diâmetro do grão)$^{-1/2}$ para um cartucho de latão 70 Cu-30 Zn, Fig. 7.15, determine valores para as constantes σ_0 e k_e na Eq. 7.5.
(b) Então, estime o limite de escoamento desta liga quando o diâmetro médio do grão é de $1,0 \times 10^{-3}$ mm.

7.20 O limite de escoamento inferior para uma amostra de ferro com diâmetro médio de grão de 5×10^{-2} mm é de 135 MPa (19.500 psi). Em um diâmetro de grão de 8×10^{-3} mm, o limite de escoamento aumenta para 260 MPa (37.500 psi). Em qual diâmetro de grão o limite de escoamento inferior será de 205 MPa (30.000 psi)?

7.21 Se admitirmos que o gráfico na Fig. 7.15 se aplica para o latão que não foi trabalhado a frio, determine o tamanho do grão da liga na Fig. 7.19; suponha que a sua composição seja a mesma para a liga na Fig. 7.15.

7.22 Na forma das Figs. 7.17*b* e 7.18*b*, indique a localização na vizinhança de uma discordância aresta onde seria esperado que um átomo de impureza intersticial estivesse situado. Então, explique sucintamente em termos de deformações da rede cristalina por que ele estaria localizado naquela posição.

7.23 Ao se efetuarem medições de dureza, qual será o efeito de se efetuar uma impressão muito próxima a uma impressão preexistente? Por quê?

7.24 **(a)** Para um ensaio de tração, mostre que

$$\%TF = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}\right) \times 100$$

se não houver qualquer alteração no volume do corpo de provas durante o processo de deformação (isto é, $A_0 l_0 = A_d l_d$).
(b) Usando o resultado da parte a, calcule o percentual de trabalho a frio experimentado por latão naval (cujo comportamento tensão-deformação está mostrado na Fig. 6.12) quando uma tensão de 400 MPa (58.000 psi) é aplicada.

7.25 Dois corpos de prova cilíndricos, não deformados, de uma liga devem ser encruados pela redução de suas áreas de seção reta (enquanto mantêm suas seções retas circulares). Para um corpo de prova, os raios inicial e após a deformação são de 16 mm e 11 mm, respectivamente. O segundo corpo de prova, que tem um raio inicial de 12 mm, deve possuir a mesma dureza após a deformação que o primeiro corpo de prova. Calcule o raio do segundo corpo de prova após a deformação.

7.26 Dois corpos de prova, não deformados, do mesmo metal devem ser submetidos a deformação plástica pela redução de suas áreas de seção reta. Um dos corpos de prova possui seção reta circular, enquanto o outro possui seção reta retangular. Durante a deformação, a seção reta circular deve permanecer circular, enquanto a seção reta retangular deve permanecer como tal. Suas dimensões original e após a deformação são as seguintes:

	Circular (diâmetro, mm)	*Retangular (mm)*
Dimensões originais	15,2	125 × 175
Dimensões após a deformação	11,4	75 × 200

Qual dos corpos de provas será o mais duro após a deformação plástica, e por quê?

7.27 Um corpo de prova cilíndrico de cobre, que foi trabalhado a frio, possui uma ductilidade (AL%) de 25%. Se o seu raio após o trabalho a frio é de 10 mm (0,40 pol.), qual era o seu raio antes da deformação?

7.28 **(a)** Qual é a ductilidade aproximada (AL%) de um latão que possui um limite de escoamento de 275 MPa (40.000 psi)?
(b) Qual é a dureza Brinell aproximada de um aço 1040 que possui um limite de escoamento de 690 MPa (100.000 psi)?

7.29 Experimentalmente, foi observado que para monocristais de uma variedade de metais a tensão de cisalhamento resolvida crítica τ_{crc} é uma função da densidade de discordâncias ρ_D, de acordo com a relação

$$\tau_{crc} = \tau_0 + A\sqrt{\rho_D}$$

onde τ_0 e A são constantes. Para o cobre, a tensão de cisalhamento resolvida crítica é de 2,10 MPa (305 psi) a uma densidade de discordâncias de 10^5 mm^{-2}. Se o valor de A para o cobre for conhecido e equivaler a $6{,}35 \times 10^{-3}$ MPa-mm (0,92 psi-mm), calcule τ_{crc} a uma densidade de discordâncias de 10^7 mm^{-2}.

7.30 Cite sucintamente as diferenças entre os processos de recuperação e de recristalização.

7.31 Estime a fração de recristalização na fotomicrografia da Fig. 7.21*c*.

7.32 Explique as diferenças na estrutura dos grãos para um metal que tenha sido trabalhado a frio e para um que tenha sido trabalhado a frio e depois recristalizado.

7.33 Explique sucintamente por que alguns metais (por exemplo, o chumbo e o estanho) não encruam quando são deformados à temperatura ambiente.

7.34 **(a)** Qual é a força motriz para a recristalização?
(b) E para o crescimento de grão?

7.35 **(a)** A partir da Fig. 7.25, calcule o tempo necessário para que o diâmetro médio do grão aumente de 0,01 para 0,1 mm a 500°C, para esse material de latão.
(b) Repita o cálculo para uma temperatura de 600°C.

7.36 O diâmetro médio do grão para um material de latão foi medido em função do tempo a uma temperatura de 650°C e está tabulado abaixo para dois instantes diferentes:

Tempo (min.)	*Diâmetro do Grão (mm)*
30	$3{,}9 \times 10^{-2}$
90	$6{,}6 \times 10^{-2}$

(a) Qual era o diâmetro original do grão?
(b) Qual diâmetro de grão seria previsto após 150 min a 650°C?

7.37 Um corpo de prova não deformado de alguma liga possui um diâmetro médio de grão de 0,040 mm. Você deve reduzir o diâmetro médio do grão para 0,010 mm. Isto é possível? Caso positivo, explique os procedimentos que você utilizaria e cite os processos envolvidos. Caso não seja possível, explique por quê.

7.38 O crescimento de grão depende em grande parte da temperatura (isto é, a taxa de crescimento de grão aumenta em função do aumento de temperatura), entretanto, a temperatura não aparece explícita como parte da Eq. 7.7.

(a) Em quais dos parâmetros dessa equação você esperaria que a temperatura estivesse incluída?

(b) Com base na sua intuição, cite uma expressão explícita para essa dependência em relação à temperatura.

7.39 Uma amostra de latão que não foi trabalhada a frio, com tamanho médio de grão de 0,008 mm, possui um limite de escoamento de 160 MPa (23.500 psi). Estime o limite de escoamento desta liga após ela ter sido aquecida a 600°C por 1000 s. O valor de k_e é conhecido e equivale a 12,0 MPa-mm$^{1/2}$ (1740 psi-mm$^{1/2}$).

Problemas de Projeto

7.P1 Determine a possibilidade de trabalhar aço a frio de modo a se obter uma dureza Brinell mínima de 225 e, ao mesmo tempo, se ter uma ductilidade de pelo menos 12%AL. Justifique a sua decisão.

7.P2 Determine a possibilidade de trabalhar latão a frio de modo a se obter uma dureza Brinell mínima de 120 e, ao mesmo tempo, se ter uma ductilidade de pelo menos 20%AL. Justifique a sua decisão.

7.P3 Um corpo de prova cilíndrico de aço, que foi trabalhado a frio, possui uma dureza Brinell de 250.

(a) Estime a sua ductilidade em alongamento percentual.
(b) Se o corpo de prova permaneceu cilíndrico durante a deformação e o seu raio antes de ser trabalhado a frio era de 5 mm (0,20 pol.), determine o seu raio após a deformação.

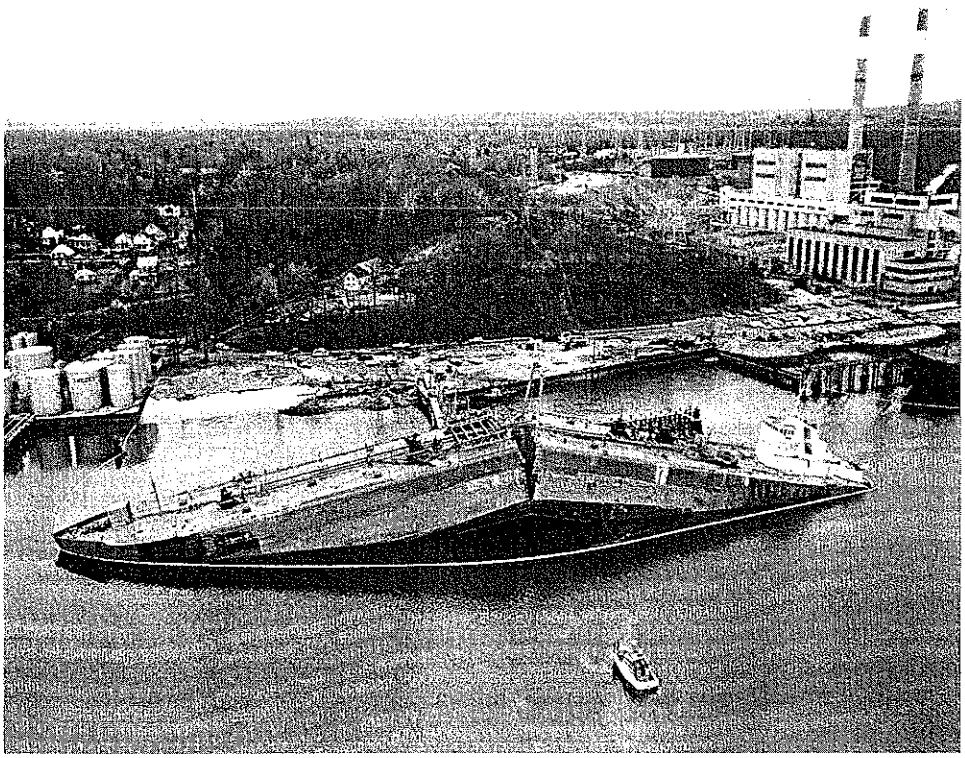
7.P4 Torna-se necessário selecionar uma liga metálica para uma aplicação que exige um limite de escoamento de pelo menos 345 MPa (50.000 psi), ao mesmo tempo em que se mantém uma ductilidade mínima (AL%) de 20%. Se o metal pode ser trabalhado a frio, decida quais dos seguintes materiais são candidatos: cobre, latão e um aço 1040. Por quê?

7.P5 Um bastão cilíndrico de aço 1040, originalmente com 15,2 mm (0,60 pol.) de diâmetro, deve ser trabalhado a frio mediante trefilação. A seção reta circular será mantida durante a deformação. São desejados um limite de resistência a tração após o trabalho a frio superior a 840 MPa (122.000 psi) e uma ductilidade de pelo menos 12%AL. Além disso, o diâmetro final deve ser de 10 mm (0,40 pol.). Explique como isso pode ser conseguido.

7.P6 Um bastão cilíndrico de cobre, originalmente com 16,0 mm (0,625 pol.) de diâmetro, deve ser trabalhado a frio mediante trefilação. A seção reta circular será mantida durante a deformação. São desejados um limite de escoamento após o trabalho a frio superior a 250 MPa (36.250 psi) e uma ductilidade de pelo menos 12%AL. Além disso, o diâmetro final deve ser de 11,3 mm (0,445 pol.). Explique como isso pode ser conseguido.

7.P7 Deseja-se um bastão cilíndrico de aço 1040 com um limite de resistência a tração mínimo de 865 MPa (125.000 psi), uma ductilidade de pelo menos 10%AL, e um diâmetro final de 6,0 mm (0,25 pol.). Está disponível uma peça de aço 1040 com diâmetro de 7,94 mm (0,313 pol.), que foi trabalhada a frio 20%. Descreva o procedimento que você adotaria para obter esse material. Admita que o aço 1040 experimenta trincas a 40%TF.

Capítulo 8 / Falha



Um navio-tanque de óleo que fraturou de uma maneira frágil pela propagação de trincas ao redor do seu casco. (Fotografia tirada por Neal Boenzi. Reimpresso sob permissão do *The New York Times*.)

Por que Estudar as *Falhas?*

O projeto de um componente ou estrutura exige com freqüência que o engenheiro minimize a possibilidade da ocorrência de falhas. Dessa forma, torna-se importante compreender a mecânica das diferentes modalidades de falha, isto é, fratura, fadiga e fluência e, adicionalmente, estar familiarizado com os princípios de projeto apropriados que podem ser empregados para prevenir falhas durante um serviço. Por exemplo, na Seção 23.5 discutimos a seleção de materiais e questões de processamento que estão relacionadas com a fadiga da mola da válvula de um automóvel.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever o mecanismo de propagação de trincas para os modos de fratura dúctil e frágil.
2. Explicar por que as resistências dos materiais frágeis são muito menores do que aquelas que são estimadas através de cálculos teóricos.
3. Definir tenacidade à fratura em termos de (a) uma declaração sucinta, e (b) uma equação; definir todos os parâmetros nessa equação.
4. Fazer distinções entre *fator de intensidade de tensão*, *tenacidade à fratura*, e *tenacidade à fratura sob deformação plana*.
5. Citar e descrever as duas técnicas de ensaio de fratura por impacto.
6. Definir fadiga e especificar as condições sob as quais ela ocorre.
7. A partir de um gráfico de fadiga para um dado material, determinar (a) a vida em fadiga (para um nível de tensão específico), e (b) a resistência à fadiga (para um número de ciclos específico).
8. Definir fluência e especificar as condições sob as quais ela ocorre.
9. Dado um gráfico de fluência para um material específico, determinar (a) a taxa de fluência em regime estacionário, e (b) o tempo de vida até a ruptura.

8.1 Introdução

A falha de materiais de engenharia é quase sempre um evento indesejável por vários motivo: vidas humanas que são colocadas em perigo, perdas econômicas, e a interferência na disponibilidade de produtos e serviços. Embora as causas de falha e o comportamento de materiais possam ser conhecidos, a prevenção de falhas é uma condição difícil de ser garantida. As causas usuais são a seleção e o processamento dos materiais de uma maneira não apropriada, e o projeto inadequado do componente ou a sua má utilização. É uma das responsabilidades do engenheiro antecipar e planejar considerando possíveis falhas e, no caso de uma falha de fato ocorrer, avaliar a sua causa e então tomar as medidas de prevenção apropriadas contra futuros incidentes.

Os tópicos a serem abordados nesse capítulo são os seguintes: fratura simples (os modos dúctil e frágil), os fundamentos da mecânica da fratura, ensaios de fratura por impacto, a transição dúctil-frágil, fadiga e fluência. Essas discussões incluem os mecanismos das falhas, técnicas de ensaio, e métodos segundo os quais a fratura pode ser prevenida ou controlada.

FRATURA

8.2 Fundamentos da Fratura

A fratura simples consiste na separação de um corpo em dois ou mais pedaços em resposta a uma tensão imposta que possua natureza estática (isto é, constante ou que se modifica lentamente ao longo do tempo) e a temperaturas que são baixas quando comparadas à temperatura de fusão do material. A tensão aplicada pode ser de tração, compressão, cisalhamento ou torcional; esta discussão estará restrita a fraturas que resultam de cargas de tração uniaxiais. Para materiais na engenharia, são possíveis dois modos de fratura: **dúctil** e **frágil**. A classificação está baseada na habilidade de um material em experimentar uma deformação plástica. Os materiais dúcteis exibem tipicamente uma deformação plástica substancial com grande absorção de energia antes da ocorrência da fratura. Por outro lado, existe normalmente pouca ou nenhuma deformação plástica com baixa absorção de energia acompanhando uma fratura frágil. Os comportamentos tensão-deformação em tração de ambos os tipos de fratura podem ser revistos na Fig. 6.13.

"Dúctil" e "frágil" são termos relativos; se uma fratura é de um modo ou de outro, depende da situação. A ductilidade pode ser quantificada em termos do alongamento percentual (Eq. 6.11) e da redução de área percentual (Eq. 6.12). Além disso, a ductilidade é uma função da temperatura do material, da taxa de deformação e do estado de tensão. A disposição de materiais normalmente dúcteis em falhar de uma maneira frágil está discutida na Seção 8.6.

Qualquer processo de fratura envolve duas etapas, a formação e a propagação de trincas, em resposta à imposição de uma tensão. A modalidade de fratura é altamente dependente do mecanismo de propagação da trinca. A fratura dúctil é caracterizada por uma extensa deformação plástica na vizinhança de uma trinca que está avançando. Ademais, o processo prossegue de maneira relativamente lenta à medida que o comprimento da trinca se estende. Esse tipo de trinca é freqüentemente chamado de *estável*. Isto é, ela resiste a qualquer extensão adicional a menos que exista um aumento na tensão aplicada. Adicionalmente, existirá normalmente a evidência de uma deformação generalizada apreciável nas superfícies da fratura (por exemplo, torção e ruptura). Por outro lado, no caso de uma fratura frágil, as trincas podem se espalhar de maneira extremamente rápida, com o acompanhamento de muito pouca deformação plástica. Tais trincas podem ser chamadas de *instáveis*, e a propagação da trinca, uma vez iniciada, irá continuar espontaneamente sem um aumento na magnitude da tensão aplicada.

A fratura dúctil é quase sempre preferível por dois motivos. Em primeiro lugar, a fratura frágil ocorre repentinamente e catastroficamente, sem qualquer aviso; isto é uma conseqüência da espontânea e rápida propagação da trinca. Por outro lado, no caso da fratura dúctil, a presença de deformação plástica dá um alerta de que uma fratura é iminente, permitindo que medidas preventivas sejam tomadas. Em segundo lugar, mais energia de deformação é exigida para induzir uma fratura dúctil, uma vez que materiais dúcteis são geralmente mais tenazes. Sob a ação de uma tensão de tração aplicada, a maioria das ligas metálicas são dúcteis, enquanto os cerâmicos são notavelmente frágeis, e os polímeros podem exibir ambos os tipos de fratura.

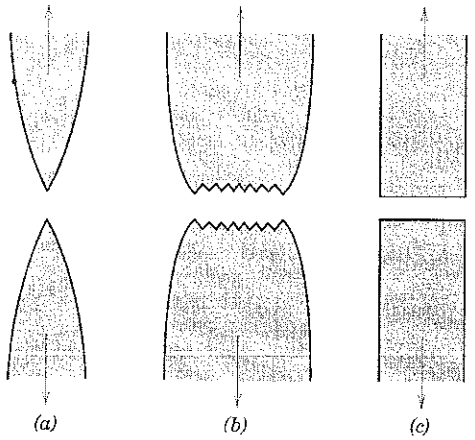


Fig. 8.1 (*a*) Fratura altamente dúctil na qual a amostra empescoça até um único ponto. (*b*) Fratura moderadamente dúctil após algum empescoçamento. (*c*) Fratura frágil sem qualquer deformação plástica.

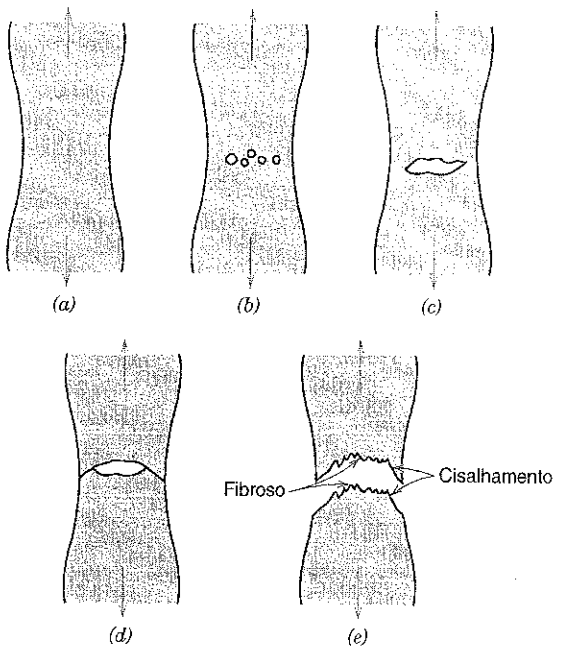


Fig. 8.2 Estágios na fratura taça e cone. (*a*) Empescoçamento inicial. (*b*) Pequena formação de cavidades. (*c*) Coalescência de cavidades para formar uma trinca. (*d*) Propagação de trinca. (*e*) Fratura final por cisalhamento em um ângulo de 45° em relação à direção de tração. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 468. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

8.3 Fratura Dúctil

As superfícies de fratura dúctil irão possuir as suas próprias características distintas, tanto no nível macroscópico quanto no nível microscópico. A Fig. 8.1 mostra representações esquemáticas para dois perfis macroscópicos característicos de fratura. A configuração mostrada na Fig. 8.1*a* é encontrada em metais sólidos extremamente macios, tais como o ouro puro e o chumbo puro a temperatura ambiente, e em outros metais, polímeros e vidros inorgânicos a temperaturas elevadas. Esses materiais altamente dúcteis empescoçam até uma fratura pontual, apresentando virtualmente uma redução de 100% na área.

O tipo mais comum de perfil de fratura de tração para os metais dúteis é aquele que está representado na Fig. 8.1*b*, onde a fratura é precedida por somente uma quantidade moderada de empescoçamento. O processo de fratura ocorre normalmente em vários estágios (Fig. 8.2). Em primeiro lugar, após o empescoçamento ter início, pequenas cavidades, ou "microvazios", se formam no interior da seção reta, conforme está indicado na Fig. 8.2*b*. Em seguida, à medida que a deformação prossegue, esses microvazios aumentam em tamanho, se unem e coalescem para formar uma trinca elíptica, que possui o seu eixo mais comprido perpendicular à direção da tensão. A trinca continua a crescer em uma direção paralela a seu eixo principal através desse processo de coalescência de microvazios (Fig. 8.2*c*). Finalmente, a fratura se sucede pela rápida propagação de uma trinca ao redor do perímetro externo do pescoço (Fig. 8.2*d*), por deformação cisalhante em um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo de tração (este é o ângulo segundo o qual a tensão cisalhante é máxima). Algumas vezes uma fratura que possui esse contorno superficial característico é conhecida por *fratura taça e cone*, pois uma das superfícies casadas possui a forma de uma taça, enquanto a outra lembra um cone. Nesse tipo de amostra fraturada (Fig. 8.3*a*), a região central interior da superfície possui uma aparência irregular e fibrosa, o que é um indicativo de deformação plástica.

Uma informação muito mais detalhada com relação ao mecanismo da fratura está disponível a partir de um exame microscópico, normalmente utilizando um microscópio eletrônico de varredura. Estudos dessa natureza são chamados *frac-*

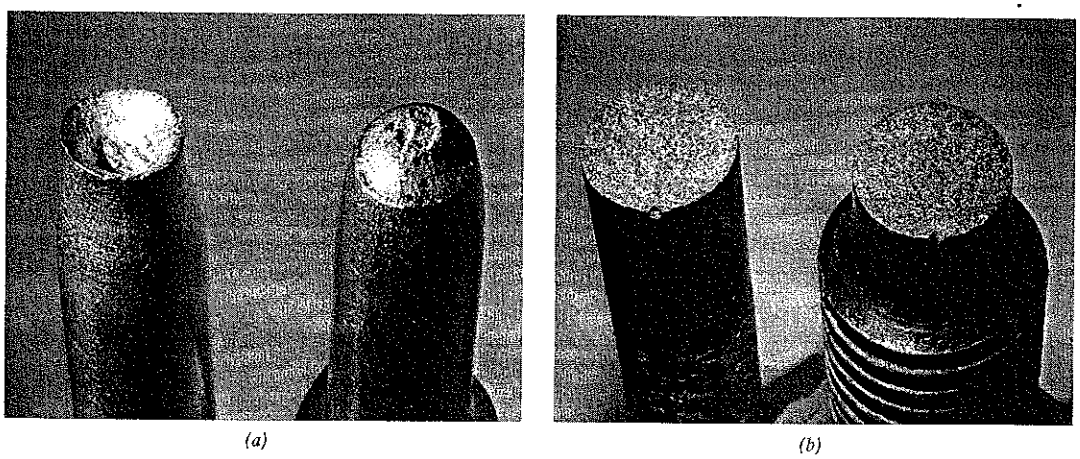


Fig. 8.3 (*a*) Fratura do tipo taça e cone no alumínio. (*b*) Fratura frágil em um aço doce.

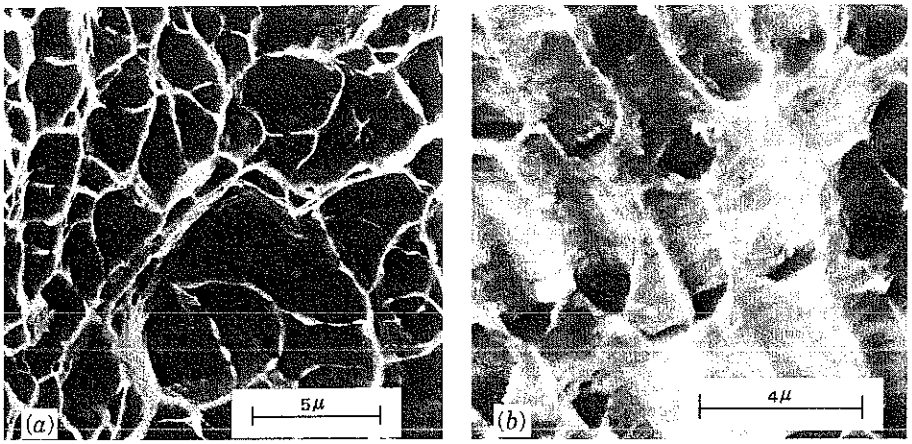


Fig. 8.4 (*a*) Fractografia eletrônica de varredura mostrando microcavidades esféricas características de uma fratura dúctil que resulta de cargas de tração uniaxiais. 3300×. (*b*) Fractografia eletrônica de varredura mostrando microcavidades com formato parabólico características de uma fratura dúctil que resulta da aplicação de uma carga cisalhante. 5000×. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1989 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

tográficos. O microscópio eletrônico de varredura é o preferido para exames fractográficos, uma vez que ele possui resolução e profundidade de campo muito melhores do que a de um microscópio ótico; essas características são necessárias para revelar os aspectos topográficos de superfícies de fraturas.

Quando a região central fibrosa de uma superfície de fratura taça e cone é examinada com o auxílio do microscópio eletrônico a uma ampliação elevada, observa-se que ela na realidade se constitui em numerosas "microcavidades" esféricas (Fig. 8.4*a*); essa estrutura é característica de uma fratura que resulta de uma falha por tração uniaxial. Cada microcavidade é uma metade de um microvazio que se formou e depois se separou durante o processo de fratura. As microcavidades também se formam sobre a borda de cisalhamento em 45° da fratura do tipo taça e cone. Contudo, essas serão alongadas ou terão um formato em "C", conforme está mostrado na Fig. 8.4*b*. Essa forma parabólica pode ser indicativa de uma falha por cisalhamento. Além disso, outras características microscópicas da superfície de fratura também são possíveis. Fractografias conforme aquelas mostradas nas Fig. 8.4*a* e 8.4*b* fornecem informações valiosas na análise de fraturas, tais como a modalidade da fratura, o estado de tensão e o ponto onde se deu início a trinca.

8.4 Fratura Frágil

A fratura frágil ocorre sem qualquer deformação apreciável e através de uma rápida propagação da trinca. A direção do movimento da trinca está muito próxima de ser perpendicular à direção da tensão de tração aplicada e produz uma superfície de fratura relativamente plana, conforme está indicado na Fig. 8.1*c*.

As superfícies de fratura de materiais que falharam em modo frágil terão os seus próprios padrões de distinção; quaisquer sinais de deformação plástica generalizada estarão ausentes. Por exemplo, em algumas peças de aço, uma série de "marcas de sargento" com formato em "V" pode se formar próxima ao centro da seção reta da fratura, apontando para trás em direção ao ponto de iniciação da trinca (Fig. 8.5*a*). Outras superfícies de fratura frágil contêm linhas ou nervuras que se irradiam a partir do ponto de origem da trinca de acordo com um padrão em forma de leque (Fig. 8.5*b*). Com freqüência, ambos os padrões de marcação serão suficientemente grosseiros para serem observáveis a olho nu. Para metais muito duros e com granulação fina, não existirão padrões de fratura que possam ser distinguidos. A fratura frágil em materiais amorfos, tais como vidros cerâmicos, produz uma superfície relativamente brilhante e lisa.

Para a maioria dos materiais cristalinos frágeis, a propagação da trinca corresponde à quebra sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos; tal processo é conhecido por *clivagem*. Esse tipo de fratura é chamado de **transgranular** (ou *transcristalino*), uma vez que as trincas da fratura passam através dos grãos. Macroscopicamente, a superfície de fratura pode ter uma textura granulada ou facetada (Fig. 8.3*b*), como resultado de mudanças na orientação dos planos de clivagem de um grão para outro grão. Essa característica está mais evidente na micrografia eletrônica de varredura mostrada na Fig. 8.6*a*.

Em algumas ligas, a propagação de trincas se dá ao longo dos contornos dos grãos; esse tipo de fratura é conhecido por **intergranular**. A Fig. 8.6*b* mostra uma micrografia eletrônica de varredura onde uma fratura intergranular típica é apresentada, na qual a natureza tridimensional dos grãos pode ser observada. Esse tipo de fratura resulta normalmente após a ocorrência de processos que enfraquecem ou fragilizam as regiões dos contornos dos grãos.

8.5 Princípios da Mecânica da Fratura

A fratura frágil de materiais normalmente dúteis, tais como aquela mostrada na página inicial deste capítulo, demonstrou a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos de fratura. Extensos esforços de pesquisa ao longo das últimas décadas levaram à evolução do campo da **mecânica da fratura**. Esta disciplina permite a quantificação das relações entre as propriedades dos materiais, o nível de tensão, a presença de defeitos geradores de trincas e os mecanismos de propagação de trincas. Os engenheiros de projeto estão agora mais bem equipados para antecipar, e dessa forma prevenir, falhas estruturais. A presente discussão está centralizada em alguns dos princípios fundamentais da mecânica da fratura.

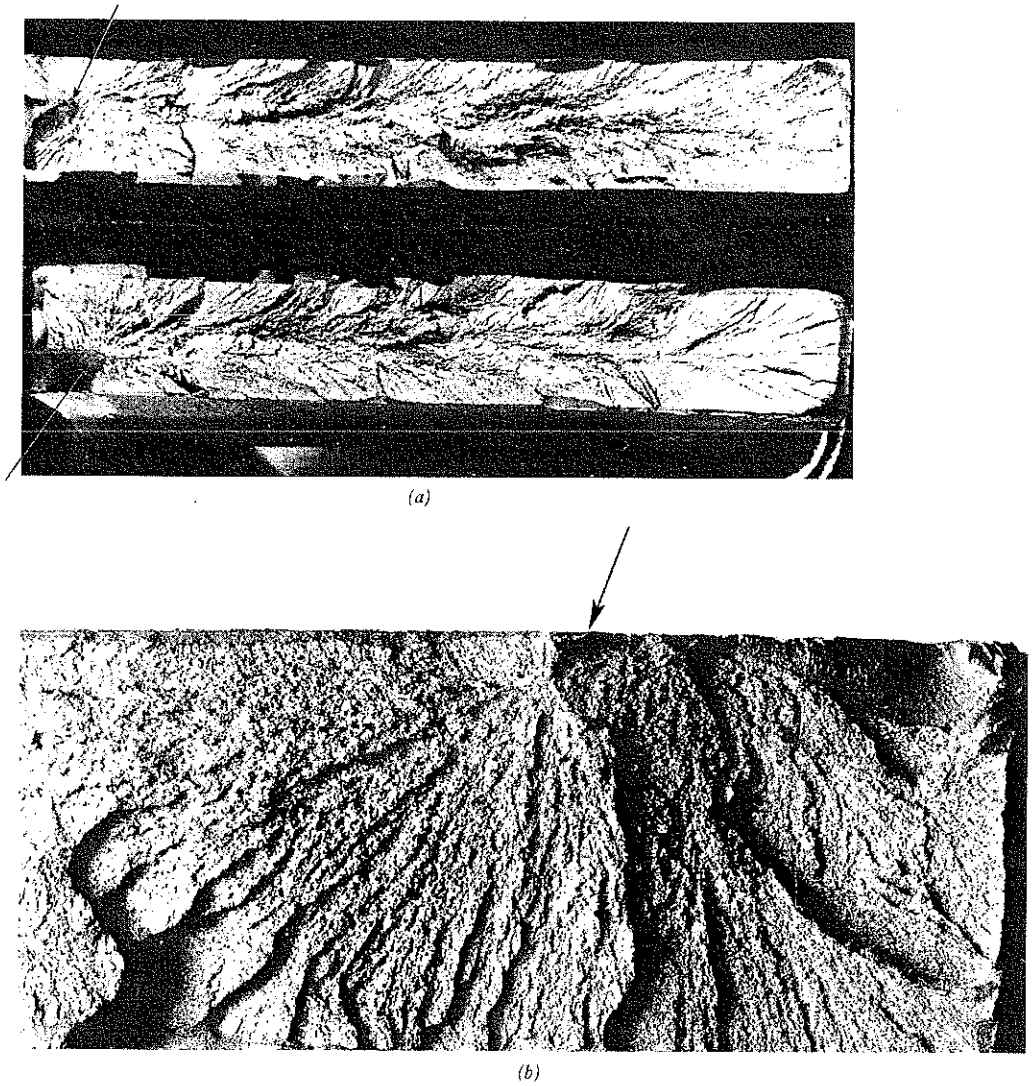


Fig. 8.5 (*a*) Fotografia mostrando "marcas de sargento" em forma de "V" características de uma fratura frágil. As setas indicam a origem da trinca. Aproximadamente em tamanho real. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1989 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc. A fotografia é uma cortesia de Roger Slutter, Lehigh University.) (*b*) Fotografia de uma superfície de fratura frágil mostrando nervuras radiais em formato de leque. As setas indicam a origem da trinca. Aumento de aproximadamente 2×. (Reproduzido com permissão de D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

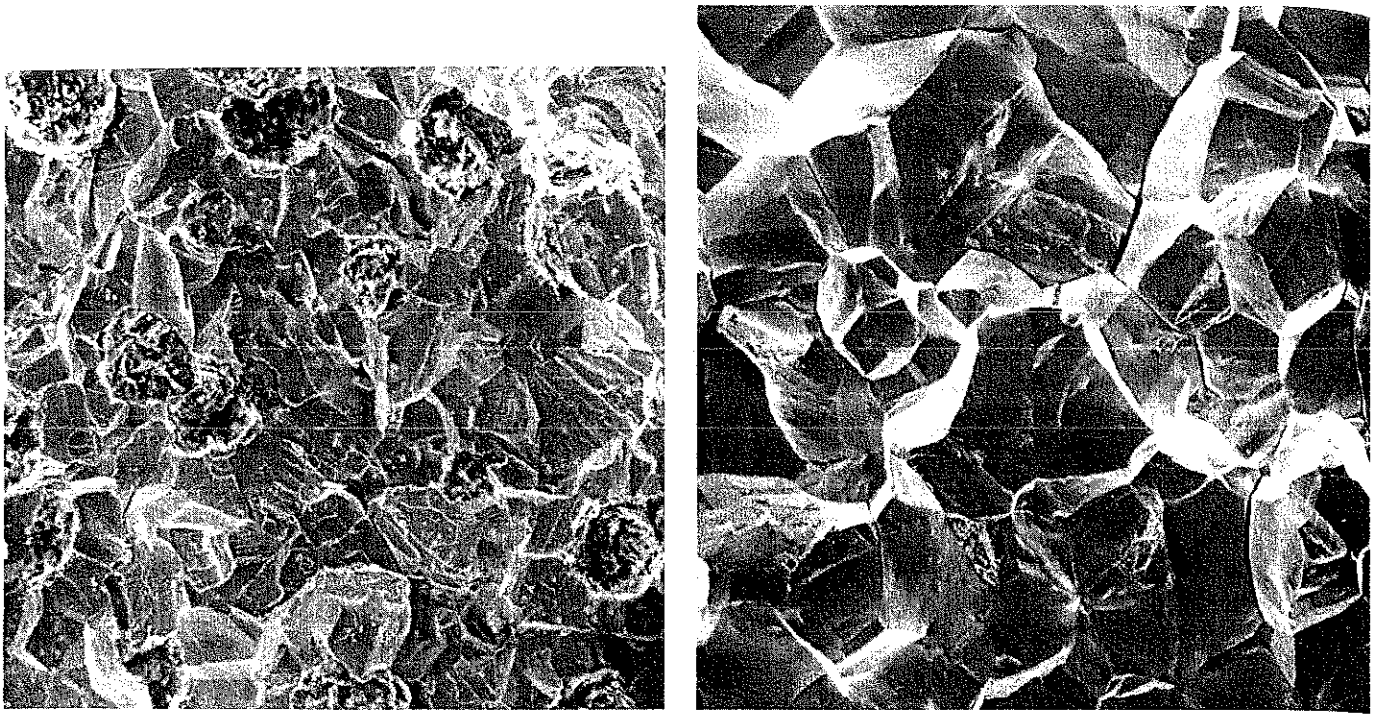
CONCENTRAÇÃO DE TENSÃO

A resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças de coesão que existem entre os átomos. Com base nisto, a resistência coesiva teórica de um sólido elástico frágil foi estimada como sendo de aproximadamente $E/10$, onde E representa o módulo de elasticidade. As resistências à fratura obtidas experimentalmente para a maioria dos materiais empregados na engenharia, no entanto, está situada em geral entre 10 e 1000 vezes abaixo deste valor teórico. Na década de 1920, A. A. Griffith propôs que essa discrepância entre a resistência à tração teórica e a resistência à fratura observada poderia ser explicada pela presença de defeitos ou trincas muito pequenos, microscópicos, que sempre existem sob condições normais na superfície e no interior do corpo de um material. Esses defeitos deterioram a resistência à fratura, pois uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na extremidade. No entanto, a magnitude dessa amplificação depende da orientação e da geometria da trinca. Esse fenômeno está demonstrado na Fig. 8.7, que representa um perfil de tensões através de uma seção reta que contém uma trinca interna. Conforme indicado por este perfil, a magnitude dessa tensão localizada diminui em função da distância para a extremidade da trinca. Em posições mais distantes da extremidade, a tensão é igual à tensão nominal σ_0, ou melhor, à carga aplicada dividida pela área da seção reta da amostra (perpendicular a essa carga). Devido às suas habilidades em amplificar uma tensão aplicada em suas localizações, esses defeitos são algumas vezes conhecidos por **fatores de concentração de tensões**.

Se admitirmos que uma trinca possui um formato elíptico (ou que possui um formato circular) e está orientada de acordo com uma direção perpendicular à tensão aplicada, a tensão máxima na extremidade da trinca, σ_m, é igual a

$$\sigma_m = \sigma_0 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{\rho_e} \right)^{1/2} \right] \tag{8.1a}$$

onde σ_0 representa a magnitude da tensão de tração nominal aplicada, ρ_e representa o raio de curvatura da extremidade da trinca (Fig. 8.7*a*), e a representa o comprimento de uma trinca su-



(a) (b)

Fig. 8.6 (*a*) Fractografia eletrônica de varredura de ferro fundido dúctil mostrando uma superfície de fratura transgranular. Ampliação desconhecida. (De V. J. Colangelo e F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition. Copyright © 1987 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.) (*b*) Fractografia eletrônica de varredura mostrando uma superfície de fratura intergranular. 50×. (Reproduzido com permissão de *ASM Handbook*, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.)

perficial, ou metade do comprimento de uma trinca interna. Para uma microtrinca relativamente longa que possui um pequeno raio de curvatura da extremidade, o fator $(a/\rho_e)^{1/2}$ pode ser muito grande (certamente muito maior do que a unidade); sob essas circunstâncias, a Eq. 8.1a toma a forma

$$\sigma_m = 2\sigma_0\left(\frac{a}{\rho_e}\right)^{1/2} \tag{8.1b}$$

Assim sendo, σ_m será muitas vezes o valor de σ_0.

Algumas vezes, a razão σ_m/σ_0 é conhecida por *fator de concentração de tensões* K_e:

$$K_e = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2\left(\frac{a}{\rho_e}\right)^{1/2} \tag{8.2}$$

que é simplesmente uma medida do grau segundo o qual uma tensão externa é amplificada na extremidade de uma trinca.

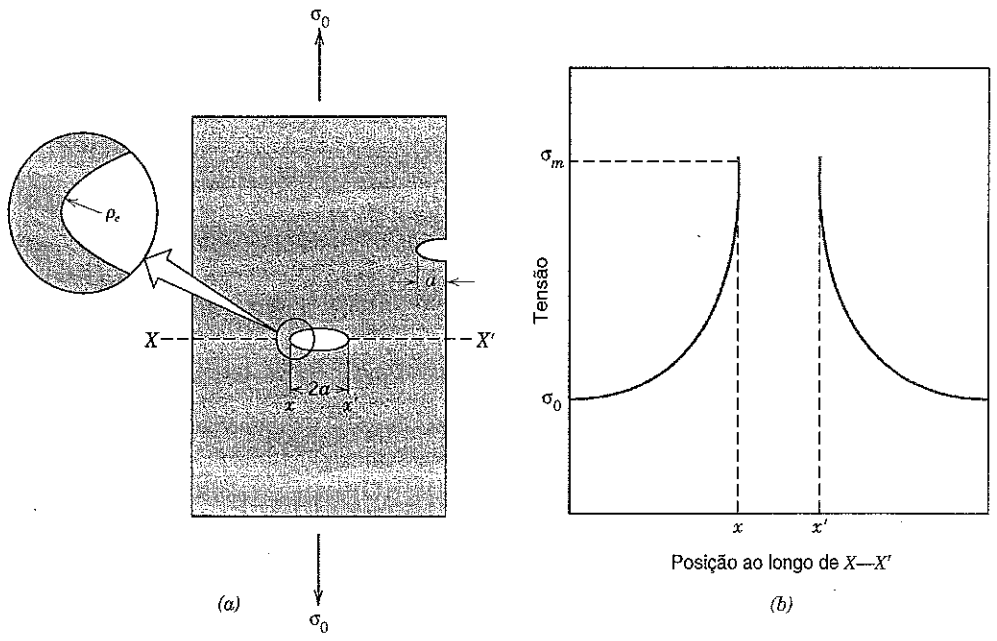


Fig. 8.7 (*a*) A geometria das trincas de superfície e internas. (*b*) Diagrama esquemático do perfil de tensão ao longo da linha *X*-*X*′ em (*a*), demonstrando a amplificação de tensão nas extremidades da trinca.

Com o objetivo de fazer comentários, deve ser dito que a amplificação da tensão não está restrita a esses defeitos microscópicos; ela pode ocorrer em descontinuidades internas de dimensões macroscópicas (por exemplo, vazios), em arestas vivas, e nos entalhes em grandes estruturas. A Fig. 8.8 mostra curvas de fatores de concentração de tensões teóricos para várias descontinuidades macroscópicas simples e comuns.

Além do mais, o efeito de um fator de concentração de tensões é mais significativo em materiais frágeis do que em materiais dúcteis. Para um material dúctil, a deformação plástica acontece quando a tensão máxima excede o limite de escoamento. Isso leva a uma distribuição mais uniforme das tensões na vizinhança do fator de concentração de tensões e ao desenvolvimento de um fator de concentração de tensões máximo que é menor do que o valor teórico. Tal escoamento e redistribuição de tensões não ocorre em qualquer grau expressivo ao redor de defeitos e descontinuidades em materiais frágeis; portanto, essencialmente, a concentração de tensões teórica irá resultar.

Griffith propôs então que todos os materiais frágeis contêm uma população de pequenos defeitos e trincas que possuem uma variedade de tamanhos, geometrias e orientações. A fratura irá resultar quando, com a aplicação de uma tensão de tração, a resistência à tração teórica do material é excedida na extremidade de um desses defeitos. Isso leva à formação de uma trinca que então se propaga rapidamente. Se nenhum defeito estivesse presente, a resistência à fratura seria igual à resistência à tração do material. Foram desenvolvidos *whiskers* metálicos e

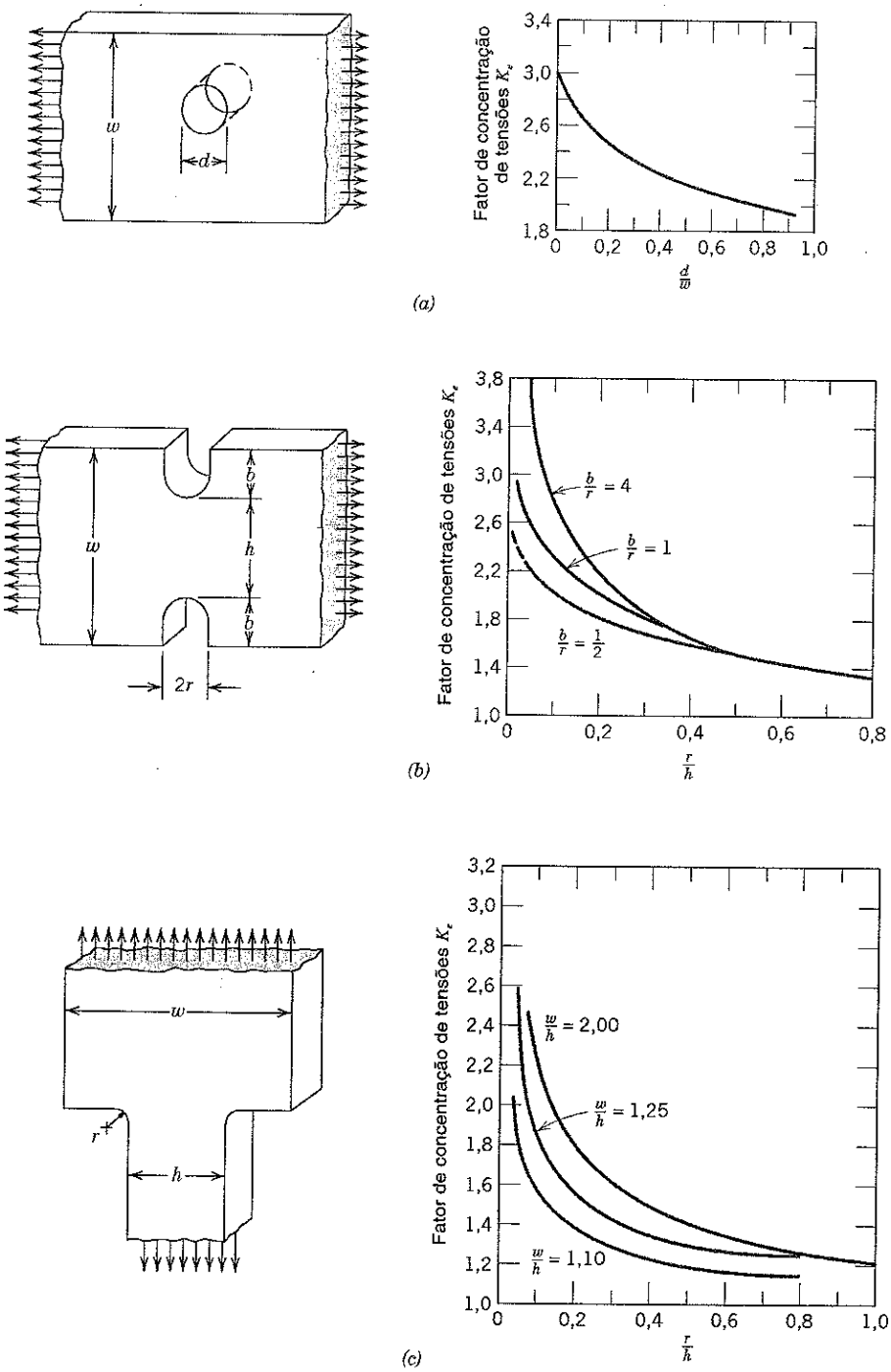


Fig. 8.8 Curvas de fatores de concentração de tensões teóricos para três formas geométricas simples. (De G. H. Neugebauer, *Prod. Eng.* (NY), Vol. 14, pp. 82-87, 1943.)

cerâmicos muito pequenos e virtualmente livres de defeitos, com resistências a fraturas que se aproximam de seus valores teóricos.

A TEORIA DE GRIFFITH DA FRATURA FRÁGIL

Durante a propagação de uma fissura, existe uma liberação do que é conhecido por *energia de deformação elástica*, ou seja, uma parte da energia que é armazenada no material à medida que ele é elasticamente deformado. Além disso, durante o processo de extensão da trinca são criadas nas faces de uma trinca novas superfícies livres que dão origem a um aumento na energia de superfície do sistema. Griffith desenvolveu um critério de propagação de trinca para uma trinca elíptica (Fig. 8.7*a*) pela execução de um balanço de energia usando essas duas energias. Ele demonstrou que a tensão crítica σ_c exigida para a propagação da trinca em um material frágil é descrita por

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a}\right)^{1/2} \tag{8.3}$$

onde

E = módulo de elasticidade
γ_s = energia de superfície específica
a = metade do comprimento de uma trinca interna

É importante observar que esta expressão não envolve o raio da extremidade da trinca ρ_e, como acontece com a equação para a concentração de tensões (Eq. 8.1); contudo, supõe-se que o raio seja suficientemente agudo (com dimensões da ordem do espaçamento interatômico) para aumentar a tensão local na extremidade acima da resistência à tração do material.

O desenvolvimento anterior se aplica somente a materiais completamente frágeis, para os quais não existe qualquer deformação plástica. A maioria dos metais e muitos polímeros de fato experimentam alguma deformação plástica durante a fratura; dessa forma, a extensão da trinca envolve mais do que a geração de somente um aumento na energia superficial. Essa complicação pode ser acomodada pela substituição de γ_s na Eq. 8.3 por $\gamma_s + \gamma_p$, onde γ_p representa a energia de deformação plástica que está associada com a extensão da trinca. Dessa forma,

$$\sigma_c = \left[\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a}\right]^{1/2} \tag{8.4a}$$

Para materiais altamente dúcteis, pode ser o caso de que $\gamma_p \gg \gamma_s$, de tal forma que

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_p}{\pi a}\right)^{1/2} \tag{8.4b}$$

Na década de 1950, G. R. Irwin preferiu incorporar tanto γ_s como γ_p em um único termo, $\mathcal{G}_c$, conforme

$$\mathcal{G}_c = 2(\gamma_s + \gamma_p) \tag{8.5}$$

$\mathcal{G}_c$ é conhecido por *taxa crítica de liberação de energia de deformação*. A incorporação da Eq. 8.5 na Eq. 8.4a, após algum rearranjo, leva a uma outra expressão para o critério de trinca de Griffith, de acordo com

$$\mathcal{G}_c = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} \tag{8.6}$$

Dessa forma, a extensão da trinca ocorre quando $\pi\sigma^2 a/E$ excede o valor de $\mathcal{G}_c$ para o material específico sendo considerado.

PROBLEMA-EXEMPLO 8.1

Uma placa relativamente grande de um vidro é submetida a uma tensão de tração de 40 MPa. Se a energia de superfície específica e o módulo de elasticidade para este vidro são de 0,3 J/m² e 69 GPa, respectivamente, determine o comprimento máximo de um defeito de superfície que é possível existir sem que ocorra uma fratura no material.

SOLUÇÃO

Para resolver este problema torna-se necessário empregar a Eq. 8.3. O rearranjo dessa expressão tal que a seja a variável dependente, e observando que $\sigma = 40$ MPa, $\gamma_s = 0{,}3$ J/m², e $E = 69$ GPa, leva a

$$a = \frac{2E\gamma_s}{\pi\sigma^2}$$

$$= \frac{(2)(69 \times 10^9\ \text{N/m}^2)(0{,}3\ \text{N/m})}{\pi(40 \times 10^6\ \text{N/m}^2)^2}$$

$$= 8{,}2 \times 10^{-6}\ \text{m} = 0{,}0082\ \text{mm} = 8{,}2\ \mu\text{m}$$

ANÁLISE DE TENSÃO DE TRINCAS

Enquanto continuamos a explorar o desenvolvimento da mecânica da fratura, vale a pena examinar as distribuições de tensão na vizinhança da extremidade de uma trinca que está avançando. Existem três maneiras fundamentais, ou modos, segundo as quais a carga pode operar sobre uma trinca, e cada uma irá afetar um deslocamento diferente da superfície da trinca; estes modos estão ilustrados na Fig. 8.9. O modo I consiste em um modo de abertura (ou de tração), enquanto os modos II e III são modos de deslizamento e de rasgamento, respectivamente. O modo I é encontrado com maior freqüência, e somente ele será tratado nas discussões que se seguem sobre a mecânica da fratura.

Para esta configuração do modo I, as tensões atuando sobre um elemento de material estão mostradas na Fig. 8.10. Usando os princípios da teoria elástica e a notação indicada, as tensões de tração (σ_x e σ_y) e de cisalhamento (τ_{xy}) são funções tanto da

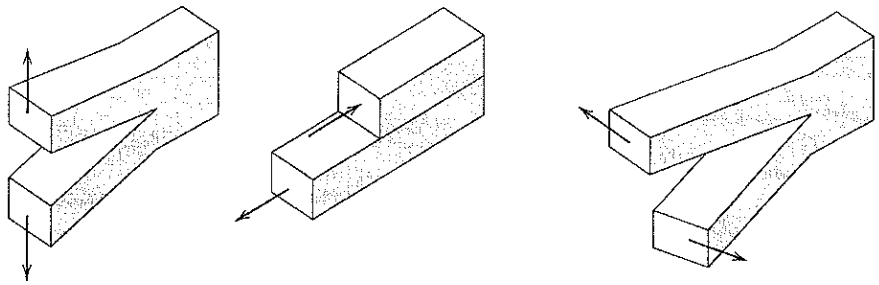


Fig. 8.9 Os três modos de deslocamento da superfície da trinca. (*a*) Modo I, modo de abertura ou tração; (*b*) modo II, modo de deslizamento; e (*c*) modo III, modo de rasgamento.

distância radial r como do ângulo θ, de acordo com o seguinte:[1]

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_x(\theta) \tag{8.7a}$$

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_y(\theta) \tag{8.7b}$$

$$\tau_{xy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{xy}(\theta) \tag{8.7c}$$

Se a placa é fina em comparação com as dimensões da trinca, então $\sigma_z = 0$, ou diz-se existir uma condição de *tensão plana*. No outro extremo (uma placa relativamente grossa), $\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y)$, e o estado é referido como sendo um de **deformação plana** (uma vez que $\epsilon_z = 0$); nessa expressão, ν representa o coeficiente de Poisson.

Nas Eqs. 8.7, o parâmetro K é conhecido por **fator de intensidade de tensão**; seu uso proporciona uma especificação conveniente da distribuição de tensão ao redor de um defeito. Deve-se observar que este fator de intensidade de tensão e o fator de concentração de tensões K_e na Eq. 8.2, embora sejam semelhantes, não são equivalentes.

O fator de intensidade de tensão está relacionado à tensão aplicada e ao comprimento da trinca, de acordo com a seguinte equação:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{8.8}$$

Aqui Y representa um parâmetro ou função adimensional que depende tanto dos tamanhos quanto das geometrias da trinca e da amostra, bem como da maneira de aplicação da carga. Mais será dito a respeito de Y na discussão que se segue. Além disso, deve-se observar que K possui as unidades não usuais de $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ($\text{psi}\sqrt{\text{pol.}}$ [alternativamente, $\text{ksi}\sqrt{\text{pol.}}$]).

TENACIDADE À FRATURA

Na discussão anterior, foi desenvolvido um critério para a propagação de trincas em um material frágil contendo um defeito; a fratura ocorre quando o nível de tensão aplicado excede algum valor crítico σ_c (Eq. 8.3). De maneira semelhante, uma vez que as tensões na vizinhança da ponta de uma trinca podem ser definidas em termos do fator de intensidade de tensão, existe um valor crítico de K que pode ser usado para especificar as condições para uma fratura frágil; esse valor crítico é conhecido por **tenacidade à fratura** K_c, e, a partir da Eq. 8.8, é definido pela expressão

$$K_c = Y(a/W)\sigma_c\sqrt{\pi a} \tag{8.9}$$

Aqui, novamente σ_c representa a tensão crítica para a propagação da trinca, e agora representamos Y como sendo uma função tanto do comprimento da trinca (a) quanto da largura do componente (W), isto é, possui a forma de $Y(a/W) = f(a/W)$.

Em relação a essa função $Y(a/W)$, à medida que a razão a/W se aproxima de zero (isto é, para planos muito amplos e fissuras

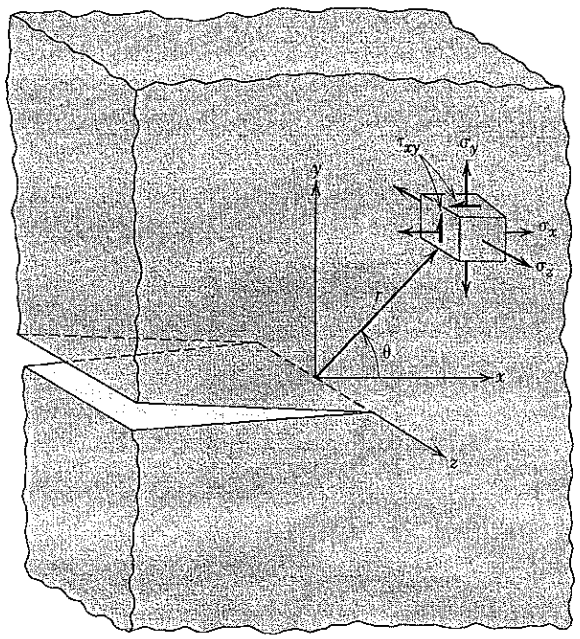


Fig. 8.10 As tensões que estão atuando na frente de uma trinca que está carregada segundo uma configuração de modo I, em tração.

[1] As funções $f(\theta)$ são as seguintes:

$$f_x(\theta) = \cos\frac{\theta}{2}\left(1 - \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\operatorname{sen}\frac{3\theta}{2}\right)$$

$$f_y(\theta) = \cos\frac{\theta}{2}\left(1 + \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\operatorname{sen}\frac{3\theta}{2}\right)$$

$$f_{xy}(\theta) = \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2}$$

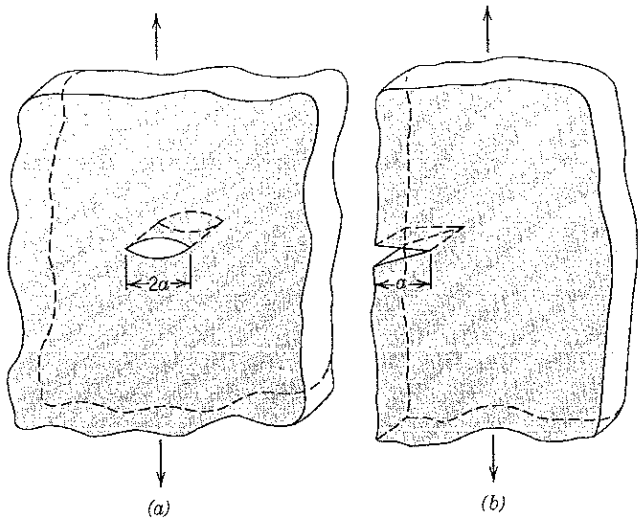


Fig. 8.11 Representações esquemáticas de (*a*) uma trinca interior em uma placa com largura infinita, e (*b*) uma trinca aresta em uma placa com largura semi-infinita.

pequenas), o valor de $Y(a/W)$ se aproxima da unidade. Por exemplo, para uma placa com largura infinita que possui uma trinca ao longo da sua espessura, Fig. 8.11*a*, o termo $Y(a/W) = 1{,}0$; enquanto para uma placa com largura semi-infinita que contém uma trinca em aresta com comprimento a (Fig. 8.11*b*), $Y(a/W) \cong 1{,}1$. Para componentes com dimensões finitas, são exigidas expressões matemáticas para $Y(a/W)$ (com freqüência, relativamente complexas) em termos de a/W. Por exemplo, para uma placa com uma trinca localizada exatamente no seu centro (através da sua espessura), com largura W (Fig. 8.12),

$$Y(a/W) = \left(\frac{W}{\pi a}\,\mathrm{tg}\,\frac{\pi a}{W}\right)^{1/2} \tag{8.10}$$

Aqui, o argumento $\pi a/W$ para a tangente está expresso em radianos, e não em graus. Com freqüência, uma configuração específica componente-trinca é plotada em termos de $Y(a/W)$ em função de a/W (ou alguma variação de a/W). Vários desses gráficos estão mostrados nas Fig. 8.13*a*, *b* e *c*; as equações que são usadas para calcular os valores de K_c estão incluídas nas figuras.

Por definição, a tenacidade à fratura é uma propriedade que representa a medida da resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca está presente. As suas unidades são as mesmas unidades do fator de intensidade de tensão (isto é, $\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$ ou $\mathrm{psi}\sqrt{\mathrm{pol.}}$).

Para amostras relativamente finas, o valor de K_c dependerá e diminuirá com o aumento da espessura da amostra B, conforme está indicado na Fig. 8.14. Finalmente, K_c se torna independente de B, momento em que se diz existir a condição de deformação plana.[2] O valor de K_c constante para amostras mais grossas é conhecido por **tenacidade à fratura em deformação plana**, K_{Ic}, que também é definida pela expressão[3]

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{8.11}$$

Essa é a tenacidade à fratura normalmente citada, uma vez que o seu valor é sempre menor do que K_c. O índice subscrito I em K_{Ic} indica que este valor crítico de K aplica-se ao modo I de deslocamento de trincas, conforme está ilustrado na Fig. 8.9*a*. Materiais frágeis, para os quais não é possível uma deformação plástica apreciável na frente de uma trinca que está avançando, possuem baixos valores de K_{Ic} e são vulneráveis a fraturas catastróficas. Por outro lado, os valores de K_{Ic} são relativamente grandes para os materiais dúcteis. A mecânica da fratura é especialmente útil para prever fraturas catastróficas em materiais que possuem dutilidades intermediárias. Os valores de tenacidade à fratura em deformação plana para vários materiais diferentes estão apresentados na Tabela 8.1; o Apêndice B.5 contém uma lista mais completa de valores de K_{Ic}.

O fator de intensidade de tensão K nas Eq. 8.7 e a tenacidade à fratura em deformação plana K_{Ic} estão relacionados um ao outro da mesma maneira que estão a tensão e a tensão limite de escoamento. Um material pode ser submetido a muitos valores de tensão; contudo, existe um nível de tensão específico para o qual o material se deforma de maneira plástica, isto é, o limite de escoamento. De maneira semelhante, é possível uma variedade de valores de K diferentes, enquanto o valor de K_{Ic} é único para um material específico e indica as condições de tamanho do defeito e de tensão necessários para a fratura frágil.

Diversas técnicas de ensaio diferentes são usadas para medir o valor de K_{Ic}.[4] Virtualmente, qualquer tamanho e forma de corpo de prova consistente com o modo I de deslocamento de trincas pode ser utilizado, e valores precisos serão obtidos desde que o parâmetro de escala de Y na Eq. 8.11 tenha sido determinado de maneira apropriada.

A tenacidade à fratura em deformação plana K_{Ic} é uma propriedade fundamental dos materiais que depende de muitos fatores, sendo os de maior influência a temperatura, a taxa de deformação e a microestrutura. A magnitude de K_{Ic} diminui com o aumento da taxa de deformação e a diminuição da temperatura. Adicionalmente, uma melhoria no limite de escoamento induzi-

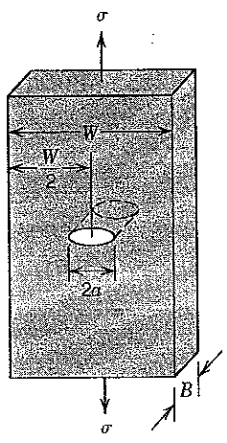


Fig. 8.12 Representação esquemática de uma placa plana com largura finita que possui uma trinca central através da sua espessura.

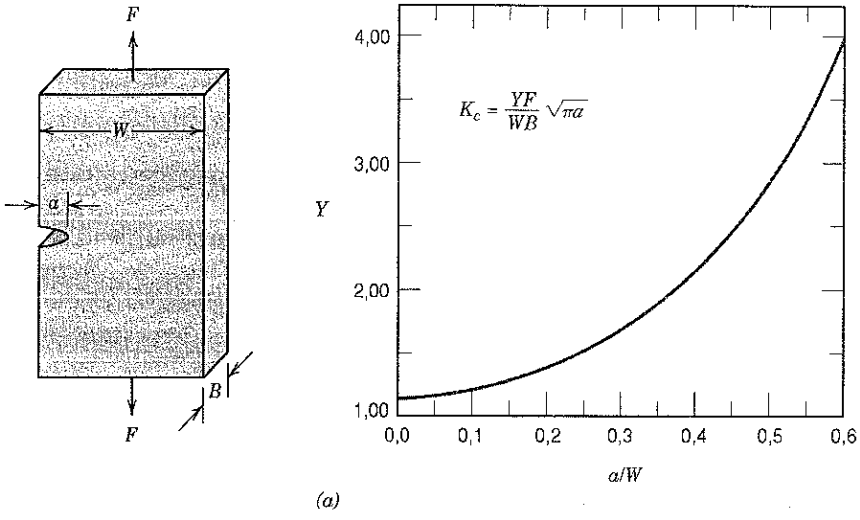
[2] Experimentalmente, verificou-se que para condições de deformação plana

$$B \geq 2{,}5\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_e}\right)^2 \tag{8.12}$$

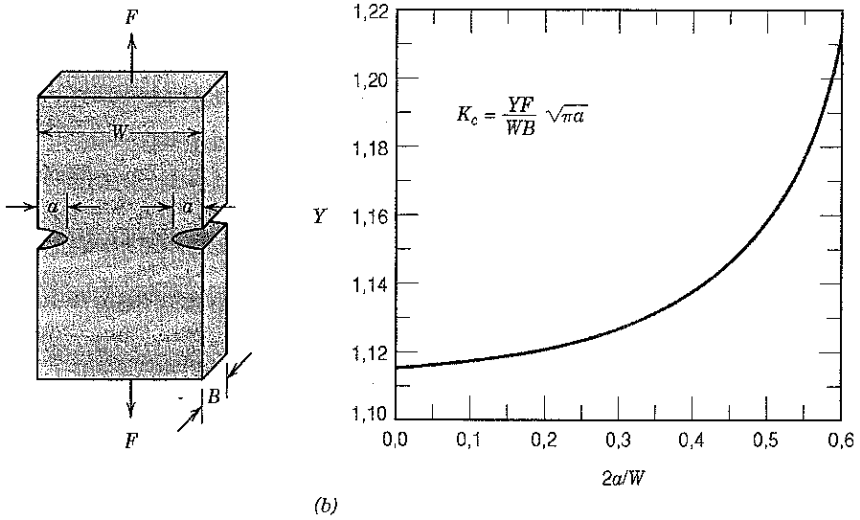
onde σ_e representa a tensão limite de escoamento do material para uma pré-deformação de 0,002.

[3] Nas discussões que se seguem, usaremos o símbolo Y para designar $Y(a/W)$, com o objetivo de simplificar a forma das equações.

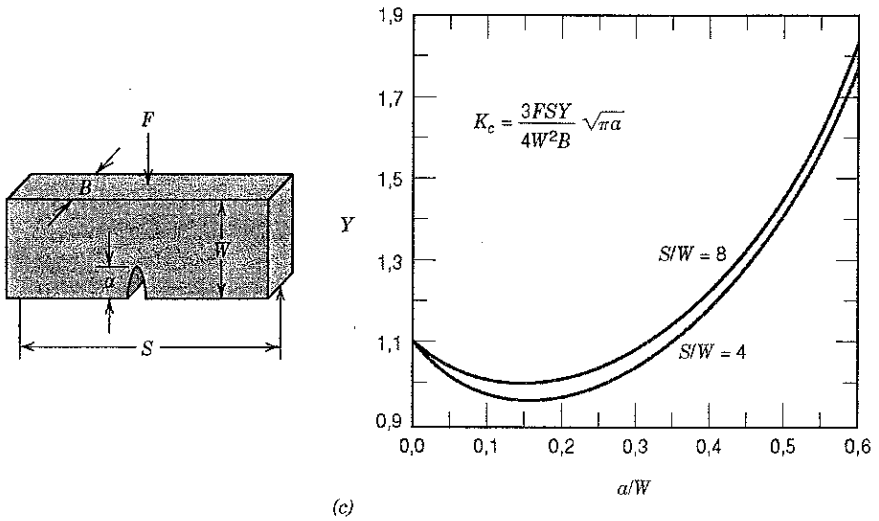
[4] Ver, por exemplo, a Norma ASTM E399, "Standard Test Method for Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materials" (Método Padronizado para Ensaio de Tenacidade à Fratura em Deformação Plana de Materiais Metálicos).



(a)



(b)



(c)

Fig. 8.13 Curvas de calibração para Y para três geometrias trinca-placa simples. (Copyright da ASTM. Reimpresso sob permissão.)

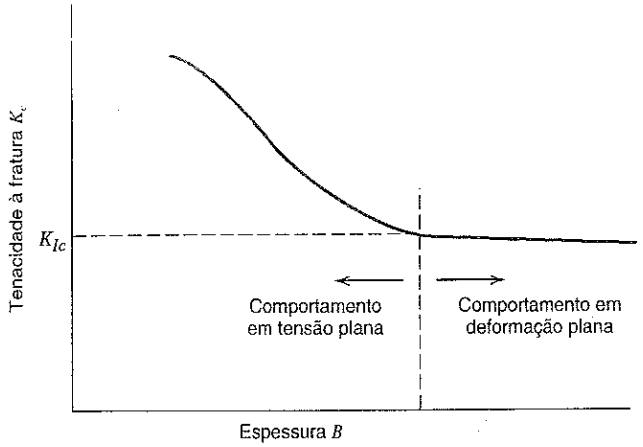


Fig. 8.14 Representação esquemática mostrando o efeito da espessura da placa sobre a tenacidade à fratura.

da por soluções sólidas ou por adições de dispersão ou por encruamento produz em geral um decréscimo correspondente em K_{Ic}. Além disso, K_{Ic} aumenta em geral com a redução no tamanho do grão, à medida que a composição e outras variáveis microestruturais são mantidas constantes. Para alguns dos materiais listados na Tabela 8.1, os seus limites de escoamento foram ali incluídos.

PROJETOS UTILIZANDO A MECÂNICA DA FRATURA

De acordo com as Eqs. 8.9 e 8.11, três variáveis devem ser consideradas em relação à possibilidade de fratura de algum componente estrutural, quais sejam: a tenacidade à fratura (K_c) ou a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}), a tensão imposta (σ) e o tamanho do defeito (a), assumindo, obviamente, que Y tenha sido determinado. Ao projetar um componente é importante, em primeiro lugar, decidir quais dessas variáveis estão restritas pela aplicação e quais estão sujeitas a controle pelo projeto. Por exemplo, a seleção de materiais (e portanto de K_c e K_{Ic}) é ditada com freqüência por fatores tais como a densidade (para aplicações que exigem um peso leve) ou de acordo com as características de corrosão do ambiente. Ou, o tamanho permissível do defeito é medido ou especificado pelas limitações das técnicas de detecção de defeito disponíveis. É importante compreender, entretanto, que uma vez que qualquer combinação de dois dos parâmetros acima seja estabelecida, o terceiro parâmetro se torna fixo (Eqs. 8.9 e 8.11). Por exemplo, suponha que K_{Ic} e a magnitude de a estejam especificados pelas restrições da aplicação; portanto, a tensão de projeto (ou crítica) σ_c deverá ser de

$$\sigma_c \leq \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}} \tag{8.13}$$

Por outro lado, se o nível de tensão e a tenacidade à fratura em deformação plana estiverem fixados por uma condição de projeto, então o tamanho máximo permissível para um defeito a_c é de

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y}\right)^2 \tag{8.14}$$

Foram desenvolvidas inúmeras técnicas de ensaios não-destrutivos (NDT — *nondestructive test*) que permitem a detecção e a medição de defeitos, tanto internos como de superfície. Tais métodos NDT são usados para evitar a ocorrência de fraturas catastróficas, mediante o exame dos componentes estruturais para determinar se existem defeitos ou falhas com dimensões que se aproximam do tamanho crítico.

Tabela 8.1 Dados de Limite de Escoamento e Tenacidade à Fratura em Deformação Plana a Temperatura Ambiente para Materiais de Engenharia Selecionados

	Limite de Escoamento		K_{Ic}	
Material	*MPa*	*ksi*	$MPa\sqrt{m}$	$ksi\sqrt{pol.}$
Metais				
Liga de Alumínio[a] (7075-T651)	495	72	24	22
Liga de Alumínio[a] (2024-T3)	345	50	44	40
Liga de Titânio[a] (Ti-6Al-4V)	910	132	55	50
Aço-Liga[a] (4340 temperado a 260°C)	1640	238	50,0	45,8
Aço-Liga[a] (4340 temperado a 425°C)	1420	206	87,4	80,0
Cerâmicos				
Concreto	—	—	0,2–1,4	0,18–1,27
Vidro à Base de Cal de Soda	—	—	0,7–0,8	0,64–0,73
Óxido de Alumínio	—	—	2,7–5,0	2,5–4,6
Polímeros				
Poliestireno (PS)	—	—	0,7–1,1	0,64–1,0
Metacrilato de Polimetila (PMMA)	53,8–73,1	7,8–10,6	0,7–1,6	0,64–1,5
Policarbonato (PC)	62,1	9,0	2,2	2,0

[a] **Fonte:** Reimpresso com permissão, *Advanced Materials and Processes*, ASM International, © 1990.

PROBLEMA-EXEMPLO 8.2

Um componente estrutural na forma de uma placa muito ampla, conforme está mostrado na Fig. 8.11*a*, deve ser fabricado a partir de um aço 4340. Duas chapas dessa liga, cada uma tendo sido submetida a um tratamento térmico diferente e, portanto, possuindo propriedades mecânicas diferentes, estão disponíveis. Uma, chamada de material A, possui um limite de escoamento de 860 MPa (125.000 psi) e uma tenacidade à fratura em deformação plana de 98,9 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (90 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Para a outra, o material Z, os valores de σ_e e K_{Ic} são 1515 MPa (220.000 psi) e 60,4 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (55 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$), respectivamente.

(a) Para cada liga, determine se condições de deformação plana prevalecem ou não, considerando que a placa possui uma espessura de 10 mm (0,39 pol.).

(b) Não é possível detectar defeitos com dimensões inferiores a 3 mm, que consiste no limite da resolução do aparelho para detecção de defeitos. Se a espessura da placa é suficiente para que o valor de K_{Ic} possa ser usado, determine se um defeito crítico está ou não sujeito a detecção. Admita que o nível de tensão de projeto seja de metade do limite de escoamento; ainda, para essa configuração, o valor de Y equivale a 1,0.

SOLUÇÃO

(a) A deformação plana é estabelecida pela Eq. 8.12. Para o material A,

$$B = 2,5\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_e}\right)^2 = 2,5\left(\frac{98,9\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{860\ \text{MPa}}\right)^2$$
$$= 0,033\ \text{m} = 33\ \text{mm}\ (1,30\ \text{pol.})$$

Dessa forma, as condições de deformação plana *não* se aplicam ao material A, pois esse valor de B é superior a 10 mm, a verdadeira espessura da placa; o caso é de tensão plana e deve ser tratado como tal.

E para o material Z,

$$B = 2,5\left(\frac{60,4\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{1515\ \text{MPa}}\right)^2 = 0,004\,\text{m} = 4,0\,\text{mm}\,(0,16\ \text{pol.})$$

que é inferior à verdadeira espessura da placa; portanto, o caso é de deformação plana.

(b) Precisamos determinar somente o tamanho crítico do defeito para o material Z, pois a condição para o material A não é de deformação plana, de tal modo que K_{Ic} não pode ser usado. Empregando a Eq. 8.14 e tomando o valor de σ como sendo de $\sigma_e/2$, temos

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{60,4\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{(1)(1515/2)\ \text{MPa}}\right)^2$$
$$= 0,002\ \text{m} = 2,0\,\text{mm}\,(0,079\ \text{pol.})$$

Dessa forma, o tamanho crítico para o defeito no caso do material Z não está sujeito a detecção, uma vez que este tamanho crítico é de menos de 3 mm.

EXEMPLO DE PROJETO 8.1

Considere o tanque esférico com paredes finas, raio r e espessura t (Fig. 8.15) que pode ser usado como um vaso de pressão.

(a) Um projeto para esse tanque exige que ocorra o escoamento do material da parede antes da falha, como um resultado da formação de uma trinca de tamanho crítico e a sua subseqüente propagação rápida. Dessa forma, a distorção plástica da

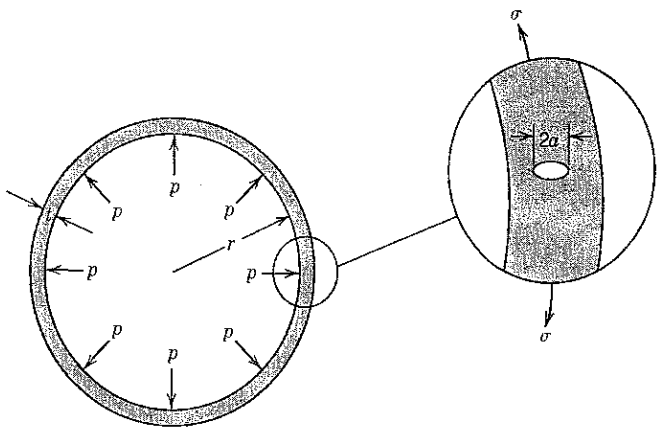


Fig. 8.15 Diagrama esquemático mostrando a seção reta de um tanque esférico que está sujeito a uma pressão interna p, e que possui uma trinca radial com comprimento $2a$ em sua parede.

parede pode ser observada e a pressão dentro do tanque liberada antes da ocorrência de uma falha catastrófica. Conseqüentemente, são desejáveis materiais que possuam grandes comprimentos de trinca críticos. Com base nesse critério, classifique as ligas metálicas listadas na Tabela B.5, no Apêndice B, em função do tamanho de trinca crítico, do mais comprido para o mais curto.

(b) Uma alternativa de projeto usada com freqüência para vasos de pressão é conhecida por *vazar antes de quebrar*. Usando princípios da mecânica da fratura, é feita uma contingência para que ocorra o crescimento de uma trinca através da espessura da parede do vaso antes da ocorrência de uma propagação rápida da trinca (Fig. 8.15). Dessa forma, a trinca irá penetrar completamente a parede sem que ocorra uma fratura catastrófica, permitindo a sua detecção pelo vazamento do fluido pressurizado. Com esse critério, o comprimento crítico da trinca a_c (isto é, metade do comprimento interno total da trinca) é tomado como sendo igual à espessura do vaso de pressão, t. A utilização de $a_c = t$, em vez de $a_c = t/2$, assegura que o vazamento do fluido irá ocorrer antes que haja o acúmulo de pressões perigosamente altas. Usando esse critério, classifique as ligas metálicas na Tabela B.5, no Apêndice B, em função da pressão máxima permissível.

Para esse vaso de pressão esférico, a tensão circunferencial na parede, σ, é uma função da pressão no vaso, p, e do raio, r, e espessura da parede, t, de acordo com a relação

$$\sigma = \frac{pr}{2t} \tag{8.15}$$

Para ambas as partes, (a) e (b), assuma uma condição de deformação plana.

SOLUÇÃO

(a) Para o primeiro critério de projeto, deseja-se que a tensão circunferencial na parede seja inferior ao limite de escoamento do material. A substituição de σ_e por σ na Eq. 8.11, juntamente com a incorporação de um fator de segurança N, leva a

$$K_{Ic} = Y\left(\frac{\sigma_e}{N}\right)\sqrt{\pi\, a_c} \tag{8.16}$$

onde a_c representa o comprimento crítico da trinca. Resolvendo para a_c, obtém-se a seguinte expressão:

$$a_c = \frac{N^2}{Y^2\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_e}\right)^2 \tag{8.17}$$

Portanto, o comprimento crítico da trinca é proporcional ao quadrado da razão K_{Ic}/σ_e, que é a base para a classificação das ligas metálicas da Tabela B.5. A classificação está apresentada na Tabela 8.2, onde pode ser visto que o aço médio carbono (1040), com maior razão K_{Ic}/σ_e, possui o mais longo comprimento crítico de trinca e, portanto, é o material mais desejável com base neste critério.

(b) Como observado anteriormente, o critério de vazamento antes da quebra é atendido exatamente quando a metade do comprimento da trinca interna equivale à espessura do vaso de pressão, isto é, quando $a = t$. A substituição de $a = t$ na Eq. 8.11 fornece

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi t} \tag{8.18}$$

E, a partir da Eq. 8.15,

$$t = \frac{pr}{2\sigma} \tag{8.19}$$

Tabela 8.2 Classificação de Várias Ligas Metálicas em Função do Comprimento Crítico da Trinca (Critério de Escoamento) para um Vaso de Pressão Esférico com Paredes Finas

Material	$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_e}\right)^2$ *(mm)*
Aço com teor médio de carbono (1040)	43,1
Magnésio AZ31B	19,6
Alumínio 2024 (T3)	16,3
Titânio Ti-5Al-2,5Sn	6,6
Aço 4140 (revenido a 482°C)	5,3
Aço 4340 (revenido a 425°C)	3,8
Titânio Ti-6Al-4V	3,7
Aço 17-7PH	3,4
Alumínio 7075 (T651)	2,4
Aço 4140 (revenido a 370°C)	1,6
Aço 4340 (revenido a 260°C)	0,93

Tabela 8.3 Classificação de Várias Ligas Metálicas em Função da Pressão Máxima Permissível (Critério do Vazamento Antes da Quebra) para um Vaso de Pressão Esférico com Paredes Finas

Material	$\frac{K_{Ic}^2}{\sigma_e}$ *(MPa · m)*
Aço com teor médio de carbono (1040)	11,2
Aço 4140 (revenido a 482°C)	6,1
Titânio Ti-5Al-2,5Sn	5,8
Alumínio 2024 (T3)	5,6
Aço 4340 (revenido a 425°C)	5,4
Aço 17-7PH	4,4
Magnésio AZ31B	3,9
Titânio Ti-6Al-4V	3,3
Aço 4140 (revenido a 370°C)	2,4
Aço 4340 (revenido a 260°C)	1,5
Alumínio 7075 (T651)	1,2

A tensão é substituída pelo limite de escoamento, visto que o tanque deve ser projetado para conter a pressão sem escoar; além disso, a substituição da Eq. 8.19 na Eq. 8.18, após algum rearranjo, fornece a seguinte expressão:

$$p = \frac{2}{Y^2 \pi r}\left(\frac{K_{Ic}^2}{\sigma_e}\right) \tag{8.20}$$

Assim, para um dado vaso esférico com raio r, a pressão máxima permissível, consistente com esse critério de vazamento antes da quebra, é proporcional a K_{Ic}^2/σ_e. Na Tabela 8.3, os mesmos vários materiais estão classificados de acordo com essa razão K_{Ic}^2/σ_e; como pode ser observado, o aço médio carbono suportará as pressões mais elevadas.

Das onze ligas metálicas que estão listadas na Tabela B.5, o aço médio carbono está classificado em primeiro lugar de acordo tanto com o critério de escoamento como com o critério de vazamento antes da quebra. Por essas razões, muitos vasos de pressão são construídos em aços médio carbono quando condições de temperaturas extremas e de corrosão são critérios que não precisam ser considerados.

8.6 Ensaios de Fratura por Impacto

Antes do advento da mecânica da fratura como uma disciplina científica, foram estabelecidas técnicas de ensaio por impacto, de modo a se determinar as características de fratura dos materiais. Concluiu-se que os resultados de ensaios de tração em laboratório não poderiam ser extrapolados para prever o comportamento de fraturas; por exemplo, sob algumas circunstâncias, metais normalmente dúcteis fraturam abruptamente e com muito pouca deformação plástica. As condições dos ensaios de impacto eram escolhidas para representar aquelas condições mais severas em relação ao potencial de ocorrência de uma fratura, quais sejam, (1) deformação a uma temperatura relativamente baixa, (2) uma elevada taxa de deformação, e (3) um estado de tensão triaxial (que pode ser introduzido pela presença de um entalhe).

TÉCNICAS DE ENSAIO POR IMPACTO

Dois ensaios padronizados,[5] as técnicas **Charpy** e **Izod**, foram concebidos e são ainda utilizados para medir a **energia de impacto**, algumas vezes também chamada de *tenacidade ao entalhe*. A técnica Charpy do entalhe em "V" de (CVN) é a mais comumente usada nos Estados Unidos. Tanto na técnica Charpy como na técnica Izod, o corpo de prova possui o formato de uma barra com seção reta quadrada, na qual é usinado um entalhe com formato em "V" (Fig. 8.16*a*). O equipamento para realização dos ensaios de impacto com entalhe em "V" está ilustrado esquematicamente na Fig. 8.16*b*. A carga é aplicada como um impacto instantâneo de um martelo de pêndulo balanceado que é liberado de uma posição elevada que se encontra a uma altura fixa h. A amostra fica posicionada na base, conforme está mostrado. Com a liberação, uma aresta em forma de faca montada sobre o pêndulo atinge e fratura o corpo de prova exatamente no entalhe, que atua como um ponto de concentração de tensões para este impacto de alta velocidade. O pêndulo continua o seu balanço, elevando-se até uma altura máxima h', que é inferior a h. A absorção de energia, computada a partir da diferença entre h e h', representa uma medida da energia do impacto. A diferença principal entre as técnicas Charpy e Izod está na maneira como o corpo de prova é sustentado, conforme está ilustrado na Fig. 8.16*b*. Além disso, esses testes são denominados ensaios de impacto, com base na maneira como é feita a aplicação da carga. Variáveis que incluem o tamanho e o formato do corpo de prova, bem como a configuração e a profundidade do entalhe, influenciam os resultados dos testes.

Tanto a tenacidade à fratura em deformação plana quanto esses ensaios de impacto determinam as propriedades de fratura dos materiais. A primeira é de natureza quantitativa, pelo fato de uma propriedade específica do material ser determinada (isto é, K_{Ic}).

[5] Norma ASTM E23, "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials" (Métodos Padrões de Ensaio para Testes de Impacto em Barras com Entalhe de Materiais Metálicos).

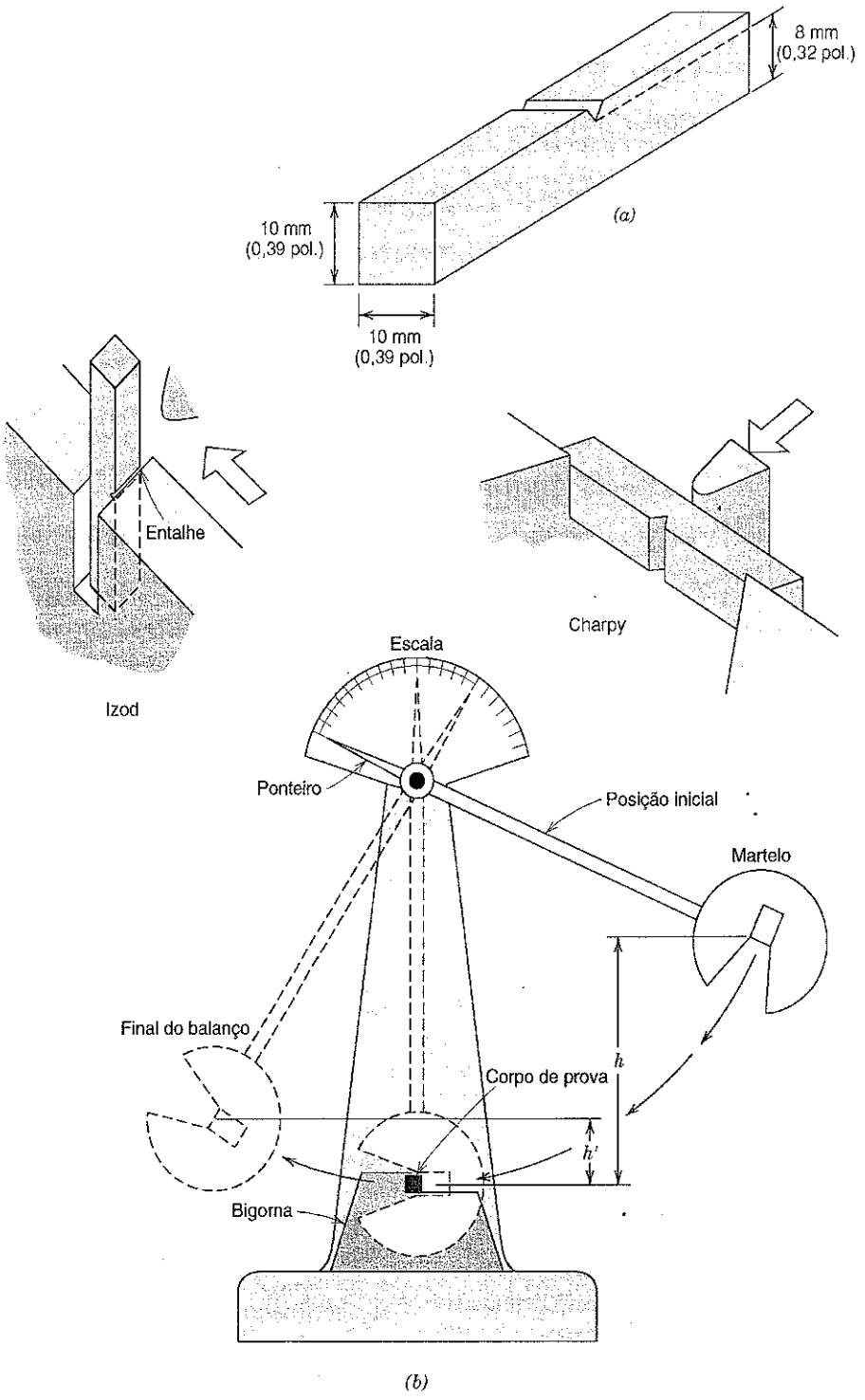


Fig. 8.16 (*a*) Corpo de prova utilizado em ensaios de impacto Charpy e Izod. (*b*) Um desenho esquemático de um equipamento para ensaios de impacto. O martelo é liberado de uma altura fixa h e atinge o corpo de prova; a energia gasta na fratura é refletida pela diferença entre h e a altura de balanço h'. Também estão mostrados os posicionamentos dos corpos de prova para os ensaios Charpy e Izod. (A Fig. (*b*) foi adaptada de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 13. Copyright © 1965 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

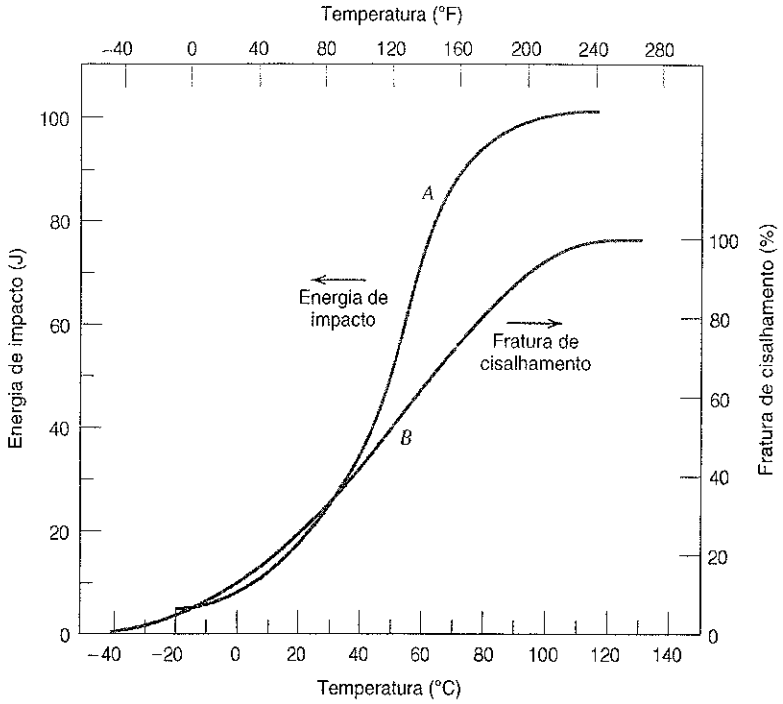


Fig. 8.17 A dependência com a temperatura da energia de impacto Charpy com entalhe em "V" (curva *A*) e do percentual de fratura de cisalhamento (curva *B*) para um aço A283. (Reimpresso do *Welding Journal*. Usado sob permissão da American Welding Society.)

Os resultados dos ensaios de impacto, por outro lado, são de natureza mais qualitativa e são de uso restrito quando os objetivos são de projeto. As energias de impacto são de interesse principalmente em termos relativos, bem como para se realizar comparações (os valores absolutos possuem pouco significado). Foram feitas tentativas para correlacionar as tenacidades à fratura em deformação plana às energias CVN, tendo sido obtido apenas um sucesso limitado. Os ensaios de tenacidade à fratura em deformação plana não são tão simples de executar como os ensaios de impacto; além disso, os equipamentos e os corpos de prova são mais caros.

TRANSIÇÃO DÚCTIL–FRÁGIL

Uma das principais funções dos ensaios de Charpy e Izod é a de determinar se um material experimenta ou não uma **transição dúctil–frágil** com a diminuição da temperatura e, se este for o caso, as faixas de temperaturas ao longo das quais isso acontece. A transição dúctil–frágil está relacionada à dependência da absorção da energia de impacto medida em relação à temperatura. Essa transição está representada para um aço pela curva *A* na Fig. 8.17. Sob temperaturas mais elevadas, a energia CVN é relativamente grande, o que corresponde a um modo de fratura dútil. À medida que a temperatura é reduzida, a energia de impacto cai repentinamente ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente estreita, abaixo da qual a energia possui um valor constante, porém pequeno; isto é, o modo de fratura é frágil.

Alternativamente, a aparência da superfície da falha é um indicativo da natureza da fratura, e pode ser usada em determinações da temperatura de transição. No caso de fraturas dúcteis, essa superfície parece fibrosa ou opaca (ou de caráter de cisalhamento). De maneira contrária, superfícies totalmente frágeis possuem uma textura granular (brilhosa) (ou de caráter de clivagem). Ao longo da transição dúctil–frágil, existirão características de ambos os tipos (Fig. 8.18). Freqüentemente, o percentual de fratura de cisalhamento é plotado como uma função da temperatura (curva *B* na Fig. 8.17).

Para muitas ligas, existe uma faixa de temperaturas ao longo da qual ocorre a transição dúctil–frágil (Fig. 8.17); isso apresen-

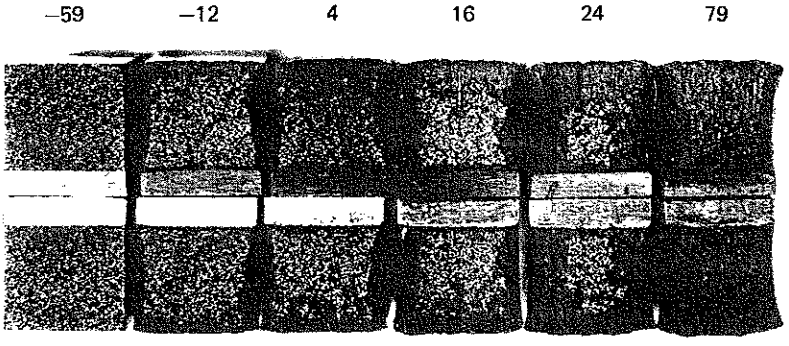


Fig. 8.18 Fotografia de superfícies de fratura de corpos de prova de um aço A36 que foram testados às temperaturas indicadas (em °C) segundo o ensaio Charpy com entalhe em "V". (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition, Fig. 9.6, p. 329. Copyright © 1989 de John Wiley & Sons, Inc., New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

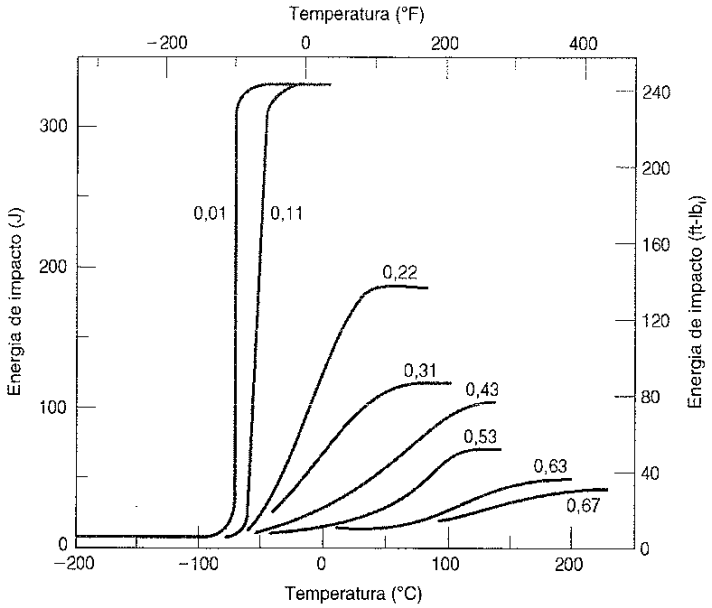


Fig. 8.19 Influência do teor de carbono sobre o comportamento da energia Charpy com entalhe em "V" versus temperatura para aço. (Reimpresso com permissão da ASM International, Metals Park, OH 44073-9989, USA; J. A. Reinbolt e W. J. Harris, Jr., "Effect of Alloying Elements on Notch Toughness of Pearlitic Steels," *Transactions of ASM*, Vol. 43, 1951.)

ta alguma dificuldade para se especificar uma única temperatura de transição dúctil–frágil. Nenhum critério explícito foi estabelecido, de tal modo que essa temperatura é freqüentemente definida como sendo aquela temperatura na qual a energia de CVN assume algum dado valor (por exemplo, 20 J ou 15 ft-lb$_f$), ou que corresponde a uma dada aparência de fratura (por exemplo, fratura 50% fibrosa). A questão fica ainda mais complicada à medida que uma temperatura de transição diferente pode ser obtida para cada um desses critérios. Talvez a temperatura de transição mais conservadora seja aquela para a qual a superfície de fratura se torna 100% fibrosa; com base nisto, a temperatura de transição é de aproximadamente 110°C (230°F) para a liga de aço retratada na Fig. 8.17.

Estruturas construídas a partir de ligas que exibem esse comportamento dúctil–frágil devem ser usadas somente a temperaturas acima da temperatura de transição, a fim de evitar fraturas frágeis e catastróficas. Exemplos clássicos desse tipo de fratura ocorreram, com conseqüências desastrosas, durante a Segunda Guerra Mundial, quando inúmeros navios de transporte contendo soldas, distantes do combate, repentinamente e abruptamente se partiram no meio. Os navios eram construídos a partir de uma liga de aço que possuía ductilidade adequada de acordo com ensaios de tração à temperatura ambiente. As fraturas frágeis ocorreram a temperaturas ambiente relativamente baixas, de aproximadamente 4°C (40°F), na vizinhança da temperatura de transição da liga. Cada trinca de fratura teve sua origem em algum ponto de concentração de tensões, provavelmente um canto agudo ou um defeito de fabricação, e então se propagou ao redor de todo o casco do navio.

Nem todas as ligas metálicas apresentam uma transição dúctil–frágil. Aquelas que possuem estruturas cristalinas CFC (incluindo as ligas à base de alumínio e cobre) permanecem dúcteis mesmo a temperaturas extremamente baixas. Contudo, ligas com estruturas cristalinas CCC e HC experimentam esse tipo de transição. Para esses materiais, a temperatura de transição é sensível tanto à composição quanto à microestrutura da liga. Por exemplo, a diminuição do tamanho médio dos grãos dos aços resulta em uma diminuição da temperatura de transição. Assim, o refinamento do tamanho do grão tanto aumenta a resistência (Seção 7.8) como endurece os aços. Em contraste, o aumento do teor de carbono, ao mesmo tempo em que se aumenta a resistência dos aços, também aumenta a transição CVN dos aços, conforme está indicado na Fig. 8.19.

A maioria dos cerâmicos e dos polímeros também experimenta uma transição dúctil–frágil. Para os materiais cerâmicos, a transição ocorre somente a temperaturas elevadas, em geral superiores a 1000°C (1850°F). Esse comportamento em relação aos polímeros será discutido na Seção 16.10.

FADIGA

A **fadiga** é uma forma de falha que ocorre em estruturas que estão sujeitas a tensões dinâmicas e oscilantes (por exemplo, pontes, aeronaves e componentes de máquinas). Sob essas circunstâncias, é possível a ocorrência de uma falha em um nível de tensão consideravelmente inferior ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática. O termo "fadiga" é usado pois esse tipo de falha ocorre normalmente após um longo período de tensão repetitiva ou ciclo de deformação. A fadiga é importante no sentido de que ela é a maior causa individual de falhas em metais, sendo estimado que ela compreende aproximadamente 90% de todas as falhas metálicas. Os polímeros e os cerâmicos (exceto os vidros) também são suscetíveis a esse tipo de falha. Adicionalmente, ela é catastrófica e traiçoeira, ocorrendo muito repentinamente e sem avisos.

A falha por fadiga é de natureza frágil, mesmo em metais dúcteis, no sentido de que existe muito pouca, se alguma, deformação plástica generalizada associada com a falha. O processo ocorre pela iniciação e propagação de trincas, e em geral a superfície de fratura é perpendicular à direção de uma tensão de tração aplicada.

8.7 Tensões Cíclicas

A tensão aplicada pode ser de natureza axial (tração-compressão), de flexão (dobramento) ou torcional (torção). Em geral, são possíveis três modalidades diferentes de tensão oscilante-tempo. Uma está representada esquematicamente na Fig. 8.20*a* como uma dependência regular e senoidal em relação ao tempo, onde a amplitude é simétrica em torno de um nível médio de tensão de zero, por exemplo, alternando entre uma tensão máxima de tração ($\sigma_{máx}$) e uma tensão mínima de compressão ($\sigma_{mín}$) de igual magnitude; isso é conhecido por *ciclo de tensões alternadas*. Outro tipo, conhecido por *ciclo de tensões repetidas*, está ilustrado na Fig. 8.20*b*; os valores máximos e mínimos são assimétricos em relação ao nível zero de tensão. Finalmente, o nível de tensão pode variar aleatoriamente em amplitude e freqüência, como está exemplificado na Fig. 8.20*c*.

Também estão indicados na Fig. 8.20*b* diversos parâmetros que são usados para caracterizar o ciclo de tensões oscilantes. A amplitude da tensão alterna em torno de uma *tensão média* σ_m, que é definida como sendo a média entre as tensões máxima e mínima no ciclo, ou seja

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2} \tag{8.21}$$

Adicionalmente, o *intervalo de tensões* σ_i é simplesmente a diferença entre $\sigma_{máx}$ e $\sigma_{mín}$, isto é,

$$\sigma_i = \sigma_{máx} - \sigma_{mín} \tag{8.22}$$

A amplitude da tensão σ_a é simplesmente metade deste intervalo de tensões, ou

$$\sigma_a = \frac{\sigma_i}{2} = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2} \tag{8.23}$$

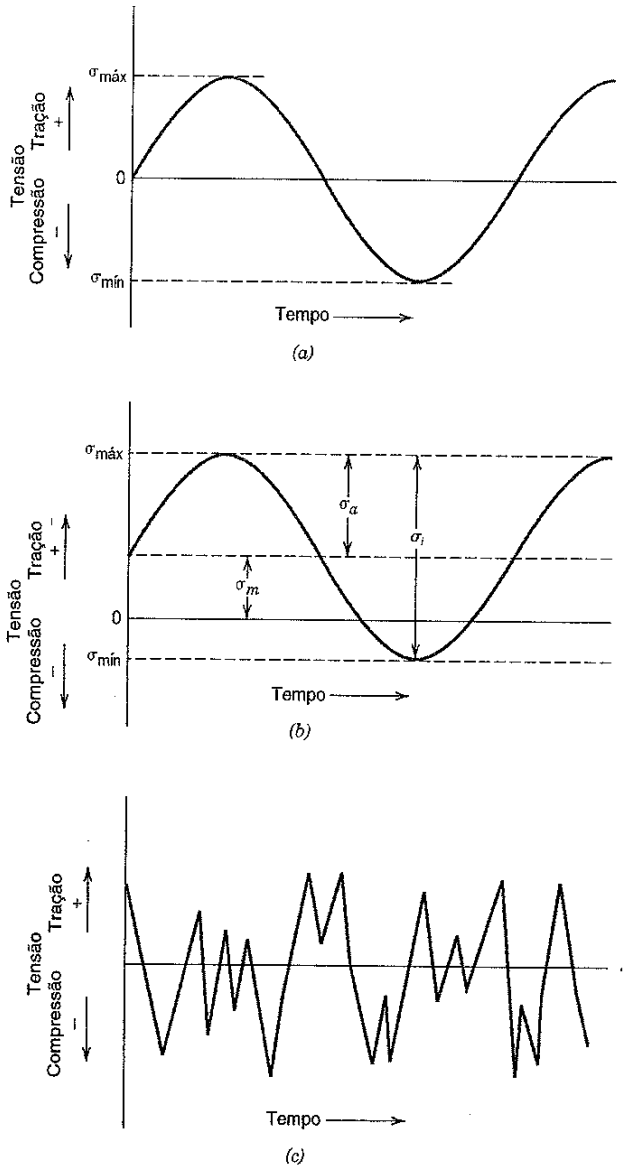


Fig. 8.20 Variação da tensão ao longo do tempo, que é responsável por falhas de fadiga. (*a*) Ciclo de tensões alternadas, no qual a tensão alterna desde uma tensão de tração máxima (+) até uma tensão de compressão máxima (−) de igual magnitude. (*b*) Ciclo de tensões repetidas, no qual as tensões máxima e mínima são assimétricas em relação ao nível zero de tensão; a tensão média σ_m, o intervalo de tensões σ_i e a amplitude da tensão σ_a estão indicados. (*c*) Ciclo de tensões aleatórias.

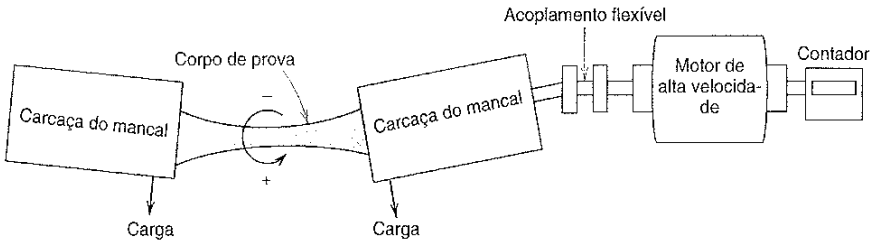


Fig. 8.21 Diagrama esquemático de equipamento para testes de fadiga, para realização de ensaios giratórios-com dobramento. (Carl A. Keyser, *Materials Science in Engineering*, Fourth Edition, © 1973. Reimpresso sob permissão da Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ.)

Finalmente, a *razão de tensões* R é simplesmente a razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima:

$$R = \frac{\sigma_{mín}}{\sigma_{máx}} \tag{8.24}$$

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

8.8 A Curva σ-N

Como ocorre com outras características mecânicas, as propriedades de fadiga dos materiais podem ser determinadas a partir de ensaios de simulação no laboratório.[6] Um equipamento para ensaios deve ser projetado para duplicar o tanto quanto possível as condições de tensão durante o serviço (nível de tensão, freqüência temporal, padrão de tensões etc.). Um diagrama esquemático de um equipamento para ensaios giratórios com dobramento, comumente utilizado para ensaios de fadiga, está mostrado na Fig. 8.21; as tensões de compressão e de tração são impostas sobre o corpo de prova à medida que ele é simultaneamente dobrado e girado. Com freqüência, também são conduzidos ensaios onde se utiliza um ciclo alternado de tensões uniaxiais de tração e de compressão.

Uma série de ensaios é iniciada submetendo-se um corpo de prova ao ciclo de tensões, a uma amplitude de tensão máxima relativamente grande ($\sigma_{máx}$), geralmente da ordem de dois terços do limite estático de resistência à tração; o número de ciclos até a falha é contado. Este procedimento é repetido com outros corpos de prova de acordo com amplitudes máximas de tensão progressivamente menores. Os dados são plotados na forma de uma tensão σ em função do logaritmo do número de ciclos N até a falha, para cada um dos corpos de prova. Os valores de σ são normalmente tomados na forma de amplitudes de tensão (σ_a, Eq. 8.23); ocasionalmente, os valores de $\sigma_{máx}$ ou $\sigma_{mín}$ podem ser usados.

Dois tipos de comportamento σ-N distintos são observados, os quais estão representados esquematicamente na Fig. 8.22. Como esses gráficos indicam, quanto maior a magnitude da tensão, menor o número de ciclos que o material é capaz de suportar antes de falhar. Para algumas ligas ferrosas (à base de ferro) e de titânio, a curva σ-N (Fig. 8.22*a*) se torna horizontal para valores de N mais elevados; ou, existe um nível de tensão limitante, chamado de **limite de resistência à fadiga** (algumas vezes também chamado de *limite de durabilidade*), abaixo do qual a falha por fadiga não irá ocorrer. Esse limite de resistência à fadiga representa o maior valor de tensão oscilante que *não* irá causar a falha após essencialmente um número infinito de ciclos. Para muitos aços, os limites de resistência à fadiga variam entre 35 e 60% do limite de resistência à tração.

A maioria das ligas não ferrosas (por exemplo, alumínio, cobre, magnésio) não possui um limite de resistência à fadiga, no sentido de que a curva σ-N continua a sua tendência decrescente para maiores valores de N (Fig. 8.22*b*). Dessa forma, a fadiga irá ao final ocorrer, independente da magnitude da tensão. Para esses materiais, a resposta da fadiga é especificada como uma **resistência à fadiga**, que é definida como sendo o nível de tensão no qual a falha irá ocorrer para um dado número específico de ciclos (por exemplo, 10^7 ciclos). A determinação da resistência à fadiga também está demonstrada na Fig. 8.22*b*.

Outro importante parâmetro que caracteriza o comportamento de fadiga de um material é a **vida em fadiga** N_f. Este é o número de ciclos necessários para causar a falha em um nível de tensão específico, conforme tomado do gráfico σ-N (Fig. 8.22*b*).

Infelizmente, existe sempre uma dispersão considerável nos dados de fadiga, isto é, uma variação no valor de N medido para vários corpos de prova testados sob o mesmo nível de tensão. Isso pode levar a incertezas de projeto significativas quando a vida em fadiga e/ou o limite de resistência à fadiga (ou resistência à fadiga) estiverem sendo considerados. O espalhamento nos resultados é uma conseqüência da sensibilidade da fadiga a uma variedade de parâmetros do ensaio e do material que são impossíveis de serem controlados de maneira precisa. Esses parâmetros incluem a fabricação do corpo de prova, além da preparação da superfície, de variáveis metalúrgicas, o alinhamento do corpo de prova no equipamento, a tensão média e a freqüência dos testes.

Curvas de fadiga σ-N, semelhantes àquelas mostradas na Fig. 8.22, representam curvas de "melhor ajuste", que foram traçadas através de pontos de dados obtidos a partir de valores médios. É um tanto inquietante concluir que aproximadamente metade dos corpos de prova que foram testados falharam, na realidade, em níveis de tensão que se encontravam quase 25% abaixo da curva (conforme determinado através de tratamentos estatísticos.)

Várias técnicas estatísticas foram desenvolvidas para especificar a vida em fadiga e o limite de resistência à fadiga em termos de probabilidades. Uma maneira conveniente de representar dados tratados dessa maneira é através de uma série de cur-

[6] Ver a Norma ASTM E466, "Standard Practice for Conducting Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials" (Prática Padrão para Condução de Ensaios de Fadiga Axial com Amplitude Constante em Materiais Metálicos), e a Norma ASTM E468, "Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials" (Prática Padrão para Apresentação de Resultados de Ensaios de Fadiga com Amplitude Constante para Materiais Metálicos).

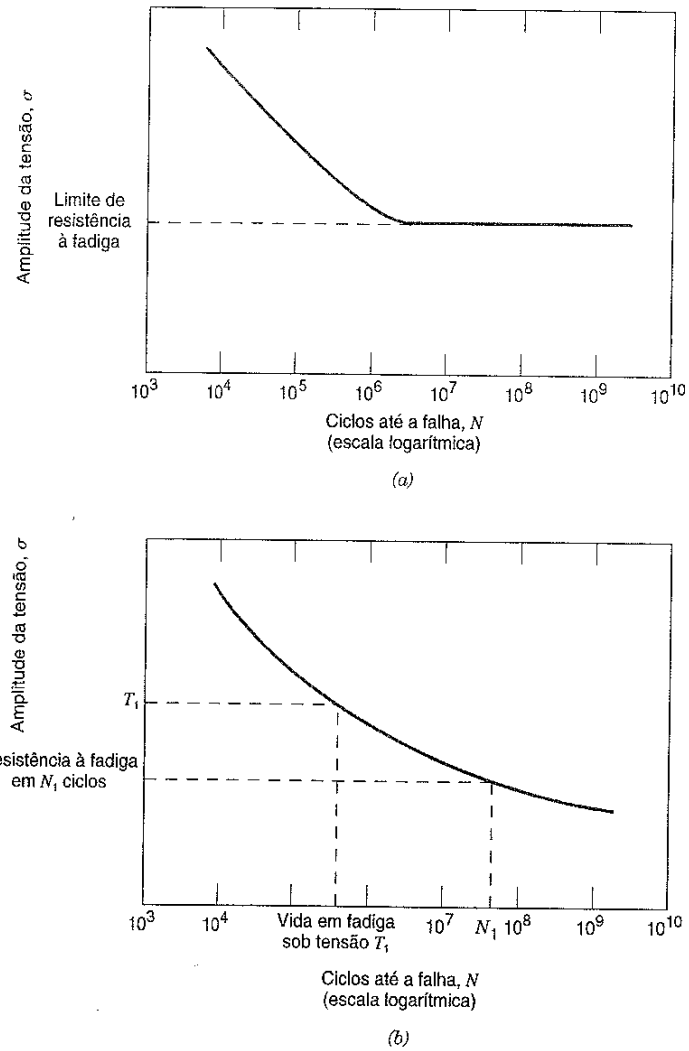


Fig. 8.22 Amplitude da tensão (σ) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga (N) para (*a*) um material que apresenta um limite de resistência à fadiga, e (*b*) um material que não apresenta um limite de resistência à fadiga.

vas de probabilidade constante, algumas das quais estão traçadas na Fig. 8.23. O valor de P associado com cada curva representa a probabilidade de falha. Por exemplo, em um nível de tensão de 200 MPa (30.000 psi), esperaríamos que 1% das amostras fraturassem em até aproximadamente 10^6 ciclos e 50% fraturasse com aproximadamente 2×10^7 ciclos, e assim por diante. Deve ser lembrado que as curvas σ-N representadas na literatura são normalmente valores médios, a menos que seja feita uma observação em contrário.

Os comportamentos de fadiga representados nas Figs. 8.22*a* e 8.22*b* podem ser classificados em dois domínios. Um associado com cargas relativamente elevadas que produzem não somente deformações elásticas, mas também alguma deformação plástica durante cada ciclo. Conseqüentemente, as vidas em fadigas são relativamente curtas. Esse domínio é conhecido por *fadiga de baixo ciclo* e ocorre com menos de aproximadamente 10^4 a 10^5 ciclos. Para níveis de tensão mais baixos, onde as deformações são totalmente elásticas, tem-se como resultado vidas mais longas. Isso é chamado de *fadiga de alto ciclo*, uma vez que números de ciclos relativamente grandes são necessários para produzir a falha por fadiga. A fadiga de alto ciclo está associada com vidas em fadiga superiores a aproximadamente 10^4 a 10^5 ciclos.

8.9 Iniciação e Propagação de Trincas

O processo de falha por fadiga é caracterizado por três etapas distintas: (1) iniciação da trinca, onde uma pequena trinca se forma em algum ponto de alta concentração de tensões; (2) propagação da trinca, durante a qual essa trinca avança em incrementos a cada ciclo de tensões; e (3) fratura final, que ocorre muito rapidamente uma vez que a trinca que está avançando tenha atingido o seu tamanho crítico. A vida em fadiga N_f, a quantidade total de ciclos até a fratura, pode ser considerada portanto como sendo a soma do número de ciclos para a iniciação da trinca N_i e a propagação da trinca N_p:

$$N_f = N_i + N_p \tag{8.25}$$

A contribuição da etapa de fratura final para a duração total da fadiga é insignificante, uma vez que ela ocorre muito rapidamente. As proporções da duração total que são relativas a N_i e N_p dependem do material em questão e das condições do ensaio. Em níveis baixos de tensão (isto é, para fadiga de alto ciclo), uma grande fração da vida em fadiga é utilizada na iniciação da trinca. Com o aumento do nível de tensão, N_i diminui e as trincas se

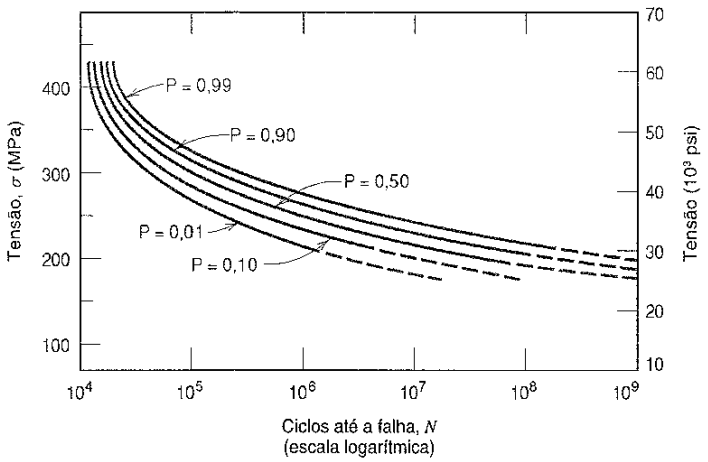


Fig. 8.23 Probabilidade σ-N de fadiga de curvas de fratura para uma liga de alumínio 7075-T6; P representa a probabilidade de falha. (De G. M. Sinclair e T. J. Dolan, *Trans., ASME*, **75**, 1953, p. 867. Reimpresso com permissão da American Society of Mechanical Engineers.)

formam mais rapidamente. Dessa forma, no caso de fadiga de baixo ciclo (altos níveis de tensão), a etapa de propagação é predominante (isto é, $N_p > N_i$).

As trincas associadas com falhas por fadiga quase sempre se iniciam (ou nucleiam) sobre a superfície de um componente em algum ponto de concentração de tensões. Os sítios de nucleação de trincas incluem riscos superficiais, ângulos vivos, rasgos de chaveta, fios de roscas, mossas e afins. Adicionalmente, o carregamento cíclico pode produzir descontinuidades superficiais microscópicas que resultam das etapas de escorregamento de discordâncias que podem também atuar como fatores de concentração de tensões e, portanto, como sítios de iniciação de trincas.

Uma vez que uma trinca estável tenha se nucleado, ela então começa a se propagar muito lentamente e, em metais policristalinos, ao longo dos planos cristalográficos com elevadas tensões de cisalhamento. Isso é algumas vezes chamado de *propagação de estágio I* (Fig. 8.24). Esse estágio pode se constituir em uma fração grande ou pequena da duração total da fadiga, dependendo do nível de tensão e da natureza do corpo de prova do ensaio; tensões elevadas e a presença de entalhes favorecem um estágio I de vida curta. Em metais policristalinos, a trinca se estende normalmente através de somente alguns grãos durante esse estágio de propagação. A superfície de fadiga que é formada durante essa propagação de estágio I possui uma aparência plana e sem características especiais.

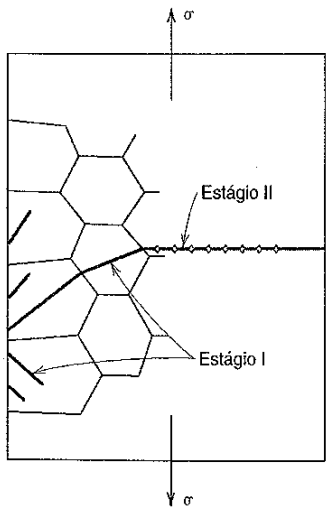


Fig. 8.24 Representação esquemática mostrando os estágios I e II da propagação de trinca de fadiga em metais policristalinos. (Copyright ASTM. Reimpresso com permissão.)

Finalmente, um segundo estágio de propagação (*estágio II*) tem lugar, onde a taxa de extensão da trinca aumenta drasticamente. Além disso, neste ponto existe também uma alteração na direção de propagação para uma direção que é praticamente perpendicular à tensão de tração aplicada (ver Fig. 8.24). Durante esse estágio de propagação, o crescimento da trinca avança através de um processo repetitivo de abaulamento plástico e afilamento da ponta da própria trinca, um mecanismo que está ilustrado na Fig. 8.25. No início do ciclo de tensões (carga de compressão zero ou máxima), a ponta da trinca possui a forma de um entalhe duplo afilado (Fig. 8.25*a*). À medida que a tensão de tração é aplicada (Fig. 8.25*b*), ocorre uma deformação localizada em cada um desses entalhes de extremidade ao longo de planos de escorregamento que estão orientados a 45° em relação ao plano da trinca. Com o aumento do alargamento da trinca, a ponta avança pela deformação de cisalhamento continuada, assumindo uma configuração abaulada (Fig. 8.25*c*). Durante a compressão, as direções da deformação cisalhante na ponta da trinca são invertidas (Fig. 8.25*d*) até que, no ápice do ciclo, uma nova extremidade afilada com entalhe duplo se formou (Fig. 8.25*e*). Dessa forma, a ponta da trinca avançou o equivalente à distância de um entalhe durante o curso de um ciclo completo. Esse processo é repetido com cada ciclo subseqüente, até que finalmente alguma dimensão crítica da trinca seja atingida, o que precipita a etapa de fratura final, tendo início uma fratura catastrófica.

A região de uma superfície de fratura que se formou durante a propagação em estágio II pode ser caracterizada por dois tipos de marcas, conhecidas por *marcas de praia* e *estrias*. Essas duas características indicam a posição da ponta da trinca em um dado ponto no tempo e aparecem como ressaltos concêntricos que se expandem para longe do(s) sítio(s) de iniciação da(s) trinca(s), com freqüência em um padrão circular ou semicircular. As marcas de praia (algumas vezes também chamadas de "marcas de conchas") possuem dimensões macroscópicas (Fig. 8.26) e podem ser observadas a olho nu.

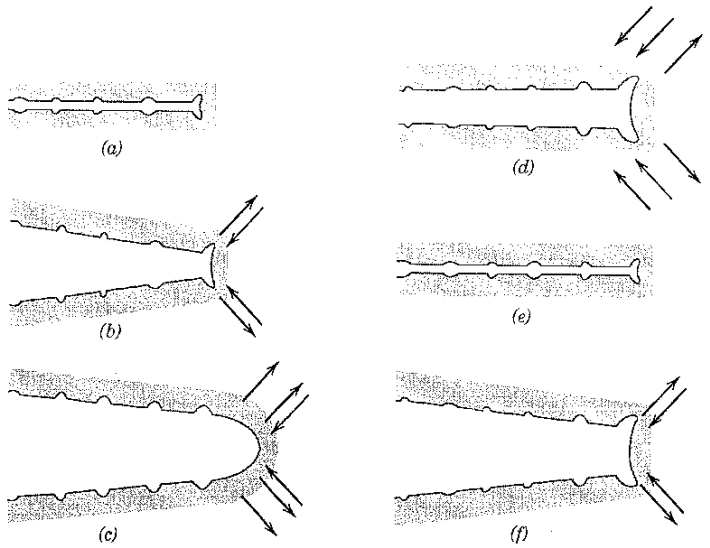


Fig. 8.25 Mecanismo de propagação de trinca de fadiga (estágio II) através de um processo repetitivo de abaulamento e afilamento plástico da extremidade da trinca; (*a*) carga compressiva zero ou máxima, (*b*) carga de tração pequena, (*c*) carga de tração máxima, (*d*) carga compressiva pequena, (*e*) carga compressiva zero ou máxima, (*f*) carga de tração pequena. O eixo de carregamento é vertical. (Copyright ASTM. Reimpresso com permissão.)

Essas marcas são encontradas em componentes que experimentam interrupções durante a propagação em estágio II — por exemplo, uma máquina que operou somente durante as horas normais dos turnos de trabalho. Cada banda de marca de praia representa um período de tempo ao longo do qual ocorreu o crescimento da trinca.

Por outro lado, as estrias de fadiga apresentam dimensões microscópicas e estão sujeitas a observação através de um microscópio eletrônico (MET ou MEV*). A Fig. 8.27 é uma fractografia eletrônica que mostra essa característica. Cada estria é considerada representar a distância de avanço de uma frente de trinca durante um único ciclo de carregamento. A largura entre estrias depende, e aumenta, em função do aumento da faixa de tensões.

Nesse ponto, deve ser enfatizado que embora tanto as marcas de praia como as estrias sejam características da superfície de fratura por fadiga que apresentam aparências semelhantes, elas são entretanto diferentes, tanto em origem como em tamanho. Podem existir literalmente milhares de estrias no interior de uma única marca de praia.

Com freqüência, a causa de uma falha pode ser deduzida após um exame das superfícies de fratura. A presença de marcas de praia e/ou estrias em uma superfície de fratura confirma que a causa da falha foi a fadiga. Entretanto, a ausência de qualquer uma ou das duas não exclui a fadiga como a possível causa da falha.

Um comentário final em relação a superfícies de fratura por fadiga: as marcas de praia e as estrias não irão aparecer naquela região ao longo da qual ocorre a fratura rápida. Ao contrário, a fratura rápida pode ser dúctil ou frágil; a evidência de deformação plástica estará presente em fraturas dúcteis e ausente em fraturas frágeis. Essa região de falha pode ser observada na Fig. 8.28.

8.10 Taxa de Propagação da Trinca

Embora possam ser tomadas medidas para minimizar a possibilidade de uma falha por fadiga, trincas e sítios de nucleação de trincas sempre existirão em componentes estruturais. Sob a influência de tensões cíclicas, trincas irão inevitavelmente se formar e crescer; esse processo, se não for combatido, pode ao final levar à fratura. O objetivo da presente dis-

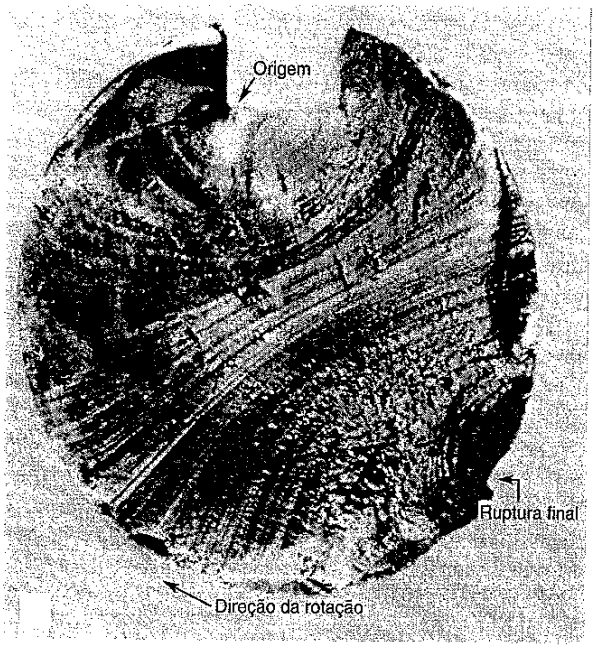


Fig. 8.26 Superfície de fratura de um eixo rotativo de aço que experimentou falha por fadiga. Os ressaltos de marcas de praia estão visíveis na fotografia. (Reproduzido com permissão de D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

*MET — microscópio eletrônico de transmissão; MEV — microscópio eletrônico de varredura. (N. do R.)

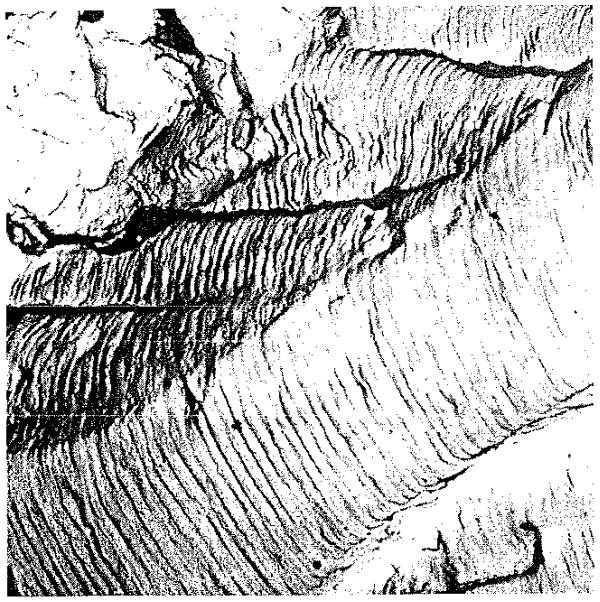


Fig. 8.27 Fractografia eletrônica de transmissão mostrando estrias de fadiga no alumínio. Ampliação desconhecida. (De V. J. Colangelo e F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition. Copyright © 1987 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

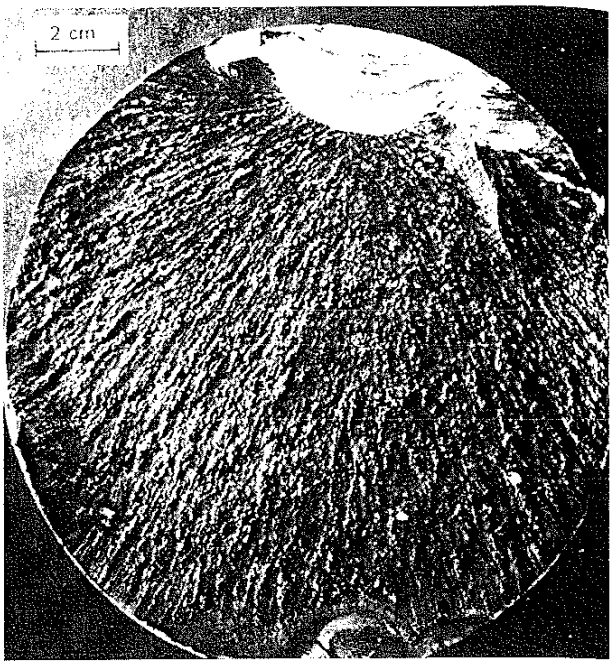


Fig. 8.28 Superfície de falha por fadiga. Uma trinca se formou na aresta superior. A região lisa, também próxima à parte superior, corresponde à área ao longo da qual a trinca se propagou lentamente. A fratura rápida ocorreu ao longo da área que possui uma textura opaca e fibrosa (a área maior). Aproximadamente 0,5 ×. (Reproduzida sob permissão do *Metals Handbook: Fractography and Atlas of Fractographs*, Vol. 9, 8th edition, H. E. Boyer, Editor, American Society for Metals, 1974.)

cussão é desenvolver um critério segundo o qual a vida em fadiga possa ser estimada com base em parâmetros do material e do estado de tensão. Os princípios de mecânica da fratura (Seção 8.5) serão empregados, uma vez que o tratamento envolve a determinação de um comprimento máximo de trinca que pode ser tolerado sem que haja a indução de uma falha. Deve-se observar que essa discussão está relacionada ao domínio da fadiga de alto ciclo, isto é, para fadigas que apresentem durações de fadiga maiores do que aproximadamente 10^4 a 10^5 ciclos.

Os resultados de estudos de fadiga mostraram que a vida de um componente estrutural pode ser relacionada à taxa de crescimento da trinca. Durante a propagação em estágio II, as trincas podem crescer desde um tamanho praticamente imperceptível até algum comprimento crítico. Existem técnicas experimentais disponíveis que são empregadas para monitorar o comprimento da trinca durante o tensionamento cíclico. Os dados são registrados e então plotados na forma de uma curva do comprimento da trinca a em função do número de ciclos N.[7] Um gráfico típico é mostrado na Fig. 8.29, onde estão incluídas curvas feitas a partir dos dados gerados em dois níveis de tensão diferentes; o comprimento inicial da trinca a_0 para ambos os conjuntos de ensaios é o mesmo. A taxa de crescimento das trincas, da/dN, é tomada como sendo a inclinação (coeficiente angular) em um dado ponto da curva. Dois resultados importantes são dignos de observação: (1) inicialmente, a taxa de crescimento é pequena, porém aumenta em função do aumento do comprimento da trinca; e (2) a taxa de crescimento é aumentada em função do aumento do nível da tensão aplicada e para um comprimento de trinca específico (a_1 na Fig. 8.29).

A taxa de propagação de uma trinca de fadiga durante o estágio II é uma função não somente do nível de tensão e do tamanho da trinca, mas também de variáveis do material. Matematicamente, essa taxa pode ser expressa em termos do fator de intensidade de tensão K (desenvolvido usando a mecânica da fratura na Seção 8.5), e assume a forma

$$\frac{da}{dN} = A(\Delta K)^m \tag{8.26}$$

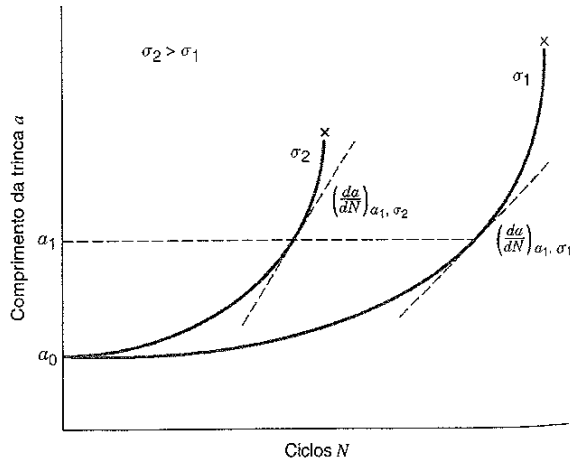


Fig. 8.29 Comprimento da trinca em função do número de ciclos em níveis de tensão σ_1 e σ_2 para estudos de fadiga. A taxa de crescimento da trinca da/dN está indicada para um comprimento de trinca a_1 em ambos os níveis de tensão.

[7] O símbolo N no contexto da Seção 8.8 representa o número de ciclos até a fratura por fadiga; na presente discussão ele representa o número de ciclos que está associado com algum comprimento de trinca antes da falha.

Os parâmetros A e m são constantes para o material em questão, e irão depender também do ambiente, da freqüência, e da razão das tensões (R na Eq. 8.24). O valor de m varia normalmente entre 1 e 6.

Adicionalmente, ΔK é a faixa do fator de intensidade de tensão na extremidade da trinca, isto é,

$$\Delta K = K_{máx} - K_{mín} \tag{8.27a}$$

ou, a partir da Eq. 8.8,

$$\Delta K = Y\Delta\sigma\sqrt{\pi a} = Y(\sigma_{máx} - \sigma_{mín})\sqrt{\pi a} \tag{8.27b}$$

Uma vez que o crescimento da trinca é interrompido ou é desprezível para a parte de compressão de um ciclo de tensão, se $\sigma_{mín}$ for compressiva, então os valores de $K_{mín}$ e $\sigma_{mín}$ podem ser tomados como sendo iguais a zero; isto é, $\Delta K = K_{máx}$ e $\Delta\sigma = \sigma_{máx}$. Observe também que $K_{máx}$ e $K_{mín}$ na Eq. 8.27a representam fatores de intensidade de tensão, e não a tenacidade à fratura K_c, nem tampouco a tenacidade à fratura em deformação plana K_{Ic}.

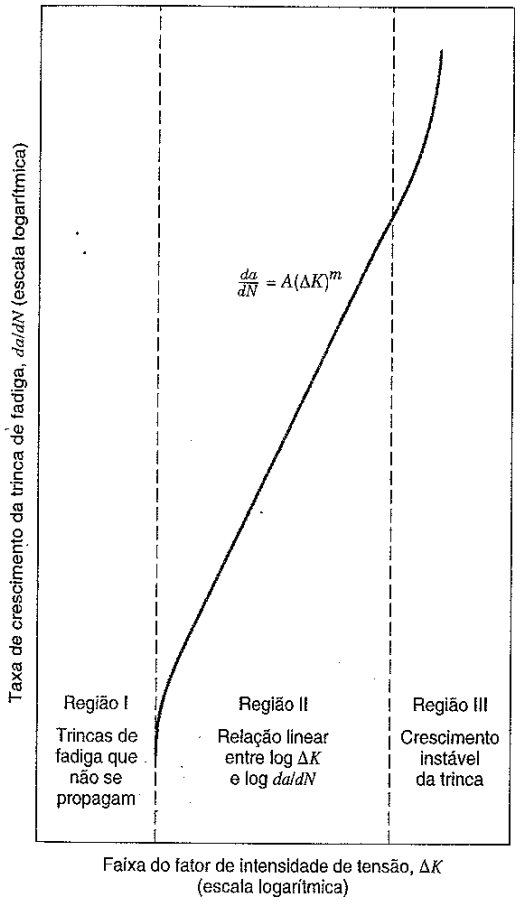


Fig. 8.30 Representação esquemática do logaritmo da taxa de propagação de trinca de fadiga da/dN em função do logaritmo da faixa do fator de intensidade de tensão ΔK. As três regiões que apresentam respostas diferentes de crescimento de trinca (I, II e III) estão indicadas. (Reimpresso com permissão da ASM International, Metals Park, OH 44073-9989. W. G. Clark, Jr., "How Fatigue Crack Initiation and Growth Properties Affect Material Selection and Design Criteria," *Metals Engineering Quarterly*, Vol. 14, No. 3, 1974.)

O comportamento típico da taxa de crescimento da trinca de fadiga em materiais está representado esquematicamente na Fig. 8.30, na forma do logaritmo da taxa de crescimento da trinca, da/dN, em função do logaritmo da faixa do fator de intensidade de tensão, ΔK. A curva resultante possui um formato sigmoidal, que pode ser dividido em três regiões distintas, identificadas por I, II e III. Na região I (em baixos níveis de tensão e/ou pequenos tamanhos de trinca), as trincas preexistentes não irão crescer em resposta a um carregamento cíclico. Além disso, associado com a região III, existe um crescimento acelerado da trinca, a qual ocorre exatamente antes da fratura rápida.

A curva é essencialmente linear na região II, o que está de acordo com a Eq. 8.26. Isso pode ser confirmado quando se toma o logaritmo de ambos os lados dessa expressão, o que dá como resultado

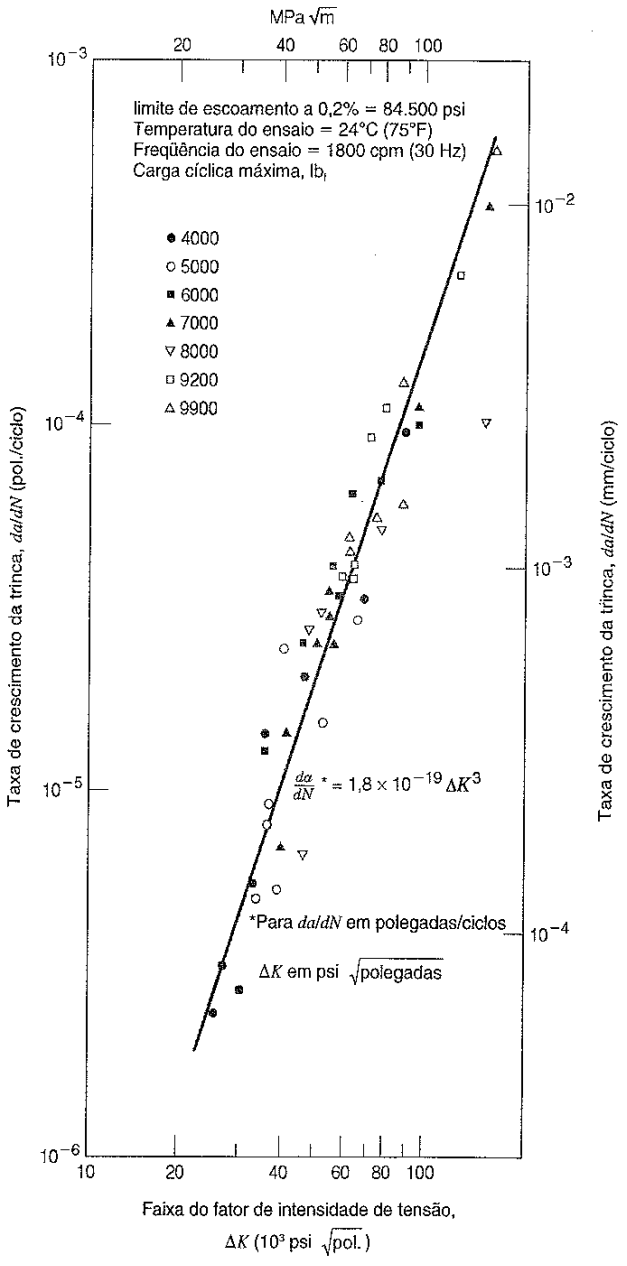


Fig. 8.31 Logaritmo da taxa de crescimento da trinca em função do logaritmo da faixa do fator de intensidade de tensão para um aço Ni-Mo-V. (Reimpresso sob permissão da Society for Experimental Mechanics, Inc.)

$$\log\left(\frac{da}{dN}\right) = \log[A(\Delta K)^m] \tag{8.28a}$$

$$\log\left(\frac{da}{dN}\right) = m\log\Delta K + \log A \tag{8.28b}$$

De fato, de acordo com a Eq. 8.28b, um segmento de linha reta ocorrerá quando forem plotados dados de $\log(da/dN)$ em função de $\log \Delta K$; a inclinação (coeficiente angular) e a interseção com o eixo y (coeficiente linear) correspondem aos valores de m e $\log A$, respectivamente, que podem ser determinados a partir de dados de ensaios que foram representados segundo a maneira mostrada na Fig. 8.30. A Fig. 8.31 representa um desses gráficos para uma liga de aço Ni-Mo-V. A linearidade dos dados pode ser observada, o que confirma a relação de potência apresentada na Eq. 8.26. Ademais, a inclinação da curva fornece um valor de 3 para m; A equivale a aproximadamente $1{,}8 \times 10^{-14}$, conforme obtido pela extrapolação até a interseção, para da/dN em unidades de pol./ciclo e ΔK em $\text{psi}\sqrt{\text{pol.}}$

Um dos objetivos da análise de falhas é o de ser capaz de estimar a vida em fadiga para alguns componentes, dadas as suas restrições de serviço e os dados de ensaios de laboratório. Somos agora capazes de desenvolver uma expressão analítica para N_f, devido ao estágio II, pela integração da Eq. 8.26. Entretanto, o seguinte rearranjo torna-se necessário, em primeiro lugar:

$$dN = \frac{da}{A(\Delta K)^m} \tag{8.29}$$

que pode ser integrado como

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A(\Delta K)^m} \tag{8.30}$$

Os limites na segunda integral encontram-se entre o comprimento inicial do defeito a_0, que pode ser medido utilizando-se técnicas de exame não-destrutivas, e o comprimento crítico da trinca a_c, que é determinado a partir de ensaios de tenacidade à fratura.

A substituição da expressão para ΔK (Eq. 8.27b) leva a

$$N_f = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A(Y\Delta\sigma\sqrt{\pi a})^m} \tag{8.31}$$

$$= \frac{1}{A\pi^{m/2}(\Delta\sigma)^m}\int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{Y^m a^{m/2}}$$

Aqui supõe-se que $\Delta\sigma$ (ou $\sigma_{máx} - \sigma_{mín}$) seja constante; adicionalmente, em geral Y dependerá do comprimento da trinca a, e portanto não poderá ser removido do interior da integral.

Uma palavra de alerta: a Eq. 8.31 presume a validade da Eq. 8.26 ao longo de toda a vida do componente; ela ignora o tempo necessário para iniciar a trinca e também para a fratura final. Portanto, essa expressão só deve ser tomada como uma estimativa de N_f.

Exemplo de Projeto 8.2

Uma chapa de aço relativamente grande deve ser exposta a tensões cíclicas de tração e compressão com magnitudes de 100 MPa e 50 MPa, respectivamente. Antes de testar, foi determinado que o comprimento da maior trinca superficial é de 2,0 mm (2×10^{-3} m). Estime a vida em fadiga para esta chapa se a sua tenacidade à fratura em deformação plana é de 25 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ e os valores de m e A na Eq. 8.26 são de 3,0 e $1{,}0 \times 10^{-12}$, respectivamente, para $\Delta\sigma$ em MPa e a em m. Suponha que o parâmetro Y seja independente do comprimento da trinca e que tenha um valor de 1,0.

Solução

Torna-se necessário, em primeiro lugar, calcular o comprimento crítico da trinca, a_c, o limite superior da integração na Eq. 8.31. A Eq. 8.14 é empregada para esse cálculo, assumindo um nível de tensão de 100 MPa, uma vez que esse é o valor da tensão de tração máxima. Portanto,

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y}\right)^2$$

$$= \frac{1}{\pi}\left(\frac{25\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{(100\ \text{MPa})(1)}\right)^2 = 0{,}02\ \text{m}$$

Desejamos agora resolver a Eq. 8.31 usando 0,002 m como sendo o limite inferior da integração, a_0, conforme estipulado no problema. O valor de $\Delta\sigma$ é simplesmente 100 MPa, a magnitude da tensão de tração, uma vez que $\sigma_{mín}$ é compressiva. Portanto, a integração fornece

$$N_f = \frac{1}{A\pi^{m/2}(\Delta\sigma)^m}\int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{Y^m a^{m/2}}$$

$$= \frac{1}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}\int_{a_0}^{a_c} a^{-3/2}\,da$$

$$= \frac{1}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}(-2)a^{-1/2}\Big|_{a_0}^{a_c}$$

$$= \frac{2}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}\left(\frac{1}{\sqrt{a_0}} - \frac{1}{\sqrt{a_c}}\right)$$

$$= \frac{2}{(1{,}0 \times 10^{-12})(\pi)^{3/2}(100)^3(1)^3}\left(\frac{1}{\sqrt{0{,}002}} - \frac{1}{\sqrt{0{,}02}}\right)$$

$$= 5{,}49 \times 10^6 \text{ ciclos}$$

8.11 Fatores que Influenciam a Vida em Fadiga

Como foi mencionado na Seção 8.8, o comportamento da fadiga em materiais de engenharia é altamente sensível a uma quantidade de variáveis. Alguns desses fatores incluem o nível médio de tensão, o projeto geométrico, efeitos de superfície e variáveis metalúrgicas, bem como o ambiente. Essa seção está dedicada a uma discussão desses fatores e, além disso, a medidas que podem ser tomadas para aprimorar a resistência à fadiga de componentes estruturais.

TENSÃO MÉDIA

A dependência da vida em fadiga em relação à amplitude da tensão está representada no gráfico σ-N. Tais dados foram tomados para uma tensão média constante σ_m, com freqüência para o caso de um ciclo de tensões alternadas ($\sigma_m = 0$). A tensão média, contudo, irá afetar também a vida em fadiga, cuja influência pode ser representada por uma série de curvas σ-N, cada uma medida a um valor diferente de σ_m; isso está mostrado esquematicamente na Fig. 8.32. Como se pode observar, aumentar o nível médio de tensão leva a uma diminuição na vida em fadiga.

EFEITOS DA SUPERFÍCIE

Para muitas situações de carregamento usuais, a tensão máxima dentro de um componente ou estrutura ocorre na sua superfície. Conseqüentemente, a maioria das trincas que levam a falhas por fadiga têm sua origem em posições localizadas sobre a superfície, mais especificamente em sítios de amplificação de tensão.

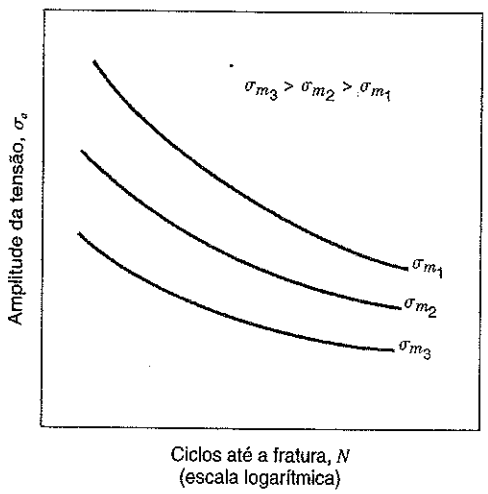


Fig. 8.32 Demonstração da influência da tensão média σ_m sobre o comportamento de fadiga σ-N.

Portanto, foi observado que a vida em fadiga é especialmente sensível às condições e à configuração da superfície do componente. Numerosos fatores influenciam a resistência à fadiga, e um gerenciamento apropriado desses fatores levará a uma melhoria na vida em fadiga. Entre esses fatores estão incluídos critérios de projeto, bem como diversos tipos de tratamentos de superfície.

Variáveis de Projeto

O projeto de um componente pode ter uma influência significativa sobre as suas características de fadiga. Qualquer entalhe ou descontinuidade geométrica pode atuar como um fator de concentração de tensões e sítio para a iniciação de uma trinca de fadiga. Essas características de projeto incluem sulcos, orifícios, rasgos de chaveta, roscas e assim por diante. Quanto mais afilada for uma descontinuidade (isto é, quanto menor o raio de curvatura), mais severa será a concentração de tensões. A probabilidade de falhas por fadiga pode ser reduzida evitando-se (quando for possível) essas irregularidades estruturais, ou então efetuando-se alterações de projeto nas quais os pontos onde existem mudanças repentinas no contorno e que levam a cantos agudos sejam eliminados — por exemplo, pela utilização de adoçamentos arredondados com grandes raios de curvatura no ponto onde existe uma alteração no diâmetro de um eixo rotativo (Fig. 8.33).

Tratamentos de Superfície

Durante operações de usinagem, pequenos riscos e sulcos são invariavelmente introduzidos na superfície da peça de trabalho pela ação da ferramenta de corte. Essas marcas de superfície podem limitar a vida em fadiga. Observou-se que a melhoria do acabamento superficial mediante um polimento irá aumentar significativamente a vida em fadiga.

Um dos métodos mais eficazes para se aumentar o desempenho em relação à fadiga consiste na imposição de tensões compressivas residuais numa camada superficial externa fina. Dessa

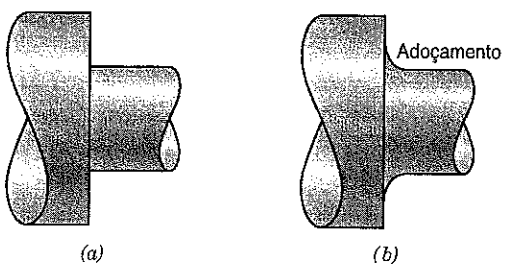


Fig. 8.33 Demonstração de como o projeto pode reduzir a amplificação de tensão. (*a*) Projeto ruim: aresta viva. (*b*) Projeto bom: a vida em fadiga é melhorada pela incorporação de um adoçamento arredondado ao eixo rotativo no ponto onde existe uma alteração no diâmetro.

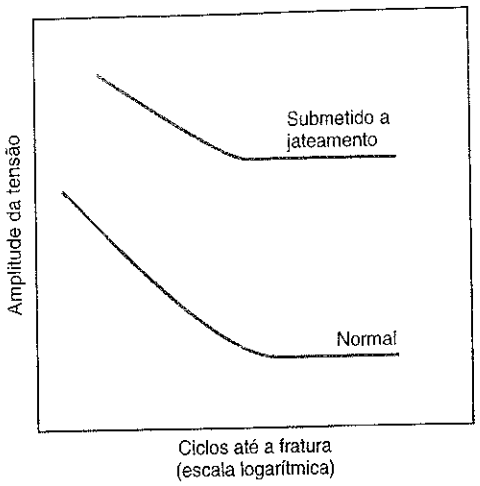


Fig. 8.34 Curvas esquemáticas σ-N de fadiga para o aço normal e submetido a jateamento.

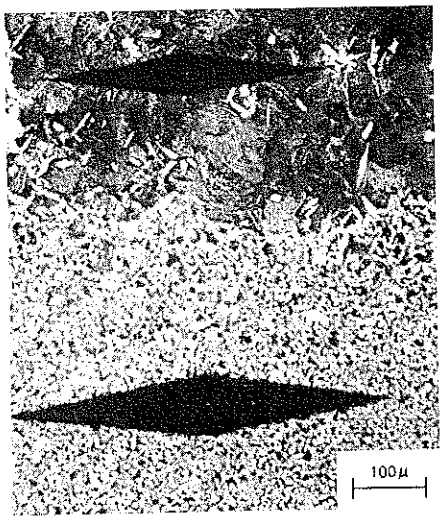


Fig. 8.35 Fotomicrografia mostrando as regiões interior (parte de baixo) e a camada externa endurecida superficialmente por carbonetação (parte de cima) de um aço cementado. A camada endurecida superficialmente é mais dura, conforme comprovado pela menor impressão no ensaio de microdureza. Ampliação de 100 ×. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1989 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

forma, uma tensão de tração superficial de origem externa será parcialmente anulada e reduzida em magnitude pela tensão de compressão residual. O efeito líquido é que a probabilidade da formação de uma trinca, e portanto de uma falha por fadiga, fica reduzida.

Tensões de compressão residuais são comumente introduzidas mecanicamente no interior de metais dúcteis através de deformações plásticas localizadas na região da superfície externa. Comercialmente, isso é realizado com freqüência mediante um processo conhecido por *jateamento*. Partículas pequenas e duras (projéteis) que possuem diâmetros dentro do intervalo de 0,1 a 1,0 mm são projetadas a velocidades elevadas contra a superfície a ser tratada. A deformação resultante induz tensões compressivas até uma profundidade que varia entre um quarto e metade do diâmetro do projétil. A influência do processo de jateamento sobre o comportamento do aço em fadiga está demonstrada esquematicamente na Fig. 8.34.

O **endurecimento de camada superficial** é uma técnica segundo a qual tanto a dureza superficial como a vida em fadiga são aprimoradas para ligas de aço. Isso é obtido mediante um processo de carbonetação ou nitretação, onde um componente fica exposto a uma atmosfera carbonácea ou rica em nitrogênio a uma temperatura elevada. Uma camada superficial externa rica em carbono ou nitrogênio (ou "camada superficial endurecida") é introduzida pela difusão atômica a partir da fase gasosa. Esta camada possui normalmente uma profundidade da ordem de 1 mm e é mais dura do que o núcleo interior do material. (A influência do teor de carbono sobre a dureza de ligas Fe–C está demonstrada na Fig. 10.21*a*.) A melhoria das propriedades de fadiga resulta do aumento da dureza no interior da camada superficial endurecida, bem como das tensões compressivas residuais desejadas, cuja formação acompanha o processo de carbonetação ou nitretação. Uma camada superficial endurecida rica em carbono pode ser observada para a engrenagem mostrada na fotografia do início do Cap. 5; ela aparece como uma borda externa mais escura no interior do segmento que foi secionado. O aumento na dureza da camada superficial endurecida está demonstrado na fotomicrografia que aparece na Fig. 8.35. As formas escuras e alongadas com formato de losango são impressões de microdureza Knoop. A impressão superior, que se encontra dentro da camada carbonetada, apresenta menor tamanho do que a impressão no corpo da amostra.

8.12 Efeitos do Ambiente

Fatores ambientais também podem afetar o comportamento de fadiga de materiais. Alguns comentários breves serão feitos com relação a dois tipos de falhas por fadiga que são assistidas pelo ambiente: a fadiga térmica e a fadiga por corrosão.

A **fadiga térmica** é induzida normalmente a temperaturas elevadas, pela flutuação das tensões térmicas; as tensões mecânicas de uma fonte externa não precisam estar presentes. A origem dessas tensões térmicas está na restrição à expansão e/ou à contração dimensional que normalmente ocorreria em um membro estrutural que apresenta variações de temperatura. A magnitude de uma tensão térmica desenvolvida por uma alteração de ΔT na temperatura depende do coeficiente de expansão térmica α_l, bem como do modo de elasticidade E, de acordo com a seguinte expressão

$$\sigma = \alpha_l E \Delta T \tag{8.32}$$

(Os tópicos relacionados com a expansão térmica e com as tensões térmicas serão discutidos nas Seções 20.3 e 20.5.) Obviamente, as tensões térmicas não irão surgir se essa restrição mecânica estiver ausente. Portanto, alternativas óbvias para prevenir esse tipo de fadiga consistem em eliminar, ou pelo menos reduzir, a fonte de tais restrições, dessa forma permitindo a ocorrência de alterações dimensionais sem a existência de bloqueios em função de variações na temperatura, ou então em escolher materiais com propriedades físicas apropriadas.

A falha que ocorre pela ação simultânea de uma tensão cíclica e um ataque químico é conhecida por **fadiga associada à corrosão**. Ambientes corrosivos possuem uma influência negativa e produzem vidas em fadiga mais curtas. Mesmo a atmosfera ambiente normal irá afetar o comportamento de fadiga de alguns materiais. Pequenos pites podem se formar como resultado de reações químicas entre o ambiente e o material, os quais servem como pontos de concentração de tensões, e portanto como sítios

de nucleação de trincas. Adicionalmente, a taxa de propagação de trincas é aumentada como resultado de um ambiente corrosivo. A natureza dos ciclos de tensão irá influenciar o comportamento da fadiga; por exemplo, a redução na freqüência da aplicação da carga leva a períodos mais longos durante os quais a trinca encontra-se aberta e está em contato com o ambiente, e assim a uma redução na vida em fadiga.

Existem vários procedimentos para prevenção da fadiga associada à corrosão. Por um lado, podemos tomar medidas para reduzir a taxa de corrosão mediante alguma das técnicas que serão discutidas no Cap. 18, por exemplo, pela aplicação de revestimentos superficiais de proteção, a seleção de um material mais resistente à corrosão, e a redução na corrosividade do ambiente. E/ou pode ser aconselhável tomar medidas para minimizar a probabilidade de uma falha normal por fadiga, conforme citado anteriormente, por exemplo, pela redução no nível da tensão de tração aplicada e a imposição de tensões compressivas residuais sobre a superfície do membro.

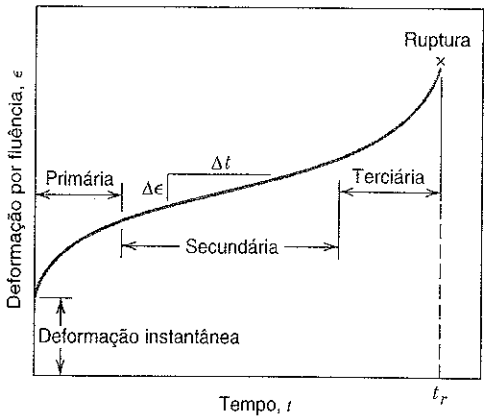


Fig. 8.36 Curva típica de fluência para deformação em função do tempo a um nível constante de tensão e a temperaturas elevadas constantes. A taxa de fluência mínima $\Delta\epsilon/\Delta t$ corresponde à inclinação do segmento linear na região secundária. O tempo de vida até a ruptura t_r corresponde ao tempo total necessário até a ocorrência da ruptura.

FLUÊNCIA

Com freqüência, os materiais são colocados em serviço a temperaturas elevadas e ficam expostos a tensões mecânicas estáticas (por exemplo, rotores de turbinas em motores a jato e geradores a vapor que experimentam tensões centrífugas, e linhas de vapor de alta pressão). A deformação sob tais circunstâncias é conhecida por **fluência**. Definida como sendo a deformação permanente e dependente do tempo de materiais, quando estes são submetidos a uma carga ou tensão constante, a fluência é em geral um fenômeno indesejável e, com freqüência, é o fator de limitação na vida útil de uma peça. Ela é observada em todos os tipos de materiais; para os metais, ela se torna importante apenas a temperaturas superiores a aproximadamente $0{,}4T_f$ (T_f = temperatura absoluta de fusão). Os polímeros amorfos, que incluem os plásticos e as borrachas, são especialmente sensíveis a deformação por fluência, conforme será discutido na Seção 16.7.

8.13 Comportamento Geral da Fluência

Um ensaio típico de fluência[8] consiste em se submeter um corpo de prova a uma carga ou tensão constante enquanto se mantém a temperatura constante; a deformação é medida e plotada como uma função do tempo decorrido. A maioria dos ensaios é do tipo com carga constante, os quais fornecem informações de uma natureza que pode ser empregada na engenharia; os ensaios com tensão constante são empregados para proporcionar uma melhor compreensão dos mecanismos da fluência.

A Fig. 8.36 mostra uma representação esquemática do comportamento típico de fluência sob carga constante em metais. Com a aplicação da carga existe uma deformação instantânea, conforme está indicado na figura, e esta é essencialmente elástica. A curva de fluência resultante consiste em três regiões, cada uma das quais possuindo a sua própria característica distinta deformação-tempo. A *fluência primária* ou *transiente* ocorre em primeiro lugar, caracterizada por uma taxa de fluência continuamente decrescente; isto é, a inclinação da curva diminui ao longo do tempo. Isso sugere que o material está experimentando um aumento na resistência à fluência ou encruamento (Seção 7.10) — a deformação se torna mais difícil à medida que o material é deformado. Para a *fluência secundária*, algumas vezes conhecida por *fluência em regime estacionário*, a taxa de fluência é constante; isto é, o gráfico se torna linear. Esse é em geral o estágio de fluência que apresenta a duração mais longa. A constância da taxa de fluência é explicada com base em um equilíbrio entre os processos concorrentes de encruamento e recuperação, sendo o processo de recuperação (Seção 7.11) um processo pelo qual o material se torna mais macio e retém a sua habilidade em experimentar deformação. Finalmente, durante a *fluência terciária*, existe uma aceleração da taxa de fluência e, por fim, a fratura. Essa falha é conhecida freqüentemente por *ruptura* e resulta de alterações microestruturais e/ou metalúrgicas; por exemplo, a separação do contorno de grão, e a formação de trincas, cavidades e vazios internos. Ainda, para cargas de tração, pode ocorrer a formação de um pescoço em algum ponto no interior da região de deformação. Isso tudo leva a uma diminuição na área da seção reta efetiva e a um aumento na taxa de deformação.

Para os materiais metálicos, a maioria dos ensaios de fluência são conduzidos sob tração uniaxial usando um corpo de prova que possui a mesma geometria que para ensaios de tração (Fig. 6.2). Por outro lado, ensaios de compressão uniaxiais são mais apropriados para materiais frágeis; esses proporcionam uma melhor medida das propriedades intrínsecas de fluência no que diz respeito ao fato de não existirem amplificações de tensão e propagação de trincas, como ocorre para as cargas de tração. Corpos de prova para ensaios de compressão são geralmente cilindros retos ou paralelepípedos que possuem razões comprimento-diâmetro que variam entre aproximadamente 2 e 4. Para a maioria dos materiais, as propriedades de fluência são virtualmente independentes da direção do carregamento.

Possivelmente, o parâmetro mais importante em um ensaio de fluência é a inclinação da porção secundária da curva de fluência ($\Delta\epsilon/\Delta t$ na Fig. 8.36); com freqüência, essa é conhecida por taxa mínima ou *taxa de fluência em regime estacionário* $\dot{\epsilon}_r$. Este é o parâmetro de projeto de engenharia que é levado em consideração para aplicações de longo prazo, tais como em um componente de uma usina de energia nuclear que esteja programado para operar por diversas décadas, e quando a fratura ou uma

[8] Norma ASTM E139, "Standard Practice for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials" (Prática Padronizada para Condução de Ensaios de Fluência, Ruptura por Fluência, e de Ruptura sob Tensão em Materiais Metálicos).

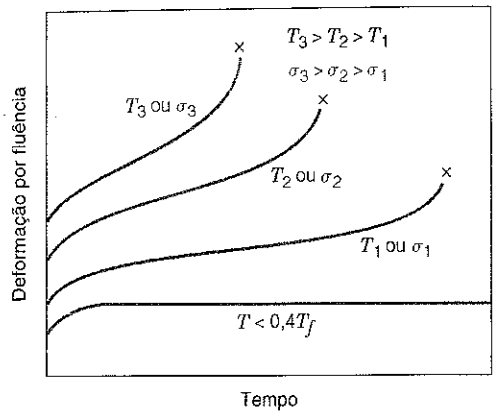


Fig. 8.37 Influência da tensão σ e da temperatura T sobre o comportamento em fluência.

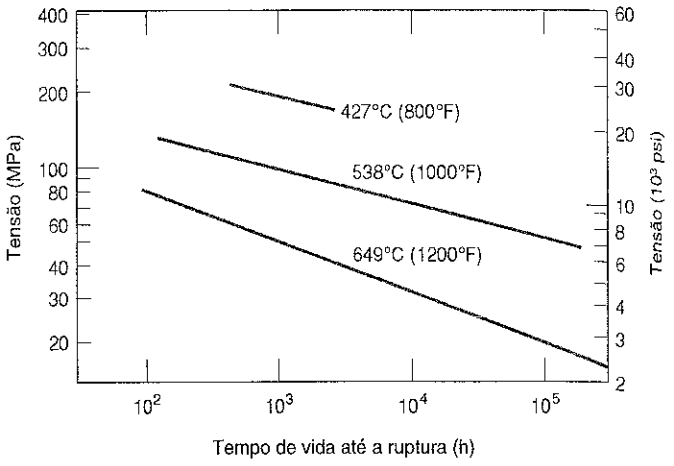


Fig. 8.38 Tensão (escala logarítmica) em função do tempo de vida até a ruptura (escala logarítmica) para uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga a três temperaturas diferentes. (De *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9th edition, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980, p. 130.)

deformação muito grande são fenômenos que não podem sequer ser considerados. Por outro lado, para muitas situações de fluência com vidas relativamente curtas (por exemplo, palhetas de turbinas em aeronaves militares e bicos de motores de foguetes), o *tempo para ruptura*, ou o *tempo de vida até a ruptura* t_r, é a consideração de projeto predominante; ele também está indicado na Fig. 8.36. Obviamente, para a sua determinação, devem ser conduzidos ensaios de fluência até o ponto de fratura; esses são denominados ensaios de *ruptura por fluência*. Dessa forma, um conhecimento dessas características de fluência para um material permite ao engenheiro de projetos assegurar a sua adequação para uma aplicação específica.

8.14 Efeitos da Tensão e da Temperatura

Tanto a temperatura como o nível da tensão aplicada influenciam as características da fluência (Fig. 8.37). A uma temperatura substancialmente inferior a $0{,}4T_f$, e após a deformação inicial, a deformação é virtualmente independente do tempo. Seja pelo aumento da tensão ou da temperatura, o seguinte será observado: (1) a deformação instantânea no momento da aplicação da tensão aumenta; (2) a taxa de fluência em regime estacionário é aumentada; e (3) o tempo de vida até a ruptura é diminuído.

Os resultados de ensaios de ruptura por fluência são mais usualmente apresentados na forma do logaritmo da tensão em função do logaritmo do tempo de vida até a ruptura. A Fig. 8.38 é um desses gráficos para uma liga de níquel, onde pode ser vista uma relação linear para cada temperatura. Para algumas ligas e ao longo de faixas de tensão relativamente grandes, a não-linearidade dessas curvas é observada.

Foram desenvolvidas relações empíricas nas quais a taxa de fluência em regime estacionário é expressa como uma função da tensão e da temperatura. A sua dependência em relação à tensão pode ser escrita como

$$\dot{\epsilon}_r = K_1 \sigma^n \tag{8.33}$$

onde K_1 e n são constantes para o material. Um gráfico do logaritmo de $\dot{\epsilon}_r$ em função do logaritmo de σ produz uma linha reta com inclinação de n; isso está mostrado na Fig. 8.39 para uma liga de níquel a três temperaturas diferentes. Fica claro que um segmento de linha reta é traçado para cada temperatura.

Agora, quando a influência da temperatura é incluída,

$$\dot{\epsilon}_r = K_2 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \tag{8.34}$$

onde K_2 e Q_f são constantes; Q_f é conhecido por energia de ativação para a fluência.

Diversos mecanismos teóricos foram propostos para explicar o comportamento da fluência para vários materiais; esses mecanismos envolvem a difusão de lacunas induzida pela tensão, a difusão de contorno de grão, o movimento de discordâncias e o escorregamento do contorno de grão. Cada um leva a um valor diferente do expoente de tensão n na Eq. 8.33. Tem sido possível elucidar o mecanismo da fluência para um material específico pela comparação do seu valor experimental de n com os valores estimados para os diferentes mecanismos. Adicionalmente, foram feitas correlações entre a energia de ativação para a fluência (Q_f) e a energia de ativação para a difusão (Q_d, Eq. 5.8).

Dados de fluência dessa natureza são representados através de ilustrações para alguns sistemas bem estudados, na forma de

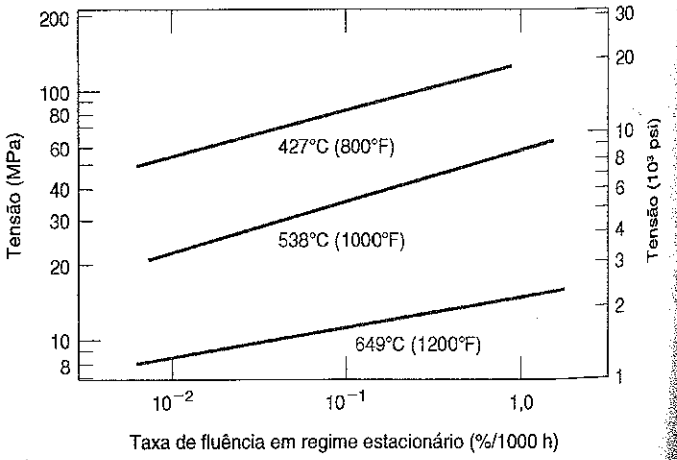


Fig. 8.39 Tensão (escala logarítmica) em função da taxa de fluência em regime estacionário (escala logarítmica) para uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga a três temperaturas diferentes. (De *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9th edition, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980, p. 131.)

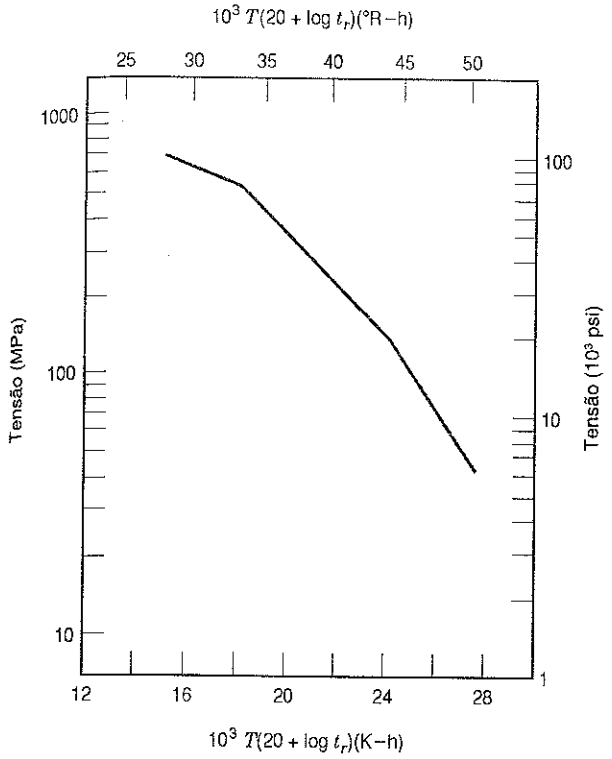


Fig. 8.40 Logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para um ferro S-590. (De F. R. Larson e J. Miller, *Trans. ASME*, **74**, 765, 1952. Reimpresso sob permissão da ASME.)

diagramas tensão-temperatura, que são conhecidos por *mapas de mecanismo de deformação*. Esses mapas indicam os regimes (ou áreas) tensão-temperatura ao longo dos quais vários mecanismos operam. Contornos com taxas de deformação constantes também são incluídos com freqüência. Dessa forma, para uma dada situação de fluência, dado o mapa apropriado para o mecanismo da deformação e quaisquer dois dos três parâmetros — temperatura, nível de tensão e taxa de deformação de fluência — o terceiro parâmetro pode ser determinado.

8.15 Métodos para Extrapolação de Dados

Com freqüência, surge a necessidade de obter-se dados de engenharia sobre a fluência que são impraticáveis de serem coletados a partir de ensaios normais em laboratório. Isso é especialmente verdadeiro quando se deseja obter resultados para exposições prolongadas (da ordem de anos). Uma solução para esse problema envolve a execução de ensaios de fluência e/ou de ruptura por fluência a temperaturas além daquelas exigidas, por períodos de tempo mais curtos, e a um nível de tensão comparável, para então realizar-se uma extrapolação apropriada para as reais condições de serviço. Um procedimento de extrapolação comumente utilizado emprega o parâmetro de Larson-Miller, que é definido como sendo

$$T(C + \log t_r) \tag{8.35}$$

onde C é uma constante (geralmente da ordem de 20), para T em Kelvin e o tempo de vida até a ruptura t_r em horas. O tempo de vida até a ruptura para um dado material, medido em algum nível de tensão específico, irá variar com a temperatura de tal modo que esse parâmetro permanece constante. Ou, os dados podem ser plotados como o logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller, conforme está mostrado na Fig. 8.40. A utilização dessa técnica está demonstrada no exemplo de projeto a seguir.

Exemplo de Projeto 8.3

Usando os dados de Larson-Miller para o ferro S-590 que estão mostrados na Fig. 8.40, estime o tempo até a ruptura para um componente que está sujeito a uma tensão de 140 MPa (20.000 psi) a 800°C (1073 K).

Solução

A partir da Fig. 8.40, a 140 MPa (20.000 psi), o valor do parâmetro de Larson-Miller é de $24{,}0 \times 10^3$, para T em K e t_r em h; portanto,

$$24{,}0 \times 10^3 = T(20 + \log t_r)$$
$$= 1073(20 + \log t_r)$$

e, resolvendo para o tempo,

$$22{,}37 = 20 + \log t_r$$
$$t_r = 233\ \text{h}\ (9{,}7\ \text{dias})$$

8.16 Ligas para Uso a Altas Temperaturas

Existem diversos fatores que afetam as características de fluência dos metais. Esses incluem a temperatura de fusão, o módulo de elasticidade e o tamanho de grão. Em geral, quanto maior a temperatura de fusão, maior o módulo de elasticidade, e maior o tamanho do grão, melhor será a resistência de um material à fluência. Em relação ao tamanho de grão, grãos menores permitem maior escorregamento entre os contornos dos grãos, o que resulta em maiores taxas de fluência. Esse efeito pode ser contrastado

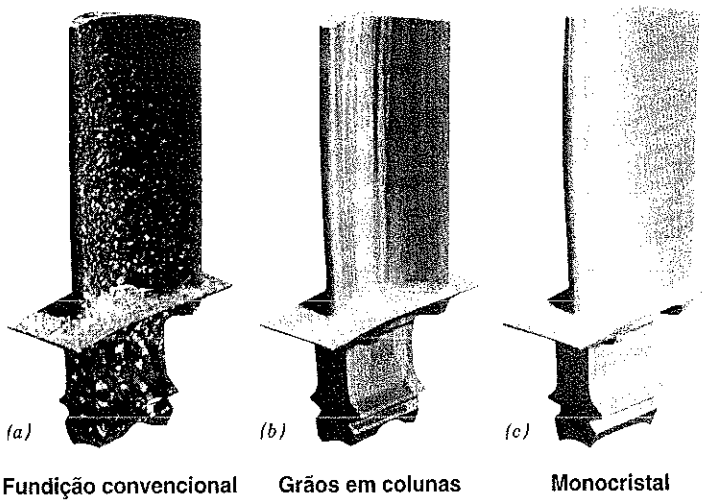


Fig. 8.41 (*a*) Palheta de turbina policristalina que foi produzida através de uma técnica convencional de fundição. A resistência à fluência a temperaturas elevadas é melhorada como resultado de uma estrutura de grãos orientada em colunas (*b*) produzida através de uma técnica sofisticada de solidificação direcional. A resistência à fluência é melhorada ainda mais quando são usadas palhetas monocristalinas (*c*). (Cortesia de Pratt & Whitney.)

com a influência do tamanho de grão sobre o comportamento mecânico a temperaturas mais baixas [isto é, o aumento tanto da resistência (Seção 7.8) quanto da tenacidade (Seção 8.6)].

Aços inoxidáveis (Seção 12.5), os metais refratários (Seção 12.11) e as superligas (Seção 12.12) são especialmente elásticos à fluência e são comumente empregados em aplicações que envolvem serviços a temperaturas elevadas. A resistência à fluência das superligas de cobalto e níquel é aumentada pela formação de ligas por solução sólida, e também pela adição de uma fase dispersa que é virtualmente insolúvel na matriz. Além disso, técnicas de processamento avançadas têm sido utilizadas; uma dessas técnicas é a solidificação direcional, que produz ou grãos altamente alongados ou componentes monocristalinos (Fig. 8.41). Outra técnica é a solidificação unidirecional controlada de ligas que possuem composições especialmente projetadas, das quais resultam compósitos com duas fases.

RESUMO

A fratura, em resposta a um carregamento de tração e a temperaturas relativamente baixas, pode ocorrer por modos dúctil e frágil, ambas as quais envolvem a formação e a propagação de trincas. Para uma fratura dúctil, existirá uma evidência de deformação plástica generalizada na superfície de fratura. Em tração, metais altamente dúcteis irão empescoçar até essencialmente uma fratura pontual; superfícies de fratura casadas do tipo taça e cone resultam em casos de ductilidade moderada. Microscopicamente, são produzidas microcavidades (esféricas e parabólicas). As trincas em materiais dúcteis são ditas estáveis (isto é, resistem à extensão sem um aumento na tensão aplicada); e no tocante à fratura ser não catastrófica, essa modalidade de fratura é quase sempre preferível.

No caso das fraturas frágeis, as trincas são instáveis, e a superfície de fratura é relativamente plana e perpendicular à direção da carga de tração aplicada. Padrões de marcas de sargento e nervuras são possíveis, que indicam a direção da propagação da trinca. Fraturas transgranulares (através dos grãos) e intergranulares (entre grãos) são encontradas em materiais frágeis policristalinos.

A disciplina da mecânica da fratura permite uma melhor compreensão do processo de fratura e proporciona projetos estruturais onde a probabilidade de falha é minimizada. A discrepância significativa que existe entre as resistências à fratura real e à teórica em materiais frágeis é explicada pela existência de pequenos defeitos, que são capazes de amplificar uma tensão de tração aplicada em sua vizinhança, levando enfim à formação de uma trinca. A amplificação da tensão é maior para defeitos compridos que possuem pequenos raios de curvatura nas suas extremidades. A fratura tem seu início quando a resistência teórica à coesão é excedida na extremidade de um desses defeitos. A consideração da deformação elástica e das energias de superfície da trinca levaram Griffith a desenvolver uma expressão para a tensão crítica da propagação de trincas em materiais frágeis; esse parâmetro é uma função do módulo de elasticidade, da energia de superfície específica e do comprimento da trinca.

As distribuições de tensão em frente a uma trinca que está avançando podem ser expressas em termos da posição (na forma de coordenadas radiais e angulares), bem como do fator de intensidade de tensões. O valor crítico do fator de intensidade de tensões (isto é, aquele no qual ocorre a fratura) é conhecido por tenacidade à fratura, o qual está relacionado ao nível de tensão, ao comprimento da trinca e a um fator geométrico. A tenacidade à fratura de um material é um indicativo da sua resistência à fratura frágil quando uma trinca está presente. Ela depende da espessura da amostra e, para amostras relativamente grossas (isto é, condições de deformação plana), é conhecida por tenacidade à fratura em deformação plana. Esse parâmetro é aquele que é normalmente citado para propósitos de projeto; seu valor é relativamente grande para materiais dúcteis (e pequeno para materiais frágeis), e é uma função da microestrutura, da taxa de deformação e da temperatura. Com relação à realização de projetos em função da possibilidade de uma fratura, devem ser levados em conta fatores tais como o material (sua tenacidade à fratura), o nível de tensão e o limite de detecção do tamanho do defeito.

Qualitativamente, o comportamento de fratura dos materiais pode ser determinado utilizando-se as técnicas de ensaios de impacto Charpy e Izod; a energia de impacto (ou tenacidade ao entalhe) é medida para amostras nas quais foi usinado um entalhe em forma de "V". Com base na dependência dessa energia de impacto em relação à temperatura (ou aparência da superfície de fratura), é possível afirmar se um material experimenta ou não uma transição dúctil–frágil, bem como a faixa de tempera-

tura ao longo da qual essa transição ocorre. Ligas metálicas que possuem estruturas cristalinas CCC e HC experimentam essa transição e, para aplicações estruturais, devem ser utilizadas a temperaturas superiores a essa faixa de transição.

A fadiga é um tipo comum de fratura catastrófica, onde o nível da tensão aplicada oscila ao longo do tempo. Os dados de ensaios são plotados na forma da tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a fratura. Para muitos materiais, o número de ciclos até a fratura aumenta continuamente com a diminuição da tensão. A resistência à fadiga representa a tensão de fratura para um número de ciclos especificado. Para alguns aços e ligas de titânio, a tensão pára de diminuir e se torna independente do número de ciclos; o limite de resistência à fadiga representa a grandeza desse nível constante de tensão, abaixo do qual a fadiga não irá ocorrer, mesmo após uma quantidade virtualmente infinita de ciclos. Uma outra propriedade da fadiga é a vida em fadiga, a qual, para uma tensão específica, é o número de ciclos até a fratura.

Como resultado de uma dispersão significativa nos dados de medições de fadiga, são realizadas análises estatísticas que levam a especificação da vida em fadiga e do limite de resistência à fadiga em termos de probabilidades.

Os processos de iniciação e propagação das trincas de fadiga foram discutidos. As trincas normalmente se nucleiam sobre a superfície de um componente em um ponto de concentração de tensões. A propagação procede em dois estágios, que são caracterizados pela direção e a taxa de propagação. O mecanismo para o estágio II, mais rápido, corresponde a um processo repetitivo de abaulamento e afilamento plástico na extremidade da trinca que está avançando.

Duas propriedades características da superfície de fadiga são as marcas de praia e as estrias. As marcas de praia se formam sobre componentes que experimentam interrupções da tensão aplicada; normalmente, elas podem ser observadas a olho nu. As estrias de fadiga possuem dimensões microscópicas, e cada uma é considerada representativa da distância de avanço da extremidade da trinca devido a um único ciclo de carga.

Foi proposta uma expressão analítica para a taxa de propagação da trinca de fadiga em termos da faixa de intensidade da tensão na extremidade da trinca. A integração da expressão fornece uma equação através da qual a vida em fadiga pode ser estimada.

Medidas que podem ser tomadas para estender a vida em fadiga incluem (1) a redução do nível médio de tensão, (2) a eliminação de descontinuidades da superfície que tenham formas agudas, (3) a melhoria do acabamento da superfície mediante polimento, (4) a imposição de tensões compressivas residuais na superfície mediante jateamento, e (5) o endurecimento de camada superficial pelo uso de um processo de carbonetação ou nitretação.

O comportamento de fadiga de materiais pode também ser afetado pelo ambiente. Tensões térmicas podem ser induzidas em componentes que estejam expostos a flutuações de temperatura elevadas e quando a expansão e/ou a contração térmica estiver restringida; a fadiga para essas condições é conhecida por fadiga térmica. A presença de um ambiente quimicamente ativo pode levar a uma redução na duração da fadiga devido à fadiga por corrosão; pequenos sítios para nucleação de trincas em pites se formam sobre a superfície do componente como resultado de reações químicas.

A deformação plástica em função do tempo para materiais que estão sujeitos a uma carga (ou tensão) constante e a temperaturas superiores a aproximadamente $0{,}4T_f$ é conhecida por fluência. Uma curva típica de fluência (deformação em função do tempo) irá exibir normalmente três regiões distintas. Para a fluência transiente (ou primária), a taxa (ou inclinação) diminui ao longo do tempo. O gráfico se torna linear (isto é, a taxa de fluência é constante) na região de regime estacionário (ou secundária). E, finalmente, a deformação acelera para a fluência terciária, exatamente antes da fratura (ou ruptura). Importantes parâmetros de projeto disponíveis a partir de um desses gráficos incluem a taxa de fluência em regime estacionário (a inclinação da curva na região linear) e o tempo de vida até a ruptura.

Tanto a temperatura como o nível da tensão aplicada influenciam o comportamento da fluência. O aumento de qualquer um desses parâmetros produz os seguintes efeitos: (1) um aumento na deformação inicial instantânea, (2) um aumento na taxa de fluência em regime estacionário, e (3) uma diminuição no tempo de vida até a ruptura. Foram apresentadas expressões analíticas que relacionam $\dot{\epsilon}_s$ tanto à temperatura como à tensão. Os mecanismos de fluência podem ser diferenciados com base nos valores do expoente de tensão e da energia de ativação da fluência para a taxa em regime estacionário.

A extrapolação dos dados obtidos a partir de ensaios de fluência para estimar regimes a temperaturas menores e com tempos de duração de fadiga mais longos é possível mediante a utilização do parâmetro de Larson-Miller.

Ligas metálicas especialmente resistentes à fluência possuem elevados módulos de elasticidade e elevadas temperaturas de fusão; essas incluem as superligas, os aços inoxidáveis e os metais refratários. Várias técnicas de processamento são empregadas para melhorar as propriedades desses materiais.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Deformação plana
Endurecimento da camada superficial
Energia de impacto
Ensaio Charpy
Ensaio Izod
Fadiga
Fadiga associada à corrosão
Fadiga térmica
Fator de concentração de tensões
Fator de intensidade de tensão
Fluência
Fratura dúctil
Fratura frágil
Fratura intergranular
Fratura transgranular
Limite de resistência à fadiga
Mecânica da fratura
Resistência à fadiga
Tenacidade à fratura
Tenacidade à fratura em deformação plana
Transição dúctil–frágil
Vida em fadiga

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 11, *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

ASM Handbook, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Creep and Stress–Rupture Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Fatigue Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

Colangelo, V. J. and F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1987.

Collins, J. A., *Failure of Materials in Mechanical Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1993.

Courtney, T. H., *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1990.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1986.

Esaklul, K. A., *Handbook of Case Histories in Failure Analysis*, ASM International, Materials Park, OH, 1992 and 1993. Em dois volumes.

Fatigue Data Book: Light Structural Alloys, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Hertzberg, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.

Murakami, Y. (Editor), *Stress Intensity Factors Handbook*, Pergamon Press, Oxford, 1987. Em dois volumes.

Tetelman, A. S. and A. J. McEvily, *Fracture of Structural Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1967. Reimpresso por Books on Demand, Ann Arbor, MI.

Wulpi, D. J., *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

8.1 Cite pelo menos duas situações nas quais a possibilidade de uma falha é parte integrante do projeto de um componente ou produto.

8.2 Estime as resistências à tração teóricas para os materiais cerâmicos listados na Tabela 13.5.

8.3 Qual é a magnitude da tensão máxima que existe na extremidade de uma trinca interna que possui um raio de curvatura de $2{,}5 \times 10^{-4}$ mm (10^{-5} pol.) e um comprimento de trinca de $2{,}5 \times 10^{-2}$ mm (10^{-3} pol.) quando uma tensão de tração de 170 MPa (25.000 psi) é aplicada?

8.4 Estime a resistência à fratura teórica para um material frágil quando se tem o conhecimento de que a fratura ocorre mediante a propagação de uma trinca de superfície com formato elíptico, que possui comprimento de 0,25 mm (0,01 pol.) e que possui um raio de curvatura de $1{,}2 \times 10^{-3}$ mm ($4{,}7 \times 10^{-5}$ pol.), quando uma tensão de 1200 MPa (174.000 psi) é aplicada.

8.5 Um corpo de prova de um material cerâmico que possui um módulo de elasticidade de 300 GPa ($43{,}5 \times 10^6$ psi) é puxado em tração com uma tensão de 900 MPa (130.000 psi). Informar se o corpo de prova irá fraturar numa situação em que o seu "defeito mais sério" é uma trinca interna com comprimento de 0,30 mm (0,012 pol.) e raio de curvatura na extremidade de 5×10^{-4} mm (2×10^{-5} pol.). Porquê?

8.6 Se a energia de superfície específica para um vidro de cal de soda é de 0,30 J/m^2, usando os dados na Tabela 13.5, calcule a tensão crítica exigida para a propagação de uma trinca de superfície com comprimento de 0,05 mm.

8.7 Um componente em poliestireno não deve falhar quando uma tensão de tração de 1,25 MPa (180 psi) for aplicada. Determine o comprimento máximo permissível para uma trinca de superfície se a energia de superfície do poliestireno é de 0,50 J/m^2 ($2{,}86 \times 10^{-3}$ pol-lb$_f$/pol.^{2}). Assuma um módulo de elasticidade de 3,0 GPa ($0{,}435 \times 10^6$ psi).

8.8 O parâmetro K nas Eq. 8.7a, 8.7b e 8.7c é uma função da tensão nominal aplicada σ e do comprimento da trinca a, de acordo com a relação

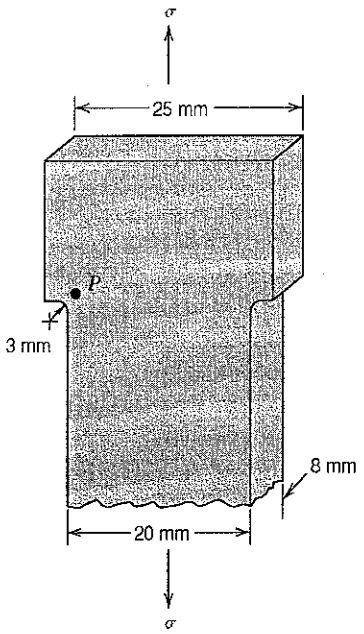
$$K = \sigma\sqrt{\pi a}$$

Calcule as magnitudes das tensões normais σ_x e σ_y em frente a uma trinca de superfície com comprimento de 2,5 mm (0,10 pol.) (conforme ilustrado na Fig. 8.10) em resposta a uma tensão de tração nominal de 75 MPa (10.875 psi), nas seguintes posições:

(a) $r = 0{,}15$ mm ($6{,}0 \times 10^{-3}$ pol.), $\theta = 30°$
(b) $r = 0{,}15$ mm ($6{,}0 \times 10^{-3}$ pol.), $\theta = 60°$
(c) $r = 0{,}75$ mm ($3{,}0 \times 10^{-2}$ pol.), $\theta = 30°$
(d) $r = 0{,}75$ mm ($3{,}0 \times 10^{-2}$ pol.), $\theta = 60°$

8.9 O parâmetro K nas Eqs. 8.7a, 8.7b e 8.7c está definido conforme no problema anterior.
(a) Para uma trinca de superfície com comprimento de 3,0 mm (0,118 pol.), determine a posição radial em um ângulo θ de 45° onde a tensão normal σ_x é de 110 MPa (16.000 psi) quando a magnitude da tensão nominal aplicada é de 100 MPa (14.500 psi).
(b) Calcule a tensão normal σ_y nessa mesma posição.

8.10 Uma porção de um corpo de prova de tração está mostrada a seguir:



(a) Calcule a magnitude da tensão no ponto P quando a tensão aplicada externamente é de 100 MPa (14.500 psi).
(b) Quanto o raio de curvatura no ponto P terá que ser aumentado para reduzir essa tensão em 20%?

8.11 Um orifício cilíndrico com 25 mm (1,0 pol.) de diâmetro passa através da espessura de uma chapa de aço com 15 mm (0,6 pol.) de espessura, 100 mm (4 pol.) de largura, e 400 mm (15,75 pol.) de comprimento (ver Fig. 8.8*a*).

(a) Calcule a tensão na aresta deste orifício quando uma tensão de tração de 50 MPa (7250 psi) é aplicada em uma direção ao longo do comprimento.
(b) Calcule a tensão na aresta do orifício quando a mesma tensão da parte (a) é aplicada em uma direção ao longo da largura.

8.12 Cite as diferenças significativas que existem entre o fator de intensidade de tensão, a tenacidade à fratura em tensão plana, e a tenacidade à fratura em deformação plana.

8.13 Para cada uma das ligas metálicas listadas na Tabela 8.1, calcule a espessura mínima do componente para a qual a condição de deformação plana é válida.

8.14 Um corpo de prova feito a partir de uma liga de aço 4340, que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de 45 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (41 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$), está exposto a uma tensão de 1000 MPa (145.000 psi). Dizer se esse corpo de prova irá experimentar fratura, se se tem conhecimento de que a maior trinca de superfície possui 0,75 mm (0,03 pol.) de comprimento. Por quê? Admita que o parâmetro Y possui um valor de 1,0.

8.15 Um dado componente de uma aeronave é fabricado a partir de uma liga de alumínio que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de 35 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (31,9 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Foi determinado que a fratura ocorre quando se tem um nível de tensão de 250 MPa (36.250 psi) e o comprimento máximo (ou crítico) de uma trinca interna é de 2,0 mm (0,08 pol.). Para esses mesmos componente e liga, dizer se a fratura irá ocorrer em um nível de tensão de 325 MPa (47.125 psi) se o comprimento máximo de uma trinca interna for de 1,0 mm (0,04 pol.). Por quê?

8.16 Suponha que o componente de uma asa de avião seja fabricado a partir de uma liga de alumínio que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de 40 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (36,4 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Foi determinado que a fratura resulta em um nível de tensão de 365 MPa (53.000 psi), quando o comprimento máximo de uma trinca interna é de 2,5 mm (0,10 pol.). Para esses mesmos componente e liga, calcule o nível de tensão no qual a fratura irá ocorrer para um comprimento crítico de trinca interna de 4,0 mm (0,16 pol.).

8.17 Uma grande chapa é fabricada a partir de uma liga de aço que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de 55 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (50 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Se, durante o seu uso em operação, a chapa está exposta a uma tensão de tração de 200 MPa (29.000 psi), determine o comprimento mínimo de uma trinca de superfície que irá levar à fratura da chapa. Assuma um valor de 1,0 para Y.

8.18 Calcule o comprimento de trinca interna máxima permissível para um componente em uma liga de alumínio 7075-T651 (Tabela 8.1) que encontra-se carregado a uma tensão que equivale à metade do seu limite de escoamento. Assuma que o valor de Y seja de 1,35.

8.19 Um componente estrutural na forma de uma placa de grandes dimensões deve ser fabricado a partir de uma liga de aço que possui uma tenacidade à fratura em deformação plana de 77 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (70,1 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$) e um limite de escoamento de 1400 MPa (205.000 psi). O limite de resolução das dimensões do defeito do aparelho para detecção de defeitos é de 4,0 mm (0,16 pol.). Se a tensão de projeto é de metade do limite de escoamento e o valor de Y é de 1,0, determine se um defeito crítico para essa placa está ou não sujeito a detecção.

8.20 Um componente estrutural no formato de uma chapa plana com 12,5 mm (0,5 pol.) de espessura deve ser fabricado a partir de uma liga metálica para a qual os valores para o limite de escoamento e a tenacidade à fratura em deformação plana são de 350 MPa (50.750 psi) e 33 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (30 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$), respectivamente; para essa geometria específica, o valor de Y é de 1,75. Supondo uma tensão de projeto de metade do limite de escoamento, informar se é possível calcular o comprimento crítico de um defeito de superfície. Caso isto seja possível, determine o seu comprimento; caso esse cálculo não seja possível de ser realizado a partir dos dados fornecidos, então explique o porquê disto.

8.21 Após consultar outras referências, escreva um relatório sucinto sobre uma ou duas técnicas de ensaio não destrutivas que sejam usadas para detectar e medir defeitos internos e/ou superficiais em ligas metálicas.

8.22 Tabulados abaixo encontram-se dados que foram coletados a partir de uma série de ensaios de impacto Charpy com um ferro fundido dúctil:

Temperatura (°C)	*Energia de Impacto (J)*
−25	124
−50	123
−75	115
−85	100
−100	73
−110	52
−125	26
−150	9
−175	6

(a) Plote os dados na forma da energia de impacto em função da temperatura.
(b) Determine uma temperatura de transição dúctil–frágil como sendo aquela temperatura que corresponde à média entre as energias de impacto máxima e mínima.
(c) Determine uma temperatura de transição dúctil–frágil como sendo aquela temperatura na qual a energia de impacto é de 80 J.

8.23 Tabulados a seguir estão os dados que foram coletados a partir de uma série de ensaios de impacto Charpy com uma liga de aço temperado 4140:

Temperatura (°C)	*Energia de Impacto (J)*
100	89,3
75	88,6
50	87,6
25	85,4
0	82,9
−25	78,9
−50	73,1
−65	66,0
−75	59,3
−85	47,9
−100	34,3
−125	29,3
−150	27,1
−175	25,0

(a) Plote os dados na forma da energia de impacto em função da temperatura.
(b) Determine uma temperatura de transição dúctil–frágil como sendo aquela temperatura que corresponde à média entre as energias de impacto máxima e mínima.
(c) Determine uma temperatura de transição dúctil–frágil como sendo aquela temperatura na qual a energia de impacto é de 70 J.

8.24 Explique sucintamente por que as ligas metálicas CCC e HC podem experimentar uma transição dúctil–frágil com a diminuição da temperatura, enquanto ligas CFC não experimentam esse tipo de transição.

8.25 Um ensaio de fadiga foi conduzido onde a tensão média era de 50 MPa (7250 psi) e a amplitude da tensão era de 225 MPa (32.625 psi).
(a) Calcule os níveis de tensão máximo e mínimo.
(b) Calcule a razão de tensão.
(c) Calcule a magnitude do intervalo de tensões.

8.26 Uma barra cilíndrica em aço 1045 (Fig. 8.42) está sujeita a um ciclo repetitivo de tensões de compressão e tração ao longo de seu eixo. Se a amplitude da carga for de 22.000 N (4950 lb_f), compute o diâmetro mínimo permissível da barra que é necessário para assegurar que a falha por fadiga não irá ocorrer. Assuma um fator de segurança de 2,0.

8.27 Um bastão cilíndrico com diâmetro de 8,0 mm (0,31 pol.), fabricado a partir de uma liga de latão vermelho (Fig. 8.42), está sujeito a um ciclo de carregamento alternado de tração e compressão ao longo do seu eixo. Se as cargas de tração e compressão máximas são de +7500 N (1700 lb_f) e −7500 N (−1700 lb_f), respectivamente, determine a sua vida em fadiga. Suponha que a tensão plotada na Fig. 8.42 seja a amplitude de tensão.

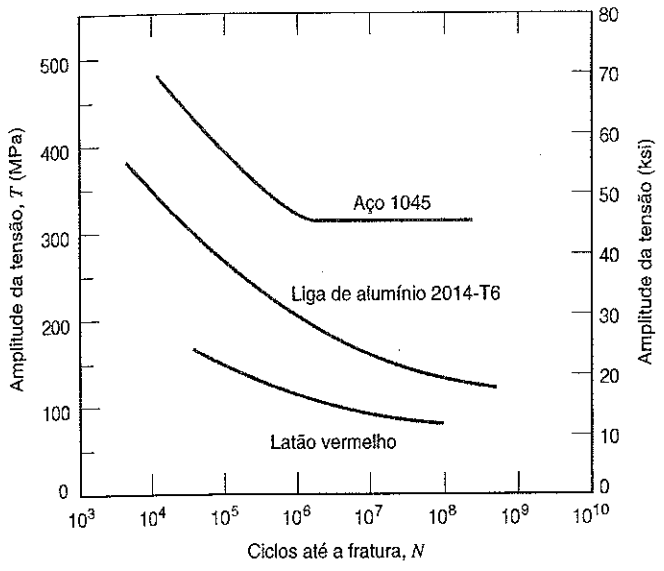


Fig. 8.42 Magnitude da tensão, σ, em função do logaritmo do número de ciclos, N, até a falha por fadiga para o latão vermelho, uma liga de alumínio, e um aço carbono comum. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 15. Copyright © 1965 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc. Também adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International.)

8.28 Um bastão cilíndrico com diâmetro de 12,5 mm (0,50 pol.), fabricado a partir de uma liga 2014-T6 (Fig. 8.42), está sujeito a um ciclo de carregamento repetido de tração e compressão ao longo do seu eixo. Calcule as cargas máxima e mínima que serão aplicadas para produzir uma vida em fadiga de $1{,}0 \times 10^7$ ciclos. Suponha que a tensão plotada no eixo vertical seja a amplitude da tensão, e que os dados foram coletados para uma tensão média de 50 MPa (7250 psi).

8.29 Os dados de fadiga para uma liga de latão são dados na seguinte tabela:

Amplitude da Tensão (MPa)	*Ciclos até a Fratura*
310	2×10^5
223	1×10^6
191	3×10^6
168	1×10^7
153	3×10^7
143	1×10^8
134	3×10^8
127	1×10^9

(a) Faça um gráfico σ-N (amplitude da tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a fratura) usando os dados fornecidos na tabela.
(b) Determine a resistência à fadiga para 5×10^5 ciclos.
(c) Determine a vida em fadiga para 200 MPa.

8.30 Suponha que os dados de fadiga para a liga de latão no Problema 8.29 tenham sido tomados a partir de ensaios torcionais, e que um eixo feito a partir desta liga deva ser utilizado para fabricar um acoplamento que será fixado a um motor elétrico que opera a uma rotação de 1500 rpm. Determine a amplitude de tensão torcional máxima possível para cada uma das seguintes durações da vida útil do acoplamento: (a) 1 ano, (b) 1 mês, (c) 1 dia, e (d) 2 horas.

8.31 Os dados de fadiga para um ferro fundido dúctil são dados na seguinte tabela:

Amplitude da Tensão [Mpa (ksi)]	*Ciclos até a Fratura*
248 (36,0)	1×10^5
236 (34,2)	3×10^5
224 (32,5)	1×10^6
213 (30,9)	3×10^6
201 (29,1)	1×10^7
193 (28,0)	3×10^7
193 (28,0)	1×10^8
193 (28,0)	3×10^8

(a) Faça um gráfico de σ-N (amplitude da tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a fratura) usando os dados.
(b) Qual é o limite de resistência à fadiga para esta liga?
(c) Determine as vidas em fadiga para amplitudes de tensão de 230 MPa (33.500 psi) e 175 MPa (25.000 psi).
(d) Estime as resistências à fadiga da liga em 2×10^5 e 6×10^6 ciclos.

8.32 Suponha que os dados de fadiga para o ferro fundido no Problema 8.31 tenham sido tomados para ensaios de

dobramento–rotação, e que um bastão desta liga deva ser utilizado para construção de um eixo de automóvel que gira a uma velocidade rotacional média de 750 revoluções por minuto. Forneça as vidas úteis máximas para uma direção contínua que são permissíveis para os seguintes níveis de tensão: **(a)** 250 MPa (36.250 psi), **(b)** 215 MPa (31.000 psi), **(c)** 200 MPa (29.000 psi), e **(d)** 150 MPa (21.750 psi).

8.33 Três corpos de prova de fadiga, idênticos, representados por A, B e C, são fabricados a partir de uma liga não ferrosa. Cada um está sujeito a um dos ciclos de tensão máxima-mínima listados abaixo; as freqüências são as mesmas para os todos os três ensaios.

Corpo de Prova	$\sigma_{máx}$ *(MPa)*	$\sigma_{mín}$ *(MPa)*
A	+450	−350
B	+400	−300
C	+340	−340

(a) Classifique as vidas em fadiga desses três corpos de prova em ordem decrescente, da mais longa para a mais curta.
(b) Então, justifique essa classificação usando um gráfico esquemático σ-N.

8.34 Cite cinco fatores que podem levar à dispersão em dados de vida em fadiga.

8.35 Faça um esboço esquemático do comportamento em fadiga apresentado por certo metal para o qual a razão de tensão R possui um valor de +1.

8.36 Usando as Eq. 8.23 e 8.24, demonstre que o aumento do valor da razão de tensão R produz uma diminuição na amplitude da tensão σ_a.

8.37 As superfícies para algumas amostras de aço que falharam por fadiga possuem uma aparência cristalina brilhante ou granular. Leigos podem explicar a falha dizendo que o metal cristalizou durante o serviço. Apresente uma crítica a essa explicação.

8.38 Explique sucintamente a diferença que existe entre as estrias e as marcas de praia da fadiga, tanto em termos de **(a)** dimensões como de **(b)** origem.

8.39 Liste quatro medidas que podem ser tomadas para aumentar a resistência à fadiga de uma liga metálica.

8.40 Forneça a temperatura aproximada na qual a deformação por fluência se torna uma consideração importante para cada um dos seguintes metais: níquel, cobre, ferro, tungstênio, chumbo e alumínio.

8.41 Superponha sobre o mesmo gráfico de deformação em função do tempo as curvas de fluência esquemáticas tanto para uma tensão de tração constante como para uma carga constante e explique as diferenças de comportamento.

8.42 Os seguintes dados de fluência foram coletados para uma liga de alumínio a 400°C (750°F) e sob uma tensão constante de 25 MPa (3660 psi). Plote os dados no formato de deformação em função do tempo, então determine a taxa de fluência em regime estacionário ou mínima. *Observação*: A deformação inicial e instantânea não está incluída.

Tempo (min.)	*Deformação*	*Tempo (min.)*	*Deformação*
0	0,000	16	0,135
2	0,025	18	0,153
4	0,043	20	0,172
6	0,065	22	0,193
8	0,078	24	0,218
10	0,092	26	0,255
12	0,109	28	0,307
14	0,120	30	0,368

8.43 Um corpo de prova com 750 mm (30 pol.) de comprimento feito a partir de uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga (Fig. 8.39) deve ser exposto a uma tensão de tração de 40 MPa (5800 psi) a 538°C (1000°F). Determine o seu alongamento após 5000 h. Assuma que o valor total de ambos os alongamentos por fluência, instantâneo e primário, seja de 1,5 mm (0,06 pol.).

8.44 Para uma amostra cilíndrica de uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga (Fig. 8.39) originalmente com 10 mm (0,40 pol.) de diâmetro e 500 mm (20 pol.) de comprimento, qual é a carga de tração necessária para produzir um alongamento total de 3,2 mm (0,13 pol.) após 10.000 h a 427°C (800°F)? Assuma que a soma dos alongamentos por fluência, instantâneo e primário, seja de 0,8 mm (0,03 pol.).

8.45 Se um componente fabricado a partir de uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga (Fig. 8.38) tiver que ser exposto a uma tensão de tração de 60 MPa (8700 psi) a uma temperatura de 538°C (1000°F), estime o tempo de vida até a ruptura.

8.46 Um componente cilíndrico construído a partir de uma liga carbono-níquel com baixo teor de liga (Fig. 8.38) possui um diâmetro de 12 mm (0,50 pol.). Determine a carga máxima que pode ser aplicada para que esse componente sobreviva a 649°C (1200°F) por 500 h.

8.47 A partir da Eq. 8.33, se o logaritmo de $\dot{\epsilon}_r$ for plotado em função do logaritmo de σ, o resultado deve ser então uma linha reta, cuja inclinação é o expoente da tensão n. Usando a Fig. 8.39, determine o valor de n para a liga carbono-níquel com baixo teor de liga em cada uma das três temperaturas.

8.48 **(a)** Estime a energia de ativação para a fluência (isto é, Q_f na Eq. 8.34) para a liga carbono-níquel com baixo teor de liga que apresenta o comportamento de fluência em regime estacionário mostrado na Fig. 8.39. Use os dados coletados a um nível de tensão de 55 MPa (8000 psi) e a temperaturas de 427°C e 538°C. Admita que o expoente da tensão n seja independente da temperatura. **(b)** Estime $\dot{\epsilon}_r$ a uma temperatura de 649°C (922 K).

8.49 Abaixo são fornecidos dados da taxa de fluência em regime estacionário para o níquel a 1000°C (1273 K):

$\dot{\epsilon}_r$ (s^{-1})	σ*[MPa (psi)]*
10^{-4}	15 (2175)
10^{-6}	4,5 (650)

Tendo o conhecimento de que a energia de ativação para a fluência é de 272.000 J/mol, calcule a taxa de fluência

em regime estacionário a uma temperatura de 850°C (1123 K) e um nível de tensão de 25 MPa (3625 psi).

8.50 Dados de fluência em regime estacionário tomados para um aço inoxidável a um nível de tensão de 70 MPa (10.000 psi) estão listados abaixo:

$\dot{\epsilon}_s$ (s^{-1})	T(K)
1×10^{-5}	977
$2{,}5 \times 10^{-3}$	1089

Tendo o conhecimento de que o valor do expoente de tensão n para esta liga é de 7,0, calcule a taxa de fluência em regime estacionário a uma temperatura de 1250 K e um nível de tensão de 50 MPa (7250 psi).

8.51 Cite três técnicas metalúrgicas/de processamento que são empregadas para aprimorar a resistência à fluência de ligas metálicas.

Problemas de Projeto

8.P1 Considere uma chapa plana com largura de 90 mm (3,5 pol.) que contém uma trinca em posição central, através da espessura da chapa (Fig. 8.12), com comprimento (isto é, $2a$) de 20 mm (0,8 pol.). Determine a tenacidade à fratura em deformação plana mínima que é necessária para assegurar que não haverá ocorrência de fratura para uma tensão de projeto de 375 MPa (54.400 psi). A razão $\pi a/W$ está em radianos.

8.P2 Uma chapa plana de uma liga metálica contém uma trinca em posição central, através da espessura da chapa (Fig. 8.12). Determine o comprimento crítico da trinca se a tenacidade à fratura em deformação plana da liga é de 38 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (34,6 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$), a largura da chapa é de 50 mm (2 pol.), e a tensão de projeto é de 300 MPa (43.500 psi). A razão $\pi a/W$ está em radianos.

8.P3 Considere uma chapa de aço que possui uma trinca de aresta através da espessura da chapa e que é semelhante àquela mostrada na Fig. 8.13*a*. Se o comprimento mínimo de uma trinca sujeita a detecção for de 2 mm (0,08 pol.), determine a largura mínima permissível para a chapa assumindo uma tenacidade à fratura em deformação plana de 80 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (72,8 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$), um limite de escoamento de 825 MPa (125.000 psi), e que a chapa deve ser submetida a uma carga que equivale à metade do seu limite de escoamento.

8.P4 Considere uma chapa de aço que possui uma trinca de aresta através da espessura da chapa e que é semelhante àquela mostrada na Fig. 8.13*a*; a largura da chapa (W) é de 75 mm (3 pol.), e a sua espessura (B) é de 12,0 mm (0,50 pol.). Adicionalmente, os valores para a tenacidade à fratura em deformação plana e para o limite de escoamento desse material são de 80 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (72,8 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$) e 1200 MPa (175.000 psi), respectivamente. Se a chapa deve ser carregada a uma tensão de 300 MPa (43.500 psi), você esperaria a ocorrência de uma falha em um caso onde o comprimento da trinca a é de 15 mm (0,60 pol.)? Por quê?

8.P5 Uma pequena e fina chapa plana feita a partir de um material frágil possui uma trinca de superfície através da espessura e deve ser carregada segundo a maneira mostrada na Fig. 8.13*c*; o valor de K_{Ic} para esse material é de 0,45 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (0,41 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Para um comprimento de trinca de 0,25 mm (0,01 pol.), determine a carga máxima que pode ser aplicada sem a ocorrência de falha para B = 4 mm (0,16 pol.), S = 8 mm (0,31 pol.) e W = 1 mm (0,04 pol.). Assuma que a trinca esteja localizada na posição $S/2$.

8.P6 **(a)** Para o tanque esférico com paredes finas discutido no Exemplo de Projeto 8.1, com base no critério do tamanho crítico da trinca [conforme abordado na parte (a)], classifique os seguintes polímeros em ordem decrescente de comprimento crítico da trinca (do mais comprido para o mais curto): náilon 6,6 (50% de umidade relativa), policarbonato, polietileno tereftálico e polimetil metacrilato. Comente a respeito da faixa de magnitudes dos valores calculados usados na classificação em comparação àqueles que estão tabulados para ligas metálicas conforme fornecidos na Tabela 8.2. Para esses cálculos, utilize os dados contidos nas Tabelas B.4 e B.5 no Apêndice B.

(b) Agora, classifique esses mesmos quatro polímeros em relação à máxima pressão permissível, de acordo com o critério de vazamento antes da quebra, conforme descrito na parte (b) do Exemplo de Projeto 8.1. Da mesma forma que acima, comente sobre esses valores em relação àqueles para ligas metálicas que estão tabulados na Tabela 8.3.

8.P7 Considere uma chapa plana de uma liga metálica que deverá ser exposta a um ciclo repetido de tensões de tração e compressão, para o qual a tensão média é de 25 MPa. Se os comprimentos de trinca superficiais inicial e crítico forem de 0,15 e 4,5 mm, respectivamente, e os valores de m e A forem de 3,5 e 2×10^{-14}, respectivamente (para $\Delta\sigma$ em MPa e a em m), estime a tensão de tração máxima para produzir uma vida em fadiga de $2{,}5 \times 10^7$ ciclos. Assuma que o parâmetro Y possua um valor de 1,4, e que este seja independente do comprimento da fissura.

8.P8 Considere uma grande chapa plana feita a partir de uma liga de titânio, a qual deva ser exposta a ciclos de tensão e compressão alternados com amplitude de tensão de 100 MPa. Se no início o comprimento da maior trinca de superfície nesta amostra é de 0,30 mm e a tenacidade à fratura em deformação plana é de 55 MPa$\sqrt{\text{m}}$, enquanto os valores de m e de A são de 3,0 e 2×10^{-11}, respectivamente (para $\Delta\sigma$ em MPa e a em m), estime a vida em fadiga nesta chapa. Assuma que o parâmetro Y possua um valor de 1,45 e que este seja independente do comprimento da trinca.

8.P9 Considere um componente metálico que se encontra exposto a tensões cíclicas de tração e compressão. Se a vida em fadiga deve ser de no mínimo 1×10^7 ciclos e se se tem conhecimento de que o comprimento máximo de uma trinca de superfície no início do processo é de 0,01 pol. e de que a tensão de tração máxima é de 15.000 psi, calcule o comprimento crítico para a trinca de superfície. Suponha que o valor de Y seja independente do comprimento da trinca e que este possua um valor de 1,75, e que m e A tenham valores de 2,5 e $1{,}5 \times 10^{-18}$, respectivamente, para $\Delta\sigma$ e a em unidades de psi e pol., respectivamente.

8.P10 Considere uma chapa metálica fina com 20 mm de largura, que contém uma trinca através da espessura e que se encontra em posição central, como está mostrado na Fig. 8.12. Essa chapa deve ser exposta a ciclos alternados de tração e compressão com amplitude de tensão de 125 MPa. Se os comprimentos inicial e crítico das trincas forem de 0,20 e 8,0 mm, respectivamente, e os valores de m e A forem de 4 e 5×10^{-12}, respectivamente (para $\Delta\sigma$ em MPa e a em m), estime a vida em fadiga desta chapa.

8.P11 Para uma trinca de aresta em uma chapa com largura finita (Fig. 8.13*a*), Y é uma função da razão entre o comprimento da trinca e a largura da amostra, de acordo com a expressão

$$Y = \frac{1{,}1\left(1 - \dfrac{0{,}2a}{W}\right)}{\left(1 - \dfrac{a}{W}\right)^{3/2}} \tag{8.36}$$

Agora considere uma chapa com largura de 60 mm que está exposta a tensões cíclicas tração–compressão (ciclo de tensão alternada) para os quais $\sigma_{mín} = -135$ MPa. Estime a vida em fadiga desta chapa se os comprimentos de trinca inicial e crítico são de 5 mm e 12 mm, respectivamente. Assuma valores de 3,5 e $1{,}5 \times 10^{-12}$ para os parâmetros m e A, respectivamente, para σ em unidades de megapascal e a em metros.

8.P12 O tanque esférico mostrado na Fig. 8.15 é alternadamente pressurizado e despressurizado entre a pressão atmosférica e uma pressão positiva p; dessa forma, a falha por fadiga se torna uma possibilidade. Utilizando a Eq. 8.31, desenvolva uma expressão para a vida em fadiga N_f em termos de p, do raio do tanque r e da espessura t, além de outros parâmetros, sujeitos às seguintes hipóteses: Y é independente do comprimento da trinca, $m \neq 2$, e os comprimentos de trinca original e crítico são parâmetros variáveis.

8.P13 Um componente em ferro S-590 (Fig. 8.40) deve possuir um tempo de vida até a ruptura por fluência de pelo menos 100 dias a 500°C (773 K). Calcule o nível máximo de tensão que é permissível.

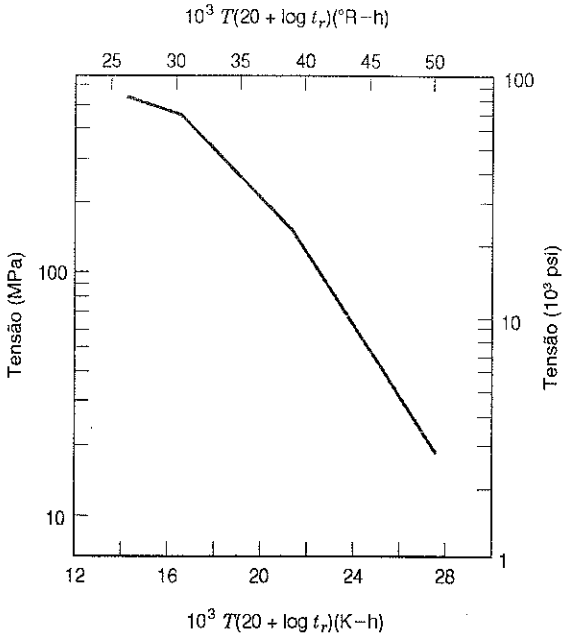


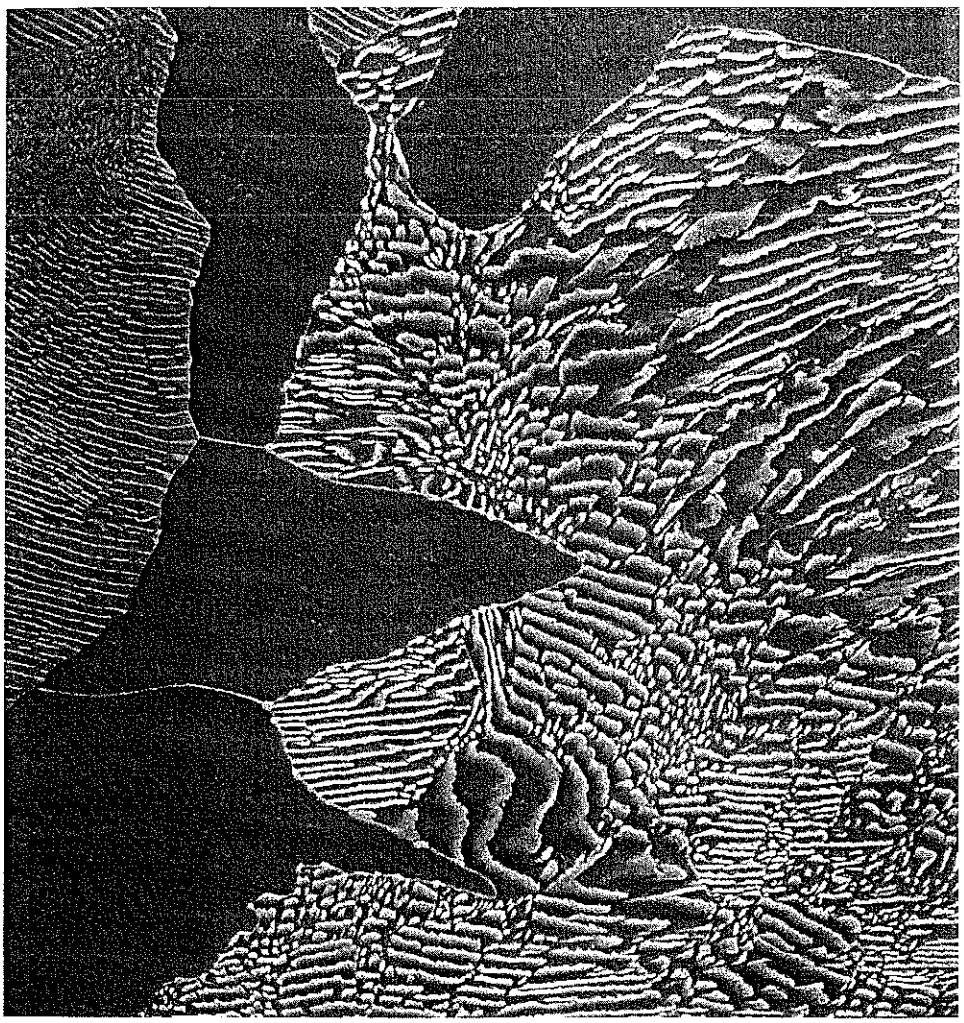
Fig. 8.43 Logaritmo de tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para um aço inoxidável 18-8 ao Mo. (De F. R. Larson e J. Miller, *Trans. ASME*, **74**, 765, 1952. Reimpresso sob permissão da ASME.)

8.P14 Considere um componente em ferro S-590 (Fig. 8.40) que está sujeito a uma tensão de 200 MPa (29.000 psi). A qual temperatura o seu tempo de vida até a ruptura será de 500 h?

8.P15 Para um aço inoxidável 18-8 ao Mo (Fig. 8.43), estime o tempo de vida até a ruptura para um componente que está sujeito a uma tensão de 80 MPa (11.600 psi) a 700°C (973 K).

8.P16 Considere um componente em aço inoxidável 18-8 ao Mo (Fig. 8.43) que está exposto a uma temperatura de 500°C (773 K). Qual é o nível máximo de tensão permissível para um tempo de vida até a ruptura de 5 anos? E de 20 anos?

Capítulo 9 / Diagramas de Fases



Uma micrografia eletrônica de varredura que mostra a microestrutura de um aço carbono simples com 0,44%p de C. As grandes áreas escuras são ferrita proeutetóide. As regiões que apresentam estrutura lamelar alternando entre claro e escuro são perlita; as camadas escuras e claras na perlita correspondem, respectivamente, às fases ferrita e cementita. Durante o ataque químico para tratamento da superfície, antes do exame, a fase ferrita foi preferencialmente dissolvida; dessa forma, a perlita aparece em relevo topográfico com as camadas de cementita estando elevadas acima das camadas de ferrita. Ampliação de 3000×. (Esta micrografia é cortesia da Republic Steel Corporation.)

Por que Estudar os *Diagramas de Fases*?

Uma das razões pelas quais o conhecimento e a compreensão de diagramas de fases é importante para o engenheiro está relacionada ao projeto e ao controle dos procedimentos utilizados em tratamentos térmicos; algumas propriedades dos materiais são funções das suas microestruturas e, conseqüentemente, dos seus históricos térmicos. Embora a maioria dos diagramas de fases represente estados e microestruturas estáveis (ou de equilíbrio), eles são, de qualquer forma, úteis na compreensão do desenvolvimento e da preservação de estruturas que não se encontram em equilíbrio, bem como de suas respectivas propriedades; com freqüência ocorre de essas propriedades serem mais desejáveis do que aquelas que estão associadas com o estado de equilíbrio. Isso é ilustrado de uma maneira conveniente pelo fenômeno do endurecimento por precipitação (Seções 11.7 e 11.8).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. (a) Esboçar esquematicamente diagramas de fases simples isomorfos e eutéticos.
   (b) Nesses diagramas, identificar as diferentes regiões das fases.
   (c) Identificar as curvas liquidus, solidus e solvus.
2. Dado um diagrama de fases binário, a composição de uma liga, a sua temperatura, e admitindo que a liga se encontra em equilíbrio, determinar:
   (a) qual(is) fase(s) está(ão) presente(s);
   (b) a(s) composição(ões) da(s) fase(s); e
   (c) a(s) fração(ões) mássica(s) da(s) fase(s).
3. Para um dado diagrama de fases binário, fazer o seguinte:
   (a) localizar as temperaturas e composições de todos os eutéticos, eutetóides, peritéticos e transformações de fases congruentes; e
   (b) escrever reações para todas essas transformações, tanto para o aquecimento como para o resfriamento.
4. Dada a composição de uma liga ferro-carbono contendo entre 0,022%p C e 2,14%p C,
   (a) especificar se uma liga é hipoeutetóide ou hipereutetóide;
   (b) identificar a fase proeutetóide;
   (c) calcular as frações mássicas da fase proeutetóide e da perlita; e
   (d) fazer um diagrama esquemático da microestrutura a uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide.

9.1 Introdução

A compreensão de diagramas de fases para sistemas de ligas é extremamente importante, pois existe uma forte correlação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas, e o desenvolvimento da microestrutura em uma liga está relacionado às características do seu diagrama de fases. Ademais, os diagramas de fases fornecem informações valiosas sobre os fenômenos da fusão, fundição, cristalização e outros.

Este capítulo apresenta e discute os seguintes tópicos: (1) a terminologia associada aos diagramas de fases e as transformações de fases; (2) a interpretação dos diagramas de fases; (3) alguns dos diagramas de fases binários mais comuns e relativamente simples, incluindo aquele para o sistema ferro-carbono; e (4) o desenvolvimento de microestruturas em equilíbrio, quando submetidas a resfriamento, para diversas situações.

DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS

É necessário estabelecer um alicerce de definições e conceitos básicos relacionados às ligas, fases e equilíbrio antes de se dedicar à interpretação e utilização dos diagramas de fases. O termo **componente** é usado com freqüência nessa discussão; os componentes são metais puros e/ou compostos que compõem uma liga. Por exemplo, em um latão cobre-zinco, os componentes são Cu e Zn. *Soluto* e *solvente*, que são também termos comuns, foram definidos na Seção 4.3. Um outro termo usado nesse contexto é **sistema**, que possui dois significados. Em primeiro lugar, "sistema" pode se referir a um corpo específico de material sob consideração (por exemplo, uma panela de fundição com aço fundido). Ou, ele pode estar relacionado à série de possíveis ligas que consistem nos mesmos componentes, porém independente da composição da liga (por exemplo, o sistema ferro-carbono).

O conceito de uma solução sólida foi apresentado na Seção 4.3. Para fins de revisão, uma solução sólida consiste em pelo menos dois tipos diferentes de átomos; os átomos de soluto ocupam posições substitutivas ou intersticiais no retículo cristalino do solvente, e a estrutura cristalina do solvente é mantida.

9.2 Limite de Solubilidade

Para muitos sistemas de ligas e em uma dada temperatura específica, existe uma concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida; isso é chamado de **limite de solubilidade**. A adição de soluto em excesso, além desse limite de solubilidade, resulta na formação de uma outra solução sólida ou de outro composto que possui composição marcadamente diferente. Para ilustrar esse conceito, considere o sistema açúcar-água ($C_{12}H_{22}O_{11}$-H_2O). Inicialmente, à proporção que o açúcar é adicionado à água, forma-se uma solução ou xarope açúcar-água. À medida que mais açúcar é introduzido, a solução se torna mais concentrada, até que o limite de solubilidade é atingido, quando então a solução fica saturada com açúcar. Nesse instante, a solução não é capaz de dissolver qualquer açúcar adicional, e as adições seguintes simplesmente se sedimentam no fundo do recipiente. Dessa forma, o sistema consiste agora em duas substâncias separadas: uma solução líquida de xarope açúcar-água e cristais sólidos de açúcar que não foram dissolvidos.

O limite de solubilidade do açúcar na água depende da temperatura da água e pode ser representado em formato gráfico, com a temperatura plotada ao longo da ordenada e a composição (em porcentagem em peso de açúcar) ao longo da abscissa (Fig. 9.1). Ao longo do eixo da composição, o aumento na concentração de açúcar se dá da esquerda para a direita, enquanto o percentual de água é lido da direita para a esquerda. Uma vez que apenas dois componentes estão envolvidos (açúcar e água), a soma das concentrações em qualquer composição será igual a 100%. O limite de solubilidade está representado pela linha praticamente vertical mostrada na figura. Para composições e temperaturas à esquerda da curva de solubilidade, existe somente a solução líquida de xarope; à direita da curva, coexistem o xarope e o açúcar sólido. O limite de solubilidade a uma dada temperatura é a composição que corresponde à interseção da dada coordenada de temperatura com a curva do limite de solubilidade. Por exemplo, a 20°C, a solubilidade máxima do açúcar na água é de 65%p. Como a Fig. 9.1 indica, o limite de solubilidade aumenta ligeiramente com o aumento de temperatura.

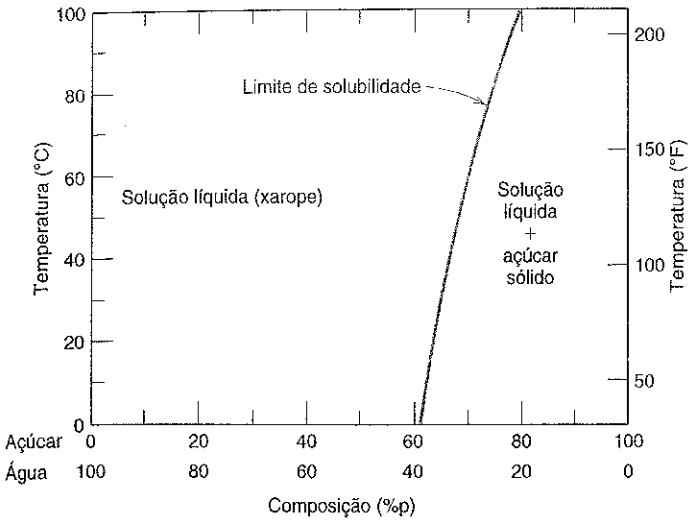


Fig. 9.1 A solubilidade do açúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em um xarope açúcar-água.

9.3 Fases

Também crítico para a compreensão de diagramas de fases é o conceito de **fase**. Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes. Todo material puro é considerado como sendo uma fase; da mesma forma são todas as soluções sólidas, líquidas e gasosas. Por exemplo, a solução de xarope açúcar-água que acabamos de discutir é uma fase, enquanto o açúcar sólido é uma outra fase. Cada uma dessas fases possui propriedades físicas diferentes (uma é líquida, a outra é um sólido); além disso, cada fase é quimicamente diferente (isto é, possui uma composição química diferente); uma é virtualmente açúcar puro, a outra é uma solução de H_2O e $C_{12}H_{22}O_{11}$. Se mais de uma fase estiver presente em um dado sistema, cada fase terá suas próprias propriedades individuais, e existirá uma fronteira separando as fases, através da qual haverá uma mudança descontínua e abrupta nas características físicas e/ou químicas. Quando duas fases estão presentes em um sistema, não é necessário que existam diferenças tanto nas propriedades físicas como nas propriedades químicas; uma disparidade em um ou no outro conjunto de propriedades já é suficiente. Quando água e gelo estão presentes em um recipiente, existem duas fases separadas; elas são fisicamente diferentes (uma é um sólido, a outra é um líquido), porém são idênticas em composição química. Ainda, quando uma substância pode existir em duas ou mais formas polimórficas (por exemplo, possui estruturas tanto CFC como CCC), cada uma dessas estruturas consiste em uma fase separada, pois as suas respectivas características físicas são diferentes.

Algumas vezes, um sistema que possui uma única fase é chamado de "homogêneo". Sistemas compostos por duas ou mais fases são conhecidos por "misturas" ou "sistemas heterogêneos". A maioria das ligas metálicas e, para tal, os sistemas cerâmicos, poliméricos e compósitos são heterogêneos. Geralmente, as fases interagem de tal maneira que a combinação das propriedades do sistema multifásico é diferente de qualquer uma das fases individuais e mais atrativa que estes.

9.4 Microestrutura

Muitas vezes, as propriedades físicas e, em particular, o comportamento mecânico de um material dependem da microestrutura. A microestrutura está sujeita a observação microscópica direta, utilizando-se microscópios óticos ou eletrônicos; esse tópico foi abordado na Seção 4.9. Em ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, por suas proporções, e pela maneira pela qual elas estão distribuídas ou arranjadas. A microestrutura de uma liga depende de variáveis tais como os elementos de liga presentes, suas concentrações e o tratamento térmico da liga (isto é, a temperatura, o tempo de aquecimento à temperatura do tratamento e a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente).

O procedimento de preparo da amostra para exame microscópico foi descrito sucintamente na Seção 4.9. Após o polimento e o ataque químico apropriados, as diferentes fases podem ser distinguidas pelas suas aparências. Por exemplo, no caso de uma liga bifásica, uma fase pode aparecer clara, enquanto a outra fase aparece escura, como acontece na figura inicial deste capítulo. Quando somente uma única fase ou uma solução sólida está presente, a textura será uniforme, exceto pelos contornos dos grãos, que podem estar revelados (Fig. 4.12*b*).

9.5 Equilíbrio de Fases

Equilíbrio é um outro conceito essencial. Este é mais bem descrito em termos de uma grandeza termodinâmica conhecida por **energia livre**. Sucintamente, a energia livre é uma função da energia interna de um sistema e também da aleatoriedade ou desordem dos átomos ou moléculas (ou entropia). Um sistema está em equilíbrio se a sua energia livre se encontra em um valor mínimo para alguma combinação específica de temperatura, pressão e composição. Em um sentido macroscópico, isso significa que as características do sistema não mudam ao longo do tempo, mas persistem indefinidamente; isto é, o sistema é estável. Uma alteração na temperatura, na pressão e/ou na composição de um sistema em equilíbrio resultará em aumento na energia livre e em possível mudança espontânea para um outro estado no qual a energia livre seja reduzida.

A expressão **equilíbrio de fases**, usada com freqüência no contexto desta discussão, se refere ao equilíbrio, uma vez que se aplica a sistemas nos quais pode existir mais de uma fase. O equilíbrio de fases é refletido por uma constância no que se refere às características da fase de um sistema em relação ao tempo. Talvez um exemplo ilustre melhor esse conceito. Suponha que um xarope açúcar-água esteja contido no interior de um vaso fechado, e que a solução esteja em contato com açúcar no estado sólido a 20°C. Se o sistema se encontra em equilíbrio, a composição do xarope é de 65%p $C_{12}H_{22}O_{11}$-35%p H_2O (Fig. 9.1), e as quantidades e composições de xarope e de açúcar sólido irão permanecer constantes ao longo do tempo. Se a temperatura do sistema for aumentada repentinamente, vamos dizer, para 100°C, esse equilíbrio ou balanço ficará temporariamente perturbado no sentido de que o limite de solubilidade foi aumentado para 80%p $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Fig. 9.1). Dessa forma, parte do açúcar sólido irá se transferir para a solução, no xarope. Esse fenômeno prosseguirá até que a nova concentração de equilíbrio do xarope seja estabelecida à temperatura mais elevada.

Esse exemplo açúcar-xarope ilustrou o princípio do equilíbrio de fases usando um sistema líquido-sólido. Em muitos sistemas metalúrgicos e de materiais de interesse, o equilíbrio de fases envolve apenas fases sólidas. Nesse sentido, o estado do sistema está refletido nas características da microestrutura, a qual necessariamente inclui não apenas as fases presentes e as suas composições, mas, além disso, as quantidades relativas das fases e os seus arranjos ou distribuições espaciais.

Considerações a respeito da energia livre e diagramas semelhantes à Fig. 9.1 fornecem informações sobre as características de equilíbrio de um sistema específico, o que é importante; porém eles não indicam o intervalo de tempo necessário para que se atinja um novo estado de equilíbrio. Com freqüência, este é o caso, especialmente em sistemas sólidos, em que um estado de equilíbrio nunca é completamente atingido, pois a taxa segundo a qual se chega ao equilíbrio é extremamente lenta; diz então que tal sistema se encontra em um estado de não-equilíbrio ou **metaestável**. Um estado ou microestrutura metaestável pode persistir indefinidamente, experimentando somente alterações extremamente pequenas e praticamente imperceptíveis com o passar do tempo. Com freqüência, as estruturas metaestáveis possuem um significado mais prático do que as estruturas em equilíbrio. Por exemplo, a resistência de alguns aços e de ligas de alumínio depende do desenvolvimento de microestruturas metaestáveis durante tratamentos térmicos cuidadosamente projetados (Seções 10.5 e 11.7).

Dessa forma, não é importante apenas uma compreensão dos estados e estruturas em condições de equilíbrio, mas também da velocidade ou taxa segundo a qual essas condições são estabelecidas. Além disso, os fatores que afetam a taxa devem ser considerados. Este capítulo está dedicado quase que exclusivamente a estruturas em equilíbrio; a abordagem das taxas de reação e das estruturas que não se encontram em equilíbrio será adiada para os Caps. 10 e 11.

DIAGRAMAS DE FASES EM CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Muitas das informações sobre o controle da microestrutura ou da estrutura das fases de um sistema de ligas específico são mostradas de maneira conveniente e concisa no que é chamado de **diagrama de fases**, também chamado freqüentemente de *diagrama de equilíbrio* ou *diagrama constitucional*. Muitas microestruturas se desenvolvem a partir de transformações de fases, as alterações que ocorrem entre as fases quando a temperatura é alterada (geralmente mediante resfriamento). Isso pode envolver a transição de uma fase para outra, ou o aparecimento ou desaparecimento de uma fase. Os diagramas de fases são úteis para prever as transformações de fases e as microestruturas resultantes, que podem apresentar caráter de equilíbrio ou de ausência de equilíbrio.

Os diagramas de fases em equilíbrio representam as relações entre a temperatura e as composições, e as quantidades de cada fase em condições de equilíbrio. Existem diversos tipos de diagramas diferentes; porém, na presente discussão, a temperatura e a composição são os parâmetros variáveis para ligas binárias. Uma liga binária é uma que contém dois componentes. Se mais de dois componentes estiverem presentes, os diagramas de fases se tornam extremamente complicados e difíceis de serem representados. Os princípios empregados para controle da microestrutura com o auxílio de diagramas de fases podem ser ilustrados através de ligas binárias, mesmo que, na realidade, a maioria das ligas contenha mais do que dois componentes. A pressão externa também é um parâmetro que influencia a estrutura das fases. Contudo, na prática, a pressão permanece virtualmente constante na maioria das aplicações; dessa forma, os diagramas de fases aqui representados correspondem a uma pressão constante de uma atmosfera (1 atm).

9.6 Sistemas Isomorfos Binários

Possivelmente, o tipo de diagramas de fases binário mais fácil de ser compreendido e interpretado é aquele caracterizado pelo sistema cobre-níquel (Fig. 9.2*a*). A temperatura é plotada ao longo da ordenada, e a abscissa representa a composição da liga, em porcentagem de peso (escala inferior) e em porcentagem atômica (escala superior) de níquel. A composição varia entre 0%p Ni (100%p Cu) na extremidade horizontal esquerda e 100%p Ni (0%p Cu) na outra extremidade, à direita. Três regiões, ou campos, de fases diferentes aparecem no diagrama, um campo alfa (α), um campo líquido (L) e um campo bifásico $\alpha + L$. Cada região é definida pela fase ou pelas fases que existem ao longo das faixas de temperaturas e de composições que estão delimitadas pelas curvas de fronteira entre as fases.

O líquido L consiste em uma solução líquida homogênea, composta tanto por cobre como por níquel. A fase α consiste em uma solução sólida substitutiva que contém átomos tanto de Cu como de Ni, e que possui uma estrutura cristalina CFC. A temperaturas abaixo de aproximadamente 1080°C, o cobre e o níquel são mutuamente solúveis um no outro no estado sólido, para toda e qualquer composição. Essa solubilidade completa é explicada pelo fato de que tanto o Cu como o Ni possuem a mesma estrutura cristalina (CFC), raios atômicos e eletronegatividades praticamente idênticos, e valências semelhantes, como foi discutido na Seção 4.3. O sistema cobre-níquel é chamado de **isomorfo** devido a essa completa solubilidade dos dois componentes nos estados líquido e sólido.

Alguns comentários são importantes em relação à nomenclatura. Em primeiro lugar, para ligas metálicas, as soluções sólidas são designadas usualmente por letras gregas minúsculas (α, β, γ etc.). Além disso, em relação às fronteiras entre as fases, a curva que separa os campos das fases L e $\alpha + L$ é chamada de *curva liquidus*, como está indicado na Fig. 9.2*a*; a fase líquida está presente em todas as temperaturas e composições localizadas acima desta curva. A *curva solidus* está localizada entre as regiões α e $\alpha + L$, abaixo da qual existe somente a fase sólida α.

Para a Fig. 9.2*a*, as curvas solidus e liquidus se interceptam nas duas extremidades de composição; esses pontos correspondem às temperaturas de fusão dos componentes puros. Por exemplo, as temperaturas de fusão do cobre puro e do níquel puro são de 1085°C e 1453°C, respectivamente. O aquecimento de cobre puro corresponde a se mover verticalmente para cima ao longo do eixo da temperatura no lado esquerdo. O cobre permanece sólido até que a sua temperatura de fusão seja atingida. A transformação do estado sólido para o estado líquido ocorre na temperatura de fusão, e nenhum aquecimento adicional é possível até que essa transformação tenha sido completada.

Para qualquer composição que não seja aquelas dos componentes puros, esse fenômeno de fusão ocorrerá ao longo de uma faixa de temperatura entre as curvas solidus e liquidus; as duas fases, sólido α e líquida, estarão em equilíbrio dentro desta faixa de temperaturas. Por exemplo, ao se aquecer uma liga com composição de 50%p Ni-50%p Cu (Fig. 9.2*a*), a fusão tem início a uma temperatura de aproximadamente 1280°C (2340°F); a quantidade da fase líquida aumenta continuamente com a elevação da temperatura até aproximadamente 1320°C (2410°F), quando então a liga fica completamente líquida.

INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Para um sistema binário com composição e temperatura conhecidas e que se encontra em equilíbrio, pelo menos três tipos de

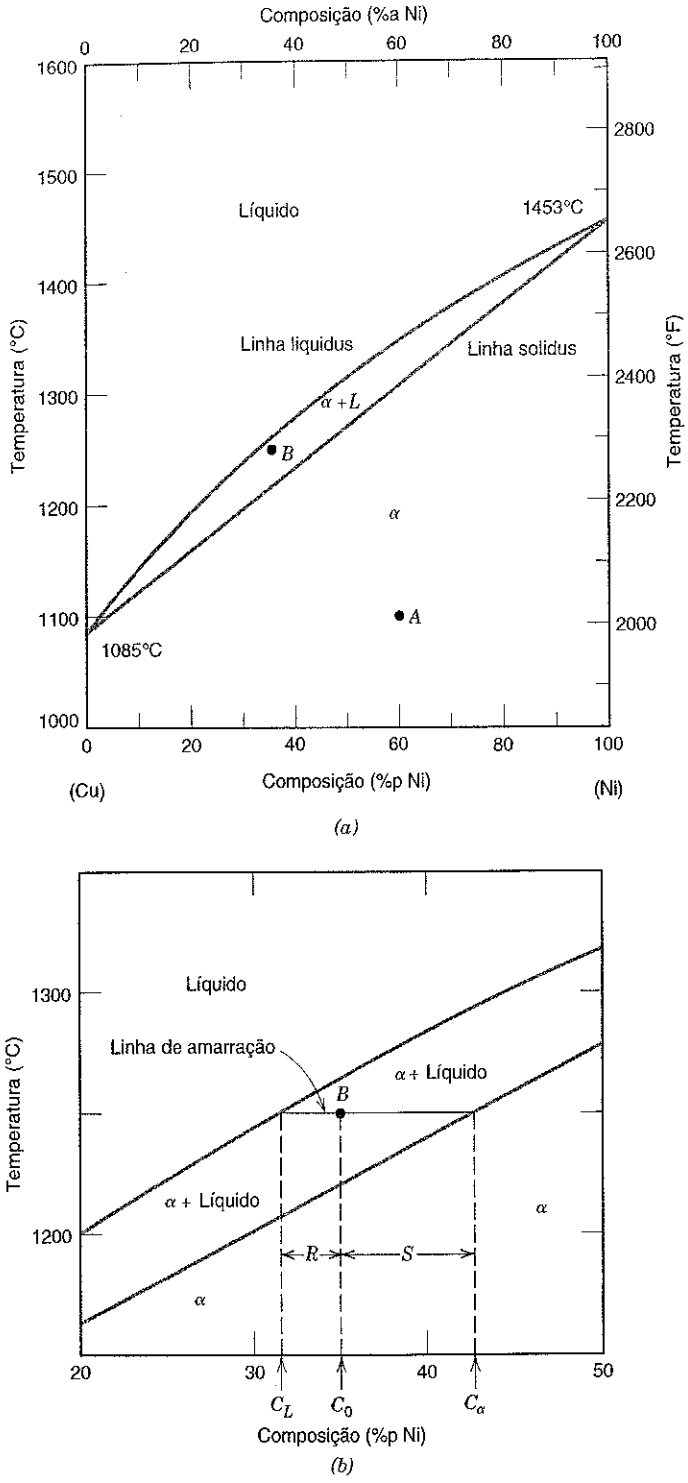


Fig. 9.2 (*a*) O diagrama de fases cobre-níquel. (Adaptado de *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Editor, 1991. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.) (*b*) Uma porção do diagrama de fases cobre-níquel para o qual as composições e quantidades das fases estão determinadas para o ponto *B*.

informação estão disponíveis: (1) as fases que estão presentes, (2) as composições dessas fases, e (3) as porcentagens ou frações das fases. Os procedimentos para efetuar essas determinações serão demonstrados usando o sistema cobre-níquel.

Fases Presentes

O estabelecimento de quais são as fases presentes é relativamente simples. Precisa-se apenas localizar o ponto temperatura-composição no diagrama de fases e observar com qual(is) fase(s) o campo de fases correspondente está identificado. Por exemplo, uma liga com composição 60%p Ni-40%p Cu a 1100°C estaria localizada no ponto *A* na Fig. 9.2*a*; uma vez que esse ponto encontra-se dentro da região α, exclusivamente a fase α estará presente. Por outro lado, uma liga com composição de 35%p Ni-65%p Cu que se encontra a 1250°C (ponto *B*) consistirá tanto na fase α como na fase líquida, estas em equilíbrio.

Determinação das Composições das Fases

A primeira etapa na determinação das composições das fases (em termos de concentrações dos componentes) consiste em se localizar o ponto temperatura-composição correspondente no diagrama de fases. Métodos diferentes são usados para regiões monofásicas e regiões bifásicas. Se apenas uma fase está presente, o procedimento é trivial: a composição dessa fase é simplesmente a mesma da composição global da liga. Por exemplo, considere uma liga 60%p Ni-40%p Cu a 1100°C (ponto *A*, Fig. 9.2*a*). Nessa composição e temperatura, somente a fase α está presente, e com uma composição de 60%p Ni-40%p Cu.

Para uma liga que possui composição e temperatura localizadas em uma região bifásica, a situação é mais complicada. Em todas as regiões bifásicas (e somente nas regiões bifásicas), podem ser imaginadas diversas linhas horizontais, uma a cada temperatura diferente; cada uma dessas linhas é conhecida por **linha de amarração**, ou algumas vezes por isoterma. Essas linhas de amarração se estendem através da região bifásica e terminam nas curvas de fronteira entre fases em ambos os lados. Para calcular as concentrações das duas fases em condições de equilíbrio, é usado o seguinte procedimento:

1. Constrói-se uma linha de amarração através da região bifásica à temperatura da liga.
2. Anotam-se as interseções da linha de amarração com as fronteiras entre as fases em ambos os lados.
3. Traçam-se linhas perpendiculares à linha de amarração a partir dessas interseções até o eixo horizontal das composições, onde a composição em cada uma das respectivas fases pode ser lida.

Por exemplo, considere novamente a liga com 35%p Ni-65%p Cu a 1250°C, localizada no ponto *B* na Fig. 9.2*b*, e que se encontra dentro da região $\alpha + L$. Assim, o problema consiste em se determinar a composição (em %p Ni e %p Cu) tanto para a fase α como para a fase líquida. A linha de amarração foi construída através da região de fases $\alpha + L$, como está mostrado na Fig. 9.2*b*. A linha perpendicular a partir da interseção da linha de amarração com a fronteira liquidus se encontra com o eixo das composições em 31,5%p Ni-68,5%p Cu, que é a composição da fase líquida, C_L. De maneira semelhante, para a interseção da linha de amarração com a curva solidus, encontramos uma composição para a fase composta pela solução sólida α, C_α, de 42,5%p Ni-57,5%p Cu.

Determinação das Quantidades das Fases

As quantidades relativas (como fração ou como porcentagem) das fases presentes em condições de equilíbrio também podem ser calculadas com o auxílio dos diagramas de fases. Novamente, os casos monofásico e bifásico devem ser tratados separadamente. A solução é óbvia em uma região monofásica: uma vez que somente uma fase está presente, a liga é composta inteiramente por aquela fase; isto é, a fração da fase é de 1,0 ou, de outra

forma, o percentual é de 100%. A partir do exemplo anterior para a liga com 60%p Ni-40%p Cu a 1100°C (ponto *A* na Fig. 9.2*a*), somente a fase α está presente; portanto, a liga é composta totalmente ou em 100% pela fase α.

Se a posição para as dadas composição e temperatura estiver localizada dentro de uma região bifásica, a complexidade torna-se maior. A linha de amarração deve ser utilizada em conjunto com um procedimento chamado freqüentemente de **regra da alavanca** (ou *regra da alavanca inversa*), que é aplicado da seguinte maneira:

1. A linha de amarração é construída através da região bifásica na temperatura da liga.
2. A composição global da liga é localizada sobre a linha de amarração.
3. A fração de uma fase é calculada tomando-se o comprimento da linha de amarração desde a composição global da liga até a fronteira entre fases com a *outra* fase e então dividindo-se esse valor pelo comprimento total da linha de amarração.
4. A fração da outra fase é determinada de maneira semelhante.
5. Se forem desejadas as porcentagens das fases, a fração de cada fase é multiplicada por 100. Quando o eixo da composição tem sua escala dividida em termos da porcentagem em peso, as frações das fases calculadas usando-se a regra da alavanca são dadas em frações mássicas — a massa (ou peso) de uma fase específica dividida pela massa (ou peso) total da liga. A massa de cada fase é calculada a partir do produto entre a fração de cada fase e a massa total da liga.

No emprego da regra da alavanca, os comprimentos dos segmentos da linha de amarração podem ser determinados ou pela medição direta no diagrama de fases, usando-se uma régua com escala linear, de preferência graduada em milímetros, ou mediante a subtração das composições conforme estas sejam lidas no eixo das composições.

Considere novamente o exemplo mostrado na Fig. 9.2*b*, onde a 1250°C ambas as fases, α e líquida, estão presentes em uma liga com composição de 35%p Ni-65%p Cu. O problema consiste em calcular a fração das fases α e líquida. A linha de amarração que foi usada para a determinação das composições das fases α e L foi construída. A composição global da liga está localizada ao longo da linha de amarração e está representada por C_0, enquanto as frações mássicas estão representadas por W_L e W_α para as respectivas fases L e α. A partir da regra da alavanca, o valor de W_L pode ser calculado de acordo com a expressão

$$W_L = \frac{S}{R+S} \tag{9.1a}$$

ou, pela subtração das composições,

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \tag{9.1b}$$

Para uma liga binária, a composição precisa ser especificada em termos de apenas um dos seus constituintes; para o cálculo acima, o percentual em peso de níquel será usado (isto é, C_0 = 35%p Ni, C_α = 42,5%p Ni, e C_L = 31,5%p Ni), e

$$W_L = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

De maneira semelhante, para a fase α,

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} \tag{9.2a}$$

$$= \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \tag{9.2b}$$

$$= \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$

Obviamente, são obtidas respostas idênticas quando são usadas composições expressas em termos do percentual em peso de cobre em vez do percentual de níquel.

Dessa forma, para uma liga binária, a regra da alavanca pode ser empregada para determinar as quantidades relativas ou as frações das fases em qualquer região bifásica, desde que a temperatura e a composição sejam conhecidas e que o equilíbrio tenha sido estabelecido. A sua derivação está apresentada como um problema-exemplo.

É fácil confundir os procedimentos anteriores para a determinação das composições das fases e das quantidades fracionais das fases; assim torna-se importante um breve resumo. As *composições* das fases são expressas em termos de percentuais em peso dos componentes (por exemplo, %p Cu, %p Ni). Para qualquer liga que consista em uma única fase, a composição daquela fase é a mesma que a composição global da liga. Se duas fases estiverem presentes, deve ser empregada a linha de amarração, cujas extremidades determinam as composições das respectivas fases. Em relação às *quantidades fracionais das fases* (por exemplo, a fração mássica da fase α ou da fase líquida), quando existe uma única fase, a liga é composta totalmente por aquela fase. Por outro lado, para uma liga bifásica, é utilizada a regra da alavanca, na qual é tomada a razão entre os comprimentos dos segmentos da linha de amarração.

Problema-Exemplo 9.1

Desenvolva a regra da alavanca.

Solução

Considere o diagrama de fases para o cobre e o níquel (Fig. 9.2*b*), juntamente com a liga cuja composição é C_0 a 1250°C; os símbolos C_α, C_L, W_α e W_L representam os mesmos parâmetros que em situações anteriores. Essa derivação é realizada mediante duas expressões de conservação de massa. Com a primeira expressão, uma vez que apenas duas fases estão presentes no sistema, a soma das frações mássicas das duas fases deve ser igual à unidade, isto é,

$$W_\alpha + W_L = 1 \tag{9.3}$$

Para a segunda expressão, a massa de um dos componentes (o Cu ou o Ni) que esteja presente em ambas às fases deve ser igual à massa total daquele componente na liga, ou seja,

$$W_\alpha C_\alpha + W_L C_L = C_0 \tag{9.4}$$

A solução simultânea dessas duas equações leva às expressões para a regra da alavanca nesse caso particular, as Eqs. 9.1b e 9.2b:

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \tag{9.1b}$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \tag{9.2b}$$

Para ligas multifásicas, muitas vezes é mais conveniente especificar a quantidade relativa das fases em termos da fração volumétrica e não da fração mássica. As frações volumétricas das fases são preferíveis, pois elas (ao contrário das frações mássicas) podem ser determinadas a partir do exame da microestrutura; além do mais, as propriedades de uma liga multifásica podem ser estimadas com base nas frações volumétricas.

Para uma liga que consiste nas fases α e β, a fração volumétrica da fase α, V_α, é definida como sendo

$$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta} \tag{9.5}$$

onde v_α e v_β representam os volumes das respectivas fases na liga. Obviamente, existe uma expressão análoga para V_β; e, para uma liga que consiste em apenas duas fases, tem-se que $V_\alpha + V_\beta = 1$.

Ocasionalmente é necessária a conversão de fração mássica para fração volumétrica (ou vice-versa). As equações que facilitam essas conversões são as seguintes:

$$V_\alpha = \frac{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}} \tag{9.6a}$$

$$V_\beta = \frac{\dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}} \tag{9.6b}$$

e

$$W_\alpha = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \tag{9.7a}$$

$$W_\beta = \frac{V_\beta \rho_\beta}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \tag{9.7b}$$

Nessas expressões, ρ_α e ρ_β representam as densidades das respectivas fases; essas podem ser determinadas de forma aproximada utilizando-se as Eqs. 4.10a e 4.10b.

Quando as densidades das fases em uma liga bifásica diferirem significativamente uma da outra, haverá uma grande disparidade entre as frações mássica e volumétrica; de maneira contrária, se as densidades das fases forem as mesmas, as frações mássica e volumétrica serão idênticas.

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM LIGAS ISOMORFAS — RESFRIAMENTO EM CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Neste ponto, torna-se instrutivo examinar o desenvolvimento da microestrutura que ocorre para ligas isomorfas durante o processo de solidificação. Em primeiro lugar, tratamos da situação em que o resfriamento ocorre muito lentamente, representando uma situação para a qual o equilíbrio entre as fases é continuamente mantido.

Vamos considerar o sistema cobre-níquel (Fig. 9.2*a*), especificamente uma liga com composição 35%p Ni-65%p Cu à medida em que este sistema é resfriado a partir de uma temperatura de 1300°C. A região do diagrama de fases Cu-Ni na vizinhança desta composição é mostrada na Fig. 9.3. O resfriamento de uma liga com a composição acima corresponde a um movimento para baixo ao longo da linha tracejada vertical. A 1300°C, no ponto *a*, a liga está completamente líquida (com composição de 35%p Ni-65%p Cu) e possui a microestrutura representada pelo detalhe no círculo, na figura. À medida que o resfriamento tem seu início, nenhuma alteração microestrutural ou composicional irá ocorrer até que seja atingida a curva liquidus (ponto *b*, ~1260°C). Neste ponto, o primeiro sólido α começa a se formar, o qual tem uma composição que está especificada pela linha de amarração traçada a essa temperatura [isto é, 46% Ni-54%p Cu, que foi escrita como α(46 Ni)]; a composição do líquido ainda é de aproximadamente 35%p Ni-65%p Cu [*L*(35 Ni)], diferente daquela do sólido α. Com o prosseguimento do resfriamento, tanto as composições quanto as quantidades relativas de cada uma das fases serão alteradas. As composições das fases líquida e α seguirão as curvas liquidus e solidus, respectivamente. Além disso, a fração da fase α irá aumentar com o prosseguimento do resfriamento. Observe que a composição global da liga (35%p Ni-65%p Cu) permanece inalterada durante o resfriamento, apesar de haver uma redistribuição do cobre e do níquel entre as fases.

A uma temperatura de 1250°C, no ponto *c* da Fig. 9.3, as composições das fases líquida e α são de 32%p Ni-68%p Cu [*L*(32 Ni)] e 43%p Ni-57%p Cu [α(43 Ni)], respectivamente.

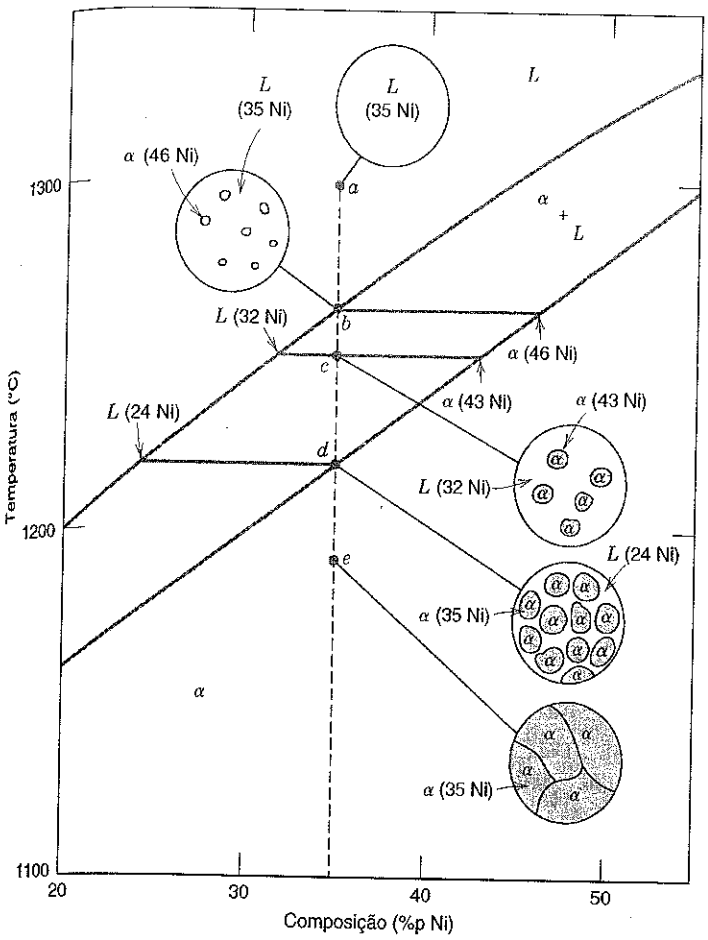


Fig. 9.3 Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação em condições de equilíbrio para uma liga 35%p Ni-65%p Cu.

O processo de solidificação está virtualmente encerrado a uma temperatura de aproximadamente 1220°C, ponto *d*; a composição do sólido α é de aproximadamente 35%p Ni-65%p Cu (a composição global da liga), enquanto a composição para a última fração líquida que permanece é de 24%p Ni-76%p Cu. Ao cruzar a curva solidus, esse resto de fase líquida se solidifica; o produto final é então uma solução sólida policristalina de fase α, que possui uma composição uniforme de 35%p Ni-65%p Cu (ponto *e*, Fig. 9.3). O resfriamento subseqüente do sistema não irá produzir qualquer alteração microestrutural ou de composição.

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA — RESFRIAMENTO FORA DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

As condições da solidificação em equilíbrio e o desenvolvimento de microestruturas, conforme descrito na seção anterior, são conseguidos somente para taxas de resfriamento extremamente lentas. A razão para tal é que, com as alterações na temperatura, devem existir reajustes nas composições das fases sólida e líquida, de acordo com o diagrama de fases (ou seja, com as curvas liquidus e solidus), conforme discutido anteriormente. Esses reajustes são conseguidos mediante processos de difusão, isto é, a difusão tanto na fase sólida como na fase líquida, e ainda através da interface sólido-líquido. Uma vez que a difusão é um fenômeno dependente do tempo (Seção 5.3), para se manter o equilíbrio durante o resfriamento deve-se permitir que o sistema fique tempo suficiente a cada temperatura para que os reajustes apropriados de composição tenham lugar. As taxas de difusão (isto é, as magnitudes dos coeficientes de difusão) são especialmente baixas para a fase sólida e, para ambas as fases, diminuem com a redução na temperatura. Em virtualmente todos os casos práticos de solidificação, as taxas de resfriamento são muito rápidas para permitir esses reajustes de composição e a manutenção de um estado de equilíbrio; conseqüentemente, são desenvolvidas microestruturas que não aquelas anteriormente descritas.

Algumas das conseqüências da solidificação em condições fora do equilíbrio para ligas isomorfas serão agora discutidas levando-se em consideração uma liga com 35%p Ni-65%p Cu, a mesma composição que foi usada para o resfriamento em condições de equilíbrio apresentado na seção anterior. A fração do diagrama de fases na região próxima a essa composição está mostrada na Fig. 9.4; além dela, as microestruturas e as composições das fases a elas associadas nas várias temperaturas em razão do resfriamento estão destacadas nos detalhes dentro dos círculos. Com o objetivo de simplificar essa discussão, será admitido que as taxas de difusão na fase líquida são suficientemente rápidas para manter o equilíbrio no líquido.

Vamos começar o resfriamento a uma temperatura de aproximadamente 1300°C; essa condição está indicada pelo ponto *a'* na região líquida. Esse líquido possui uma composição que equivale a 35%p Ni-65%p Cu [representado como *L*(35 Ni) na figura], e nenhuma alteração ocorre enquanto se resfria ao longo da região da fase líquida (ao se mover verticalmente para baixo a partir do ponto *a'*). No ponto *b'* (a aproximadamente 1260°C), as partículas da fase α começam a se formar, as quais, a partir da linha de amarração construída, possuem uma composição de 46%p Ni-54%p Cu [α(46 Ni)].

Com o prosseguimento do resfriamento até o ponto *c'* (a aproximadamente 1240°C), a composição do líquido se deslocou para 29%p Ni-71%p Cu; além disso, nessa temperatura a composição da fase α que se solidificou é de 40%p Ni-60%p Cu [α(40 Ni)]. Contudo, uma vez que a difusão na fase α sólida é relativamente lenta, a fase α que se formou no ponto *b'* não alterou a sua composição de maneira apreciável — isto é, ainda é de aproximadamente 46%p Ni — e a composição dos grãos da fase α foram se alterando continuamente ao longo da sua posição radial, desde 46%p Ni no centro dos grãos até 40%p Ni nos perímetros externos dos grãos. Assim, no ponto *c'*, a *composição média* dos grãos sólidos da fase α que se formaram seria uma composição média ponderada pelo volume dos grãos, situada entre 46 e 40%p Ni; para prosseguir com esta discussão, vamos considerar que essa composição média seja de 42%p Ni-58%p Cu [α(42 Ni)]. Adicionalmente, também determinaríamos que, com base nos cálculos pela regra da alavanca, uma maior proporção de líquido está presente para essas condições fora de equilíbrio do que em um resfriamento em condições de equilíbrio. A implicação deste fenômeno de solidificação em condições fora do equilíbrio é que a curva solidus no diagrama de fases foi deslocada para maiores teores de Ni — para as composições médias da fase α (por exemplo, 42%p Ni a 1240°C) — e está representada pela linha tracejada na Fig. 9.4. Não existe uma alteração equivalente na curva liquidus, uma vez que se admitiu que o equilíbrio é mantido na fase líquida durante o resfriamento, como resultado de taxas de difusão suficientemente rápidas.

No ponto *d'* (~1220°C) e para taxas de resfriamento em condições de equilíbrio, a solidificação deve estar completada. Contudo, para essa condição de solidificação fora de equilíbrio, ainda existe uma proporção apreciável de líquido que permanece

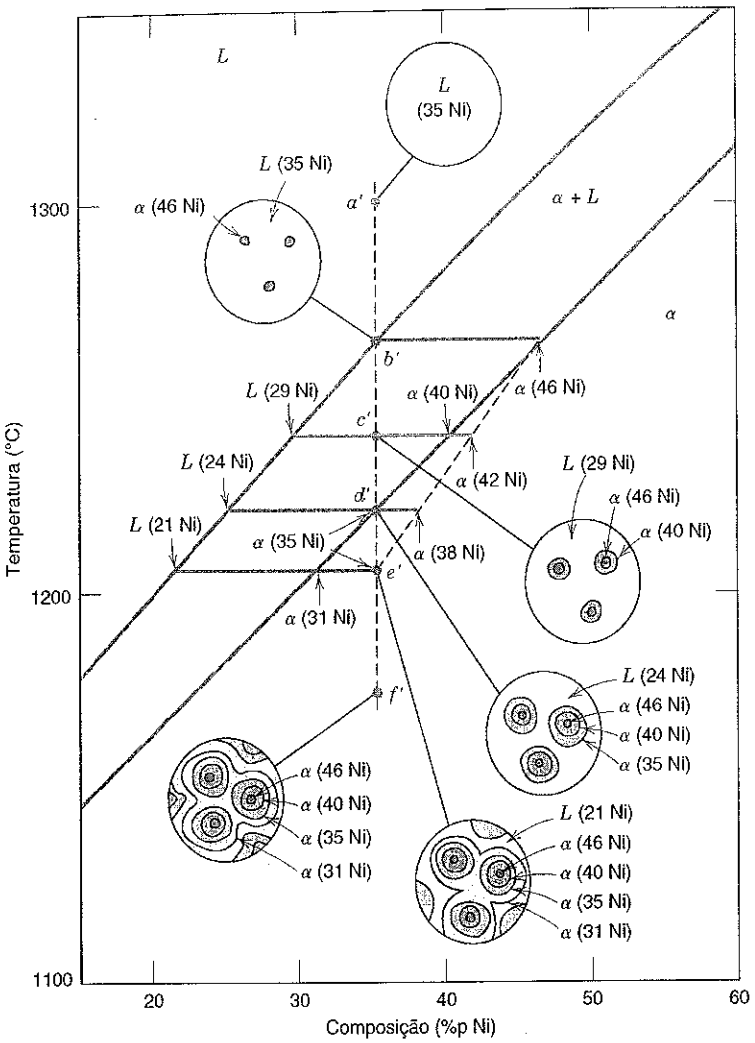


Fig. 9.4 Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação fora das condições de equilíbrio para uma liga 35%p Ni-65%p Cu.

no sistema, e a fase α que está se formando possui uma composição de 35%p Ni [α(35 Ni)]; ainda, a composição *média* da fase α neste ponto é de 38%p Ni [α(38 Ni)].

A solidificação na ausência de equilíbrio atinge finalmente o seu término no ponto e' (~1205°C). A composição da última fase α a solidificar neste ponto é de aproximadamente 31%p Ni; a composição *média* da fase α ao final da solidificação é de 35%p Ni. O detalhe para o ponto f' mostra a microestrutura do material totalmente sólido.

O grau de deslocamento da curva solidus para condições fora de equilíbrio em relação à curva solidus para condições de equilíbrio irá depender da taxa de resfriamento. Quanto mais lenta for a taxa de resfriamento, menor será esse deslocamento — isto é, a diferença entre a curva solidus em condições de equilíbrio e a composição média do sólido é menor. Além disso, se a taxa de difusão na fase sólida for aumentada, esse deslocamento será diminuído.

Existem algumas conseqüências importantes para ligas isomorfas que se solidificaram fora das condições de equilíbrio. Como foi discutido anteriormente, a distribuição dos dois elementos dentro dos grãos não é uniforme, um fenômeno conhecido por *segregação*; isto é, são estabelecidos gradientes de concentração ao longo dos grãos, representados pelos detalhes mostrados na Fig. 9.4. O centro de cada grão, que consiste na primeira parte a se solidificar, é rico no elemento com maior ponto de fusão (por exemplo, no caso deste sistema Cu-Ni, este elemento é o Ni), enquanto a concentração do elemento com menor ponto de fusão aumenta de acordo com a posição ao se ir desta região central para a fronteira do grão. Isso é conhecido por estrutura *zonada*, a qual pode ser observada na Prancha Colorida D, que mostra uma micrografia de uma liga de bronze fundido; a variação na composição ao longo dos grãos é manifestada por variações nos matizes das cores. As propriedades de uma estrutura zonada são inferiores às ótimas; à medida que uma peça fundida que possui uma estrutura zonada é reaquecida, as regiões dos contornos dos grãos irão fundir em primeiro lugar, já que elas são mais ricas em termos do componente com menor temperatura de fusão. Isso produz uma perda repentina da integridade mecânica devido à fina película líquida que separa os grãos. Além disso, essa fusão pode começar a uma temperatura inferior à temperatura solidus de equilíbrio da liga. A estrutura zonada pode ser eliminada através de um tratamento térmico de homogeneização executado a uma temperatura abaixo do ponto solidus para a composição específica da liga. Durante esse processo, ocorre uma difusão atômica, que produz grãos homogêneos em termos de composição.

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS ISOMORFAS

Vamos agora explorar brevemente como as propriedades mecânicas de ligas isomorfas sólidas são afetadas pela composição, enquanto as demais variáveis estruturais (como, por exemplo, tamanho de grão) são mantidas constantes. Para todas as temperaturas e composições abaixo da temperatura de fusão do componente com ponto de fusão mais baixo existirá somente uma

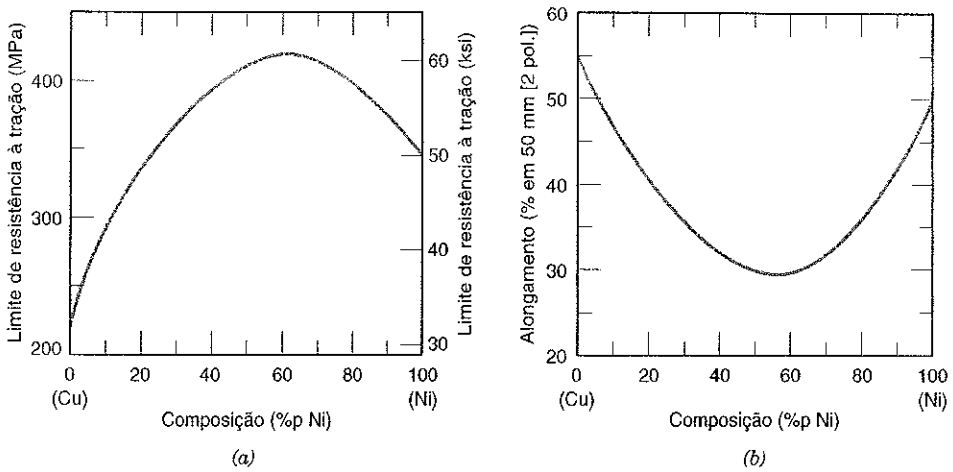


Fig. 9.5 Para o sistema cobre-níquel, (*a*) o limite de resistência à tração em função da composição, e (*b*) a dutilidade (%AL) em função da composição à temperatura ambiente. Existe uma solução sólida para todas as composições neste sistema.

única fase sólida. Portanto, cada componente experimentará um aumento de resistência por formação de solução sólida (Seção 7.9) ou um aumento na resistência e na dureza por adições do outro componente. Esse efeito está demonstrado na Fig. 9.5*a*, na forma do limite de resistência à tração em função da composição para o sistema cobre-níquel à temperatura ambiente; em uma dada composição intermediária, a curva passa necessariamente por um valor máximo. O comportamento dutilidade (%AL)-composição está plotado na Fig. 9.5*b* e é simplesmente oposto ao comportamento exibido pelo limite de resistência à tração; isto é, a dutilidade diminui com adições do segundo componente, de modo que a curva exibe um valor mínimo.

9.7 Sistemas Eutéticos Binários

Um outro tipo comum e relativamente simples de diagrama de fases encontrado para ligas binárias está mostrado na Fig. 9.6 para o sistema cobre-prata; esse diagrama de fases é conhecido como diagrama de fases eutético binário. Diversas características desse diagrama de fases são importantes e dignas de observação. Em primeiro lugar, são encontradas três regiões monofásicas distintas no diagrama: α, β e líquida. A fase α consiste em uma solução sólida rica em cobre; ela possui a prata como o componente soluto, além de uma estrutura cristalina CFC. A solução sólida que compõe a fase β também possui uma estrutu-

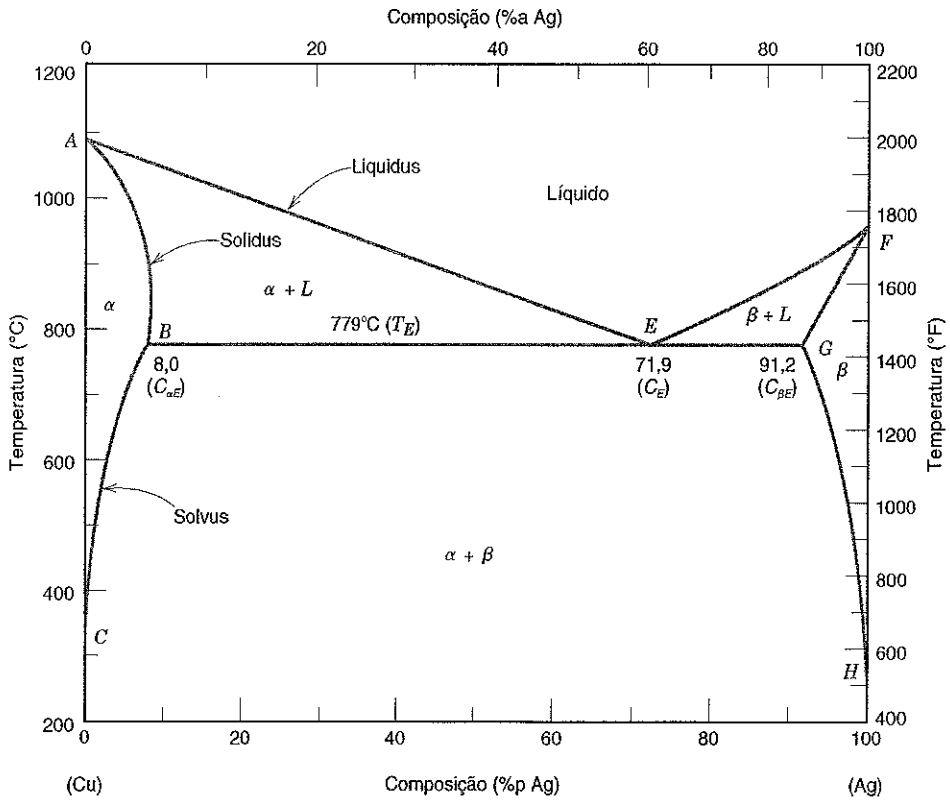


Fig. 9.6 O diagrama de fases para o sistema cobre-prata. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 1, T. B. Massalski, Editor-chefe, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

ra cristalina CFC, mas nela o cobre é o soluto. Tecnicamente, o cobre puro e a prata pura são considerados as fases α e β, respectivamente.

Dessa forma, a solubilidade em cada uma dessas fases sólidas está limitada, no que a qualquer temperatura abaixo da curva *BEG* apenas uma concentração limitada de prata irá se dissolver no cobre (para a fase α), e de maneira semelhante para o cobre na prata (para a fase β). O limite de solubilidade para a fase α corresponde à curva de fronteira, identificada por *CBA*, entre as regiões das fases $\alpha/(\alpha + \beta)$ e $\alpha/(\alpha + L)$; ele aumenta com a temperatura até um valor máximo [8,0%p Ag a 779°C (1434°F)], no ponto *B*, e diminui novamente para zero na temperatura de fusão do cobre puro, ponto *A* [1085°C (1985°F)]. A temperaturas abaixo de 779°C (1434°F), a curva do limite de solubilidade do sólido, que separa as regiões das fases α e $\alpha + \beta$, é conhecida por **curva solvus**; a fronteira *AB* entre os campos α e $\alpha + L$ é a **curva solidus**, como está indicado na Fig. 9.6. Para a fase β, as curvas solvus e solidus também existem, e são as curvas *HG* e *GF*, respectivamente, como está mostrado na figura. A solubilidade máxima do cobre na fase β, ponto *G* (8,8%p Cu), também ocorre a 779°C (1434°F). A linha horizontal *BEG*, paralela ao eixo das composições e se estendendo entre essas posições de solubilidade máxima, também pode ser considerada uma curva solidus; ela representa a temperatura mais baixa na qual uma fase líquida pode existir para qualquer liga cobre-prata que se encontre em equilíbrio.

Existem também três regiões bifásicas que podem ser encontradas em um sistema cobre-prata (Fig. 9.6): $\alpha + L$, $\beta + L$, e $\alpha + \beta$. As soluções sólidas das fases α e β coexistem em todas as composições e temperaturas dentro do campo das fases $\alpha + \beta$; as fases α + líquido e β + líquido também coexistem nas respectivas regiões das fases. Além disso, as composições e as quantidades relativas das fases podem ser determinadas usando-se linhas de amarração e a regra da alavanca, da mesma forma como foi descrito na seção anterior.

À medida que a prata é adicionada ao cobre, a temperatura na qual a liga se torna totalmente líquida diminui ao longo da curva liquidus, curva *AE*; dessa forma, a temperatura de fusão do cobre é reduzida por adições de prata. O mesmo pode ser dito para a prata: a introdução de cobre reduz a temperatura de fusão completa ao longo da outra curva liquidus, *FE*. Essas curvas liquidus se encontram no ponto *E* do diagrama de fases, através do qual também passa a linha isoterma horizontal *BEG*. O ponto *E* é chamado de **ponto invariante**, designado pela composição C_E e pela temperatura T_E; para o sistema cobre-prata, os valores de C_E e T_E são de 71,9%p Ag e 779°C (1434°F), respectivamente.

Ocorre uma reação importante para uma liga com composição C_E à medida que ela muda de temperatura ao passar através de T_E; essa reação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$L(C_E) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(C_{\alpha E}) + \beta(C_{\beta E}) \tag{9.8}$$

Ou, sob resfriamento, uma fase líquida é transformada nas duas fases sólidas, α e β, à temperatura T_E; a reação oposta ocorre com o aquecimento. Essa é chamada uma **reação eutética** (eutético significa facilmente fundido), e C_E e T_E representam a composição e a temperatura do eutético, respectivamente; $C_{\alpha E}$ e $C_{\beta E}$ são as respectivas composições das fases α e β à temperatura T_E. Dessa forma, para o sistema cobre-prata, a reação eutética, Eq. 9.8, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$L(71{,}9\%\text{p Ag}) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(8{,}0\%\text{p Ag}) + \beta(91{,}2\%\text{p Ag})$$

Freqüentemente, a curva solidus horizontal em T_E é chamada de *isoterma eutética*.

A reação eutética, sob resfriamento, é semelhante à solidificação para componentes puros no sentido de que a reação pros-

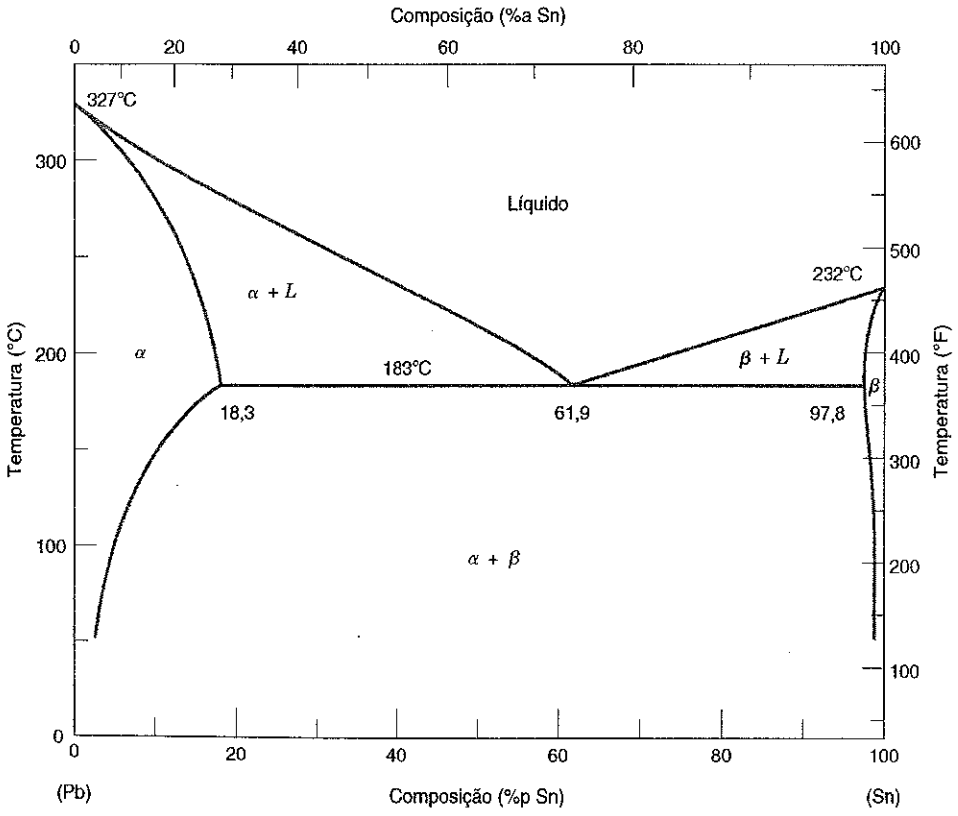


Fig. 9.7 O diagrama de fases para o sistema chumbo-estanho. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 3, T. B. Massalski, Editor-chefe, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

segue até seu término a uma temperatura constante, ou seja, de maneira isotérmica, à temperatura T_E. Entretanto, o produto sólido da solidificação eutética consiste sempre em duas fases sólidas, enquanto no caso de um componente puro ocorre a formação de somente uma única fase. Devido a essa reação eutética, os diagramas de fases semelhantes àquele apresentado na Fig. 9.6 são conhecidos por diagramas de fases eutéticos; os componentes que exibem esse comportamento compreendem um sistema eutético.

Na construção de diagramas de fases binários, torna-se importante compreender que uma fase, ou no máximo duas, pode estar em equilíbrio dentro de um campo de fases. Isso também é verdadeiro para os diagramas de fases mostrados nas Figs. 9.2*a* e 9.6. Para um sistema eutético, três fases (α, β e L) podem estar em equilíbrio, porém somente nos pontos ao longo da isoterma eutética. Uma outra regra geral é a de que as regiões monofásicas estão sempre separadas umas das outras por uma região bifásica, que é composta pelos dois sistemas monofásicos que esta região bifásica está separando. Por exemplo, o campo $\alpha + \beta$ está localizado entre as regiões monofásicas α e β na Fig. 9.6.

Um outro sistema eutético comum é aquele para o chumbo e o estanho; o diagrama de fases (Fig. 9.7) possui um formato geral semelhante àquele para o sistema cobre-prata. Para o sistema chumbo-estanho, as fases da solução sólida também estão designadas por α e β; neste caso, a fase α representa uma solução sólida de estanho em chumbo, enquanto na fase β o estanho é o solvente e o chumbo é o soluto. O ponto invariante eutético está localizado em 61,9%p Sn e 183°C (361°F). Obviamente, as composições para solubilidade sólida máxima, bem como as temperaturas de fusão dos componentes, serão diferentes para os sistemas cobre-prata e chumbo-estanho, como pode ser observado pela comparação dos respectivos diagramas de fases.

Ocasionalmente, são preparadas ligas com baixa temperatura de fusão que têm composições próximas às do eutético. Um exemplo familiar é a solda de estanho 60-40, que contém 60%p Sn e 40%p Pb. A Fig. 9.7 indica que uma liga com essa composição está completamente fundida a uma temperatura de aproximadamente 185°C (365°F), o que torna esse material especialmente atrativo como uma solda para baixas temperaturas, uma vez que ele se funde com facilidade.

Problema-Exemplo 9.2

Para uma liga com 40%p Sn-60%p Pb a 150°C (300°F), (a) qual(is) fase(s) está(ão) presente(s)? (b) Qual(is) é(são) a(s) composição(ões) da(s) fase(s)?

Solução

(a) Localize esse ponto temperatura-composição no diagrama de fases (ponto *B* na Fig. 9.8). Uma vez que esse ponto está dentro da região $\alpha + \beta$, tanto a fase α como a fase β coexistirão nessas condições.

(b) Uma vez que duas fases estão presentes, torna-se necessário construir uma linha de amarração através do campo das fases $\alpha + \beta$, a 150°C, como está indicado na Fig. 9.8. A composição da fase α corresponde à interseção da linha de amarração com a fronteira entre fases solvus $\alpha/(\alpha + \beta)$ — em aproximadamente 10%p Sn-90%p Pb, representada como C_α. Um procedimento semelhante é adotado para a fase β, que terá uma composição de aproximadamente 98%p Sn-2%p Pb (C_β).

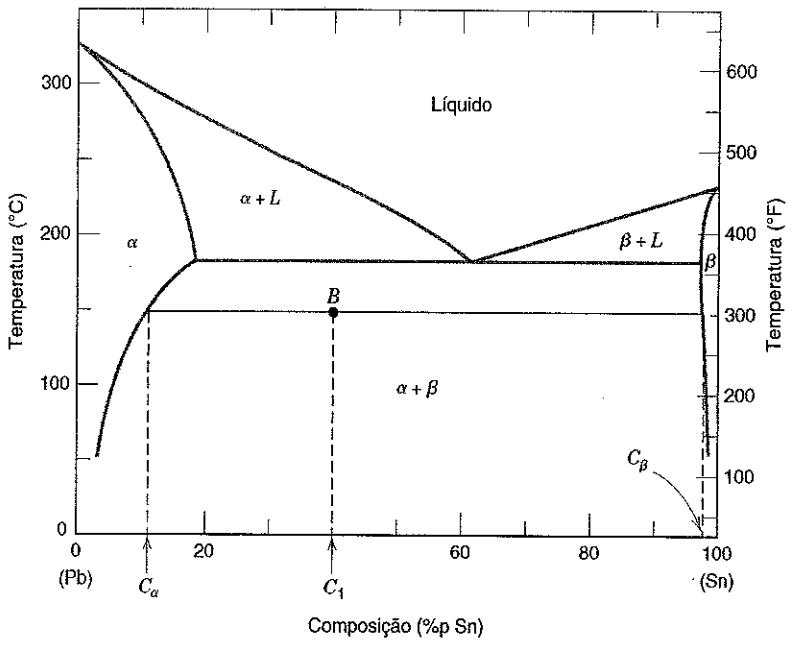


Fig. 9.8 O diagrama de fases para o sistema chumbo-estanho. Para uma liga com composição 40%p Sn-60%p Pb a 150°C (ponto *B*), as composições e as quantidades relativas das fases são calculadas nos Problemas-Exemplo 9.2 e 9.3.

PROBLEMA-EXEMPLO 9.3

Para a liga chumbo-estanho no Problema-Exemplo 9.2, calcule as quantidades relativas de cada fase presente em termos da (a) fração mássica e da (b) fração volumétrica. Suponha que as densidades do Pb e do Sn a 150°C sejam de 11,23 e 7,24 g/cm³, respectivamente.

SOLUÇÃO

(a) Uma vez que a liga consiste em duas fases, torna-se necessário empregar a regra da alavanca. Se C_1 representa a composição global da liga, as frações mássicas podem ser calculadas pela subtração das composições, em termos do percentual em peso de estanho, da seguinte forma:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{98 - 40}{98 - 10} = 0{,}66$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 10}{98 - 10} = 0{,}34$$

(b) Para calcular as frações volumétricas é necessário, em primeiro lugar, determinar a densidade de cada fase, usando a Eq. 4.10a. Dessa forma,

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\dfrac{C_{Sn(\alpha)}}{\rho_{Sn}} + \dfrac{C_{Pb(\alpha)}}{\rho_{Pb}}}$$

onde $C_{Sn(\alpha)}$ e $C_{Pb(\alpha)}$ representam as concentrações em percentual em peso de estanho e chumbo, respectivamente, na fase α. A partir do Problema-Exemplo 9.2, esses valores são de 10%p e 90%p. A incorporação desses valores, juntamente com as densidades dos dois componentes, leva a

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\dfrac{10}{7{,}24\ \text{g/cm}^3} + \dfrac{90}{11{,}23\ \text{g/cm}^3}} = 10{,}64\ \text{g/cm}^3$$

De maneira semelhante para a fase β,

$$\rho_\beta = \frac{100}{\dfrac{C_{Sn(\beta)}}{\rho_{Sn}} + \dfrac{C_{Pb(\beta)}}{\rho_{Pb}}}$$

$$= \frac{100}{\dfrac{98}{7{,}24\ \text{g/cm}^3} + \dfrac{2}{11{,}23\ \text{g/cm}^3}} = 7{,}29\ \text{g/cm}^3$$

Agora torna-se necessário empregar as Eqs. 9.6a e 9.6b para determinar os valores de V_α e V_β, da seguinte forma:

$$V_\alpha = \frac{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}}$$

$$= \frac{\dfrac{0{,}66}{10{,}64\ \text{g/cm}^3}}{\dfrac{0{,}66}{10{,}64\ \text{g/cm}^3} + \dfrac{0{,}34}{7{,}29\ \text{g/cm}^3}} = 0{,}57$$

$$V_\beta = \frac{\dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\dfrac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \dfrac{W_\beta}{\rho_\beta}}$$

$$= \frac{\dfrac{0{,}34}{7{,}29\ \text{g/cm}^3}}{\dfrac{0{,}66}{10{,}64\ \text{g/cm}^3} + \dfrac{0{,}34}{7{,}29\ \text{g/cm}^3}} = 0{,}43$$

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM LIGAS EUTÉTICAS

Dependendo da composição, são possíveis vários tipos diferentes de microestruturas para o resfriamento lento de ligas que pertencem a sistemas eutéticos binários. Essas possibilidades serão consideradas em termos do diagrama de fases para o sistema chumbo-estanho, Fig. 9.7.

O primeiro caso aplica-se para composições que variam entre a de um componente puro e a solubilidade sólida máxima para aquele componente à temperatura ambiente [20°C (70°F)]. Para o sistema chumbo-estanho, isso inclui as ligas ricas em chumbo, que contêm entre 0 e 2%p Sn (para a solução sólida que compõe a fase α), e também entre aproximadamente 99%p Sn e estanho puro (para a fase β). Por exemplo, considere uma liga com composição C_1 (Fig. 9.9) à medida que ela é resfriada lentamente a partir de uma temperatura dentro da região da fase líquida, digamos, 350°C; isso corresponde a um deslocamento vertical para baixo ao longo da linha tracejada ww', mostrada na figura. A liga permanece totalmente líquida e com a composição C_1 até que a curva liquidus seja cruzada, a uma temperatura de aproximadamente 330°C, quando a fase α sólida começa a se formar. Ao se passar através dessa estreita região das fases $\alpha + L$, a solidificação prossegue da mesma maneira que foi descrita para a liga cobre-níquel na seção anterior; isto é, com o prosseguimento do resfriamento, se forma maior quantidade da fase α sólida. Além disso, as composições das fases líquida e sólida são diferentes, seguindo, respectivamente, ao longo das fronteiras entre fases liquidus e solidus. A solidificação atinge o seu término no ponto onde a linha ww' cruza a curva solidus. A liga resultante é policristalina com uma composição uniforme de C_1, e nenhuma alteração subseqüente irá ocorrer com o resfriamento até a temperatura ambiente. Essa microestrutura está representada esquematicamente no detalhe para o ponto c na Fig. 9.9.

O segundo caso considerado é para composições que se encontram na faixa entre o limite de solubilidade à temperatura ambiente e a solubilidade sólida máxima na temperatura do eutético. Para o sistema chumbo-estanho (Fig. 9.7), essas composições se estendem desde aproximadamente 2%p Sn até 18,3%p Sn (para ligas ricas em chumbo) e desde 97,8%p Sn até aproximadamente 99%p Sn (para ligas ricas em estanho). Vamos examinar uma liga com composição C_2 à medida que ela é resfriada ao longo da linha vertical xx' na Fig. 9.10. Na descida até a interseção da linha xx' com a curva solvus, as alterações que ocorrem são semelhantes ao que ocorre para o caso anterior, à medida que passamos através das regiões de fases correspondentes (como está demonstrado pelos detalhes para os pontos d, e e f). Imediatamente acima da interseção com a curva solvus, ponto f, a microestrutura consiste em grãos da fase α com composição C_2. Com o cruzamento da curva solvus, a solubilidade sólida da fase α é excedida, o que resulta na formação de pequenas partículas da fase β; estas estão indicadas no detalhe da microestrutura para o ponto g. Com o prosseguimento do resfriamento, essas partículas crescerão em tamanho, pois a fração

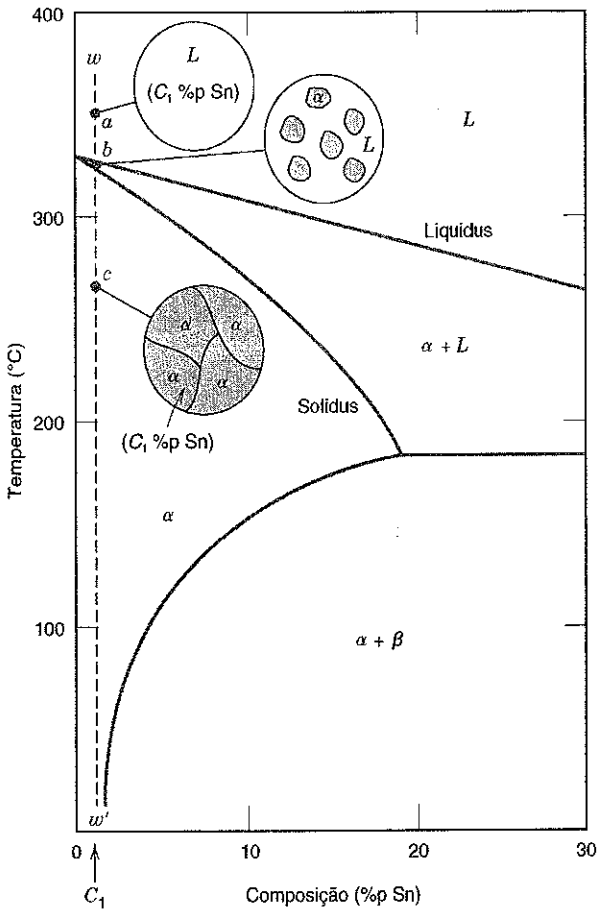


Fig. 9.9 Representações esquemáticas das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com composição C_1, à medida que ela é resfriada desde a região de fase líquida.

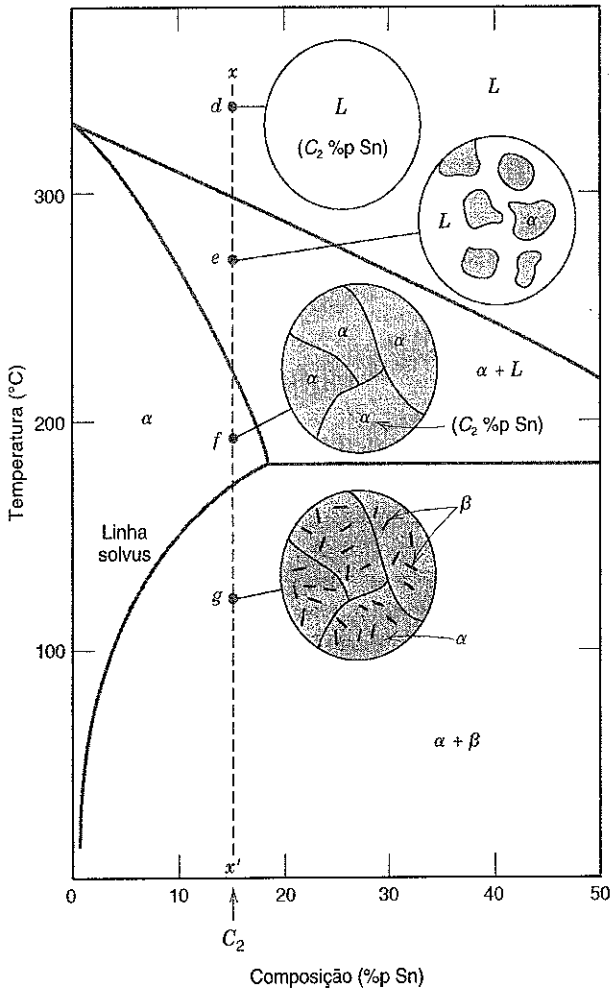


Fig. 9.10 Representações esquemáticas das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com composição C_2, à medida que ela é resfriada desde a região de fase líquida.

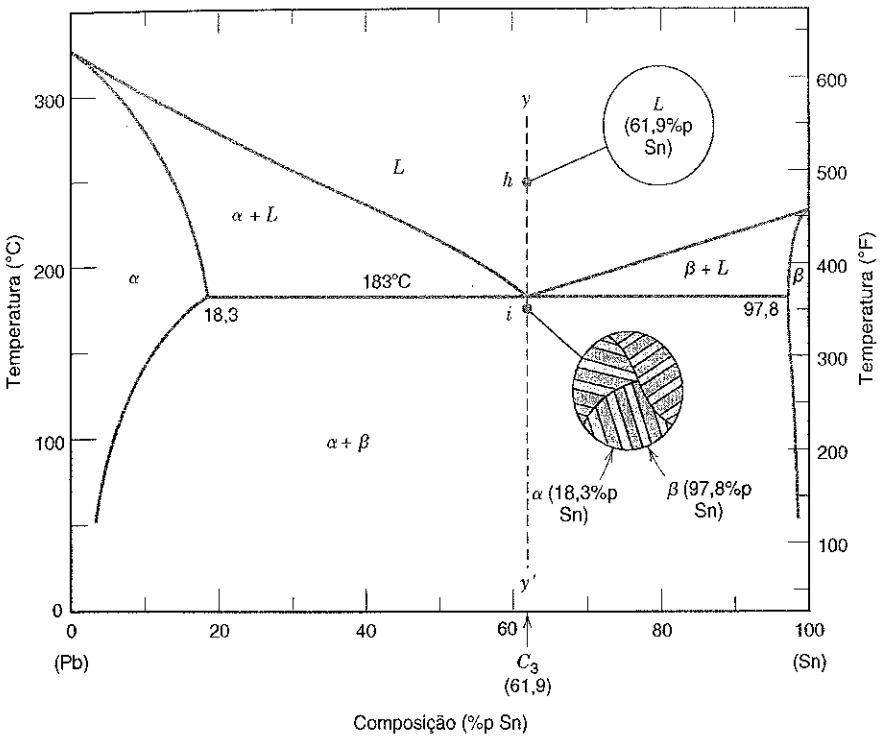


Fig. 9.11 Representações esquemáticas das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com a composição eutética C_3, acima e abaixo da temperatura do eutético.

mássica da fase β aumenta ligeiramente com a diminuição da temperatura.

O terceiro caso envolve a solidificação da composição eutética, 61,9%p Sn (C_3 na Fig. 9.11). Considere uma liga que possui essa composição e que é resfriada desde uma temperatura dentro da região da fase líquida (por exemplo, 250°C), até a linha vertical yy' na Fig. 9.11. Na medida em que a temperatura é reduzida, nenhuma alteração ocorre até que a temperatura do eutético, 183°C, seja atingida. Ao cruzar a isoterma eutética, o líquido se transforma nas duas fases, α e β. Essa transformação pode ser representada pela reação

$$L(61{,}9\%\text{p Sn}) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(18{,}3\%\text{p Sn}) + \beta(97{,}8\%\text{p Sn}) \quad (9.9)$$

onde as composições das fases α e β são ditadas pelos pontos nas extremidades da isoterma eutética.

Durante essa transformação, deve existir necessariamente uma redistribuição dos componentes chumbo e estanho, visto que as fases α e β possuem composições diferentes e nenhuma delas é igual à composição do líquido (como está indicado na Eq. 9.9). Essa redistribuição é obtida mediante difusão atômica. A microestrutura do sólido que resulta dessa transformação consiste em camadas alternadas (algumas vezes chamadas de lamelas) das fases α e β, que se formam simultaneamente durante a transformação. Essa microestrutura, que está representada esquematicamente na Fig. 9.11, ponto i, é chamada de **estrutura eutética**, e é característica dessa reação. Uma fotomicrografia dessa estrutura para o eutético chumbo-estanho está mostrada na Fig. 9.12. O resfriamento subseqüente da liga de uma posição imediatamente abaixo do eutético até a temperatura ambiente resultará apenas em alterações microestruturais de menor importância.

A alteração microestrutural que acompanha essa transformação eutética está representada esquematicamente na Fig. 9.13; nela está mostrado o eutético em camadas α-β crescendo para dentro e substituindo a fase líquida. O processo de redistribuição do chumbo e do estanho ocorre por difusão no líquido imediatamente à frente da interface eutético-líquido. As setas indicam as direções de difusão dos átomos de chumbo e de estanho; os átomos de chumbo se difundem em direção às camadas da fase α, uma vez que essa fase α é rica em chumbo (18,3%p Sn-81,7%p Pb); de maneira oposta, a direção da difusão do estanho se dá no sentido das camadas da fase β, rica em estanho (97,8%p Sn-2,2%p Pb). A estrutura eutética se forma de acordo com essas camadas alternadas, pois, para essa configuração lamelar, a difusão atômica do chumbo e do estanho precisa ocorrer apenas ao longo de distâncias relativamente curtas.

O quarto e último caso microestrutural para esse sistema inclui todas as composições que não são aquelas para o eutético e que, quando resfriadas, cruzam a isoterma eutética. Considere, por exemplo, a composição C_4, mostrada na Fig. 9.14, que se encontra à esquerda do eutético; à medida que a temperatu-

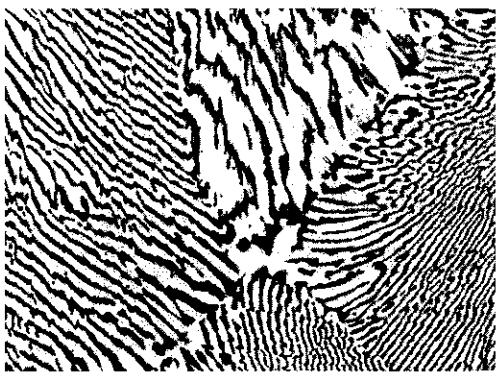


Fig. 9.12 Fotomicrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho com a composição eutética. Essa microestrutura consiste em camadas alternadas de uma solução sólida da fase α rica em chumbo (camadas escuras) e de uma solução sólida da fase β rica em estanho (camadas claras). Ampliação de 375×. (Reproduzido com permissão de *Metals Handbook*, Vol. 9, 9th Edition, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

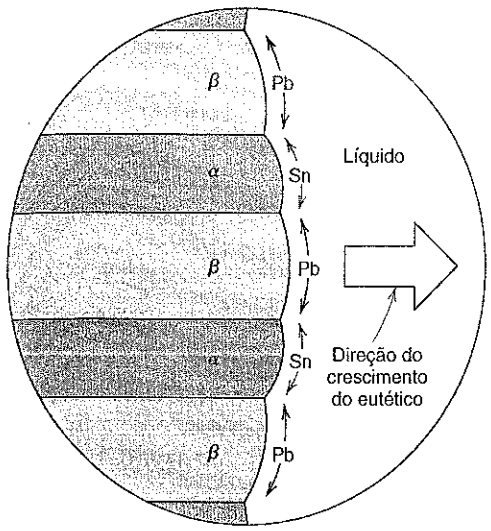


Fig. 9.13 Representação esquemática da formação da estrutura eutética para o sistema chumbo-estanho. As direções da difusão dos átomos de estanho e de chumbo estão indicadas pelas setas cinzas-claras e cinzas-escuras, respectivamente.

ra é reduzida, nós nos movemos para baixo, ao longo da linha zz', a partir do ponto j. O desenvolvimento microestrutural entre os pontos j e l é semelhante àquele apresentado pelo segundo caso, de tal modo que imediatamente antes do cruzamento da isoterma eutética (ponto l) as fases α e líquida estão presentes e possuem composições de aproximadamente 18,3 e 61,9%p Sn, respectivamente, conforme determinado a partir da linha de amarração apropriada. À proporção que a temperatura for reduzida para imediatamente abaixo daquela do eutético, a fase líquida, que possui a composição do eutético, se transformará na estrutura do eutético (isto é, apresentará lamelas alternadas compostas pelas fases α e β); alterações insignificantes irão ocorrer com a fase α que se formou durante o resfriamento através da região $\alpha + L$. Essa microestrutura está representada esquematicamente no detalhe para o ponto m, na Fig. 9.14. Dessa forma, a fase α estará presente tanto na estrutura eutética como também naquela fase que se formou durante o resfriamento através do campo das fases $\alpha + L$. Para distinguir uma fase α da outra, aquela que reside na estrutura eutética é conhecida por **α eutética**, enquanto aquela que se formou antes do cruzamento da isoterma eutética é conhecida por **α primária**; ambas estão identificadas na Fig. 9.14. A fotomicrografia na Fig. 9.15 é de uma liga chumbo-estanho onde ambas as estruturas, α primária eutética, estão mostradas.

Em se tratando de microestruturas, algumas vezes é conveniente usar o termo **microconstituinte**, isto é, um elemento da microestrutura que possui uma estrutura característica e identificável. Por exemplo, no detalhe para o ponto m, na Fig. 9.14, existem dois microconstituintes, quais sejam, a fase α primária e a estrutura eutética. Dessa forma, a estrutura eutética é um microconstituinte, embora ela seja uma mistura de duas fases, pois possui uma estrutura lamelar distinta, com uma razão fixa entre as duas fases.

É possível calcular as quantidades relativas de ambos os microconstituintes, eutético e α primária. Uma vez que o microconstituinte eutético sempre se forma a partir do líquido que possui a composição eutética, pode-se admitir que esse microconstituinte possui uma composição de 61,9%p Sn. Assim, a regra da alavanca é aplicada usando-se uma linha de amarração entre a fronteira entre as fases $\alpha - (\alpha + \beta)$ (18,3%p Sn) e a com-

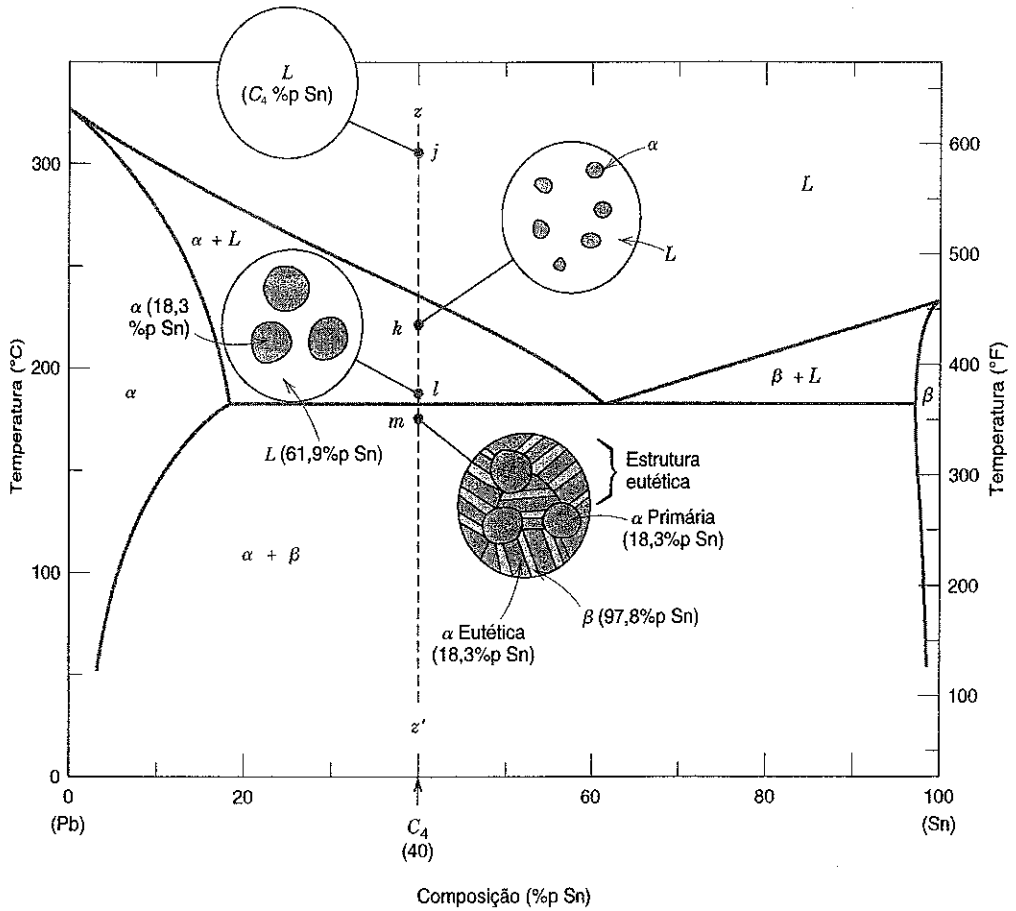


Fig. 9.14 Representações esquemáticas das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com composição C_4, à medida que ela é resfriada desde a região da fase líquida.

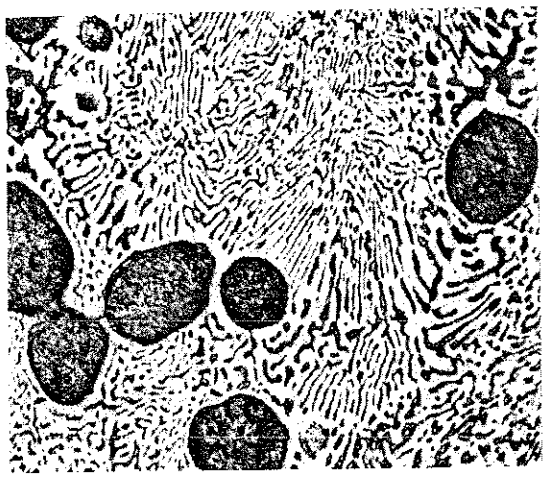


Fig. 9.15 Fotomicrografia mostrando a microestrutura de uma liga chumbo-estanho com composição de 50%p Sn-50%p Pb. Essa microestrutura é composta por uma fase α primária rica em chumbo (grandes regiões escuras) no interior de uma estrutura eutética lamelar que consiste de uma fase β rica em estanho (camadas claras) e uma fase α rica em chumbo (camadas escuras). Ampliação de 400×. (Reproduzido com permissão de *Metals Handbook*, Vol. 9, 9th Edition, *Metallography and Micro-structures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

posição eutética. Por exemplo, considere a liga com composição C_4' mostrada na Fig. 9.16. A fração do microconstituinte eutético W_e é simplesmente a mesma fração do líquido W_L, a partir do qual ele se transforma, ou seja,

$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q}$$

$$= \frac{C_4' - 18{,}3}{61{,}9 - 18{,}3} = \frac{C_4' - 18{,}3}{43{,}6} \tag{9.10}$$

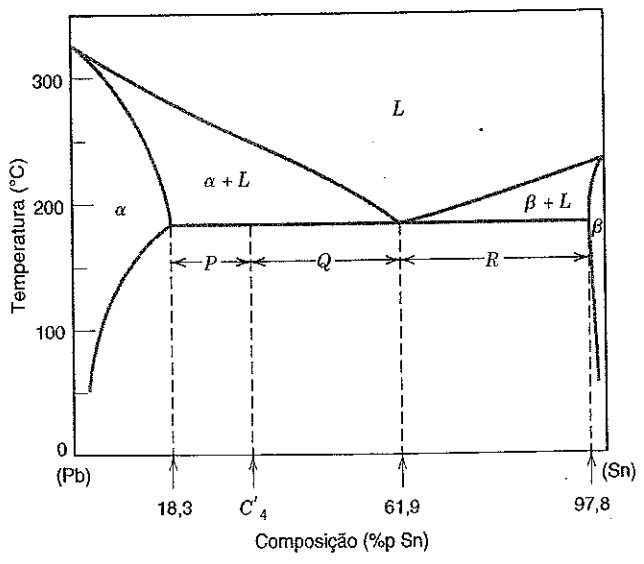


Fig. 9.16 O diagrama de fases para o sistema chumbo-estanho usado nos cálculos das quantidades relativas dos microconstituintes α primária e eutético para uma liga com composição C_4'.

Além disso, a fração de α primária, $W_{\alpha'}$, é simplesmente a fração da fase α que existia antes da transformação eutética; ou, a partir da Fig. 9.16,

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P+Q}$$

$$= \frac{61{,}9 - C_4'}{61{,}9 - 18{,}3} = \frac{61{,}9 - C_4'}{43{,}6} \tag{9.11}$$

As frações da fase α *total*, W_α (tanto eutética como primária), e também da fase β total, W_β, são determinadas pelo uso da regra da alavanca juntamente com uma linha de amarração que se estende *totalmente através do campo das fases* $\alpha + \beta$. Novamente, para uma liga que possui a composição C_4',

$$W_\alpha = \frac{Q+R}{P+Q+R}$$

$$= \frac{97{,}8 - C_4'}{97{,}8 - 18{,}3} = \frac{97{,}8 - C_4'}{79{,}5} \tag{9.12}$$

e

$$W_\beta = \frac{P}{P+Q+R}$$

$$= \frac{C_4' - 18{,}3}{97{,}8 - 18{,}3} = \frac{C_4' - 18{,}3}{79{,}5} \tag{9.13}$$

Transformações e microestruturas análogas resultam para ligas que possuem composições à direita do eutético (isto é, entre 61,9 e 97,8%p Sn). Entretanto, abaixo da temperatura do eutético, a microestrutura consistirá nos microconstituintes eutético e primário β, pois, com o resfriamento a partir da fase líquida, passamos através do campo das fases β + líquido.

Quando, para o caso 4 (que está representado na Fig. 9.14), não forem mantidas condições de equilíbrio ao se passar através da região das fases α (ou β) + líquido, irão resultar as seguintes conseqüências para a microestrutura ao se cruzar a isoterma eutética: (1) os grãos do microconstituinte primário serão zonados, isto é, os grãos apresentarão uma distribuição não-uniforme do soluto em seu interior; e (2) a fração do microconstituinte eutético que será formada será maior do que em uma situação de equilíbrio.

9.8 Diagramas de Equilíbrio que Possuem Fases ou Compostos Intermediários

Os diagramas de fases isomorfos e eutéticos discutidos até agora são relativamente simples, porém aqueles para muitos sistemas de ligas binárias são muito mais complexos. Os diagramas de fases eutéticos para os sistemas cobre-prata e chumbo-estanho (Figs. 9.6 e 9.7) possuem apenas duas fases sólidas, α e β, essas são algumas vezes chamadas de **soluções sólidas terminais**, pois existem ao longo de faixas de composição próximas às extremidades de concentração do diagrama de fases. Para outros sistemas de ligas, podem ser encontradas **soluções sólidas intermediárias** (ou *fases intermediárias*) além daquelas

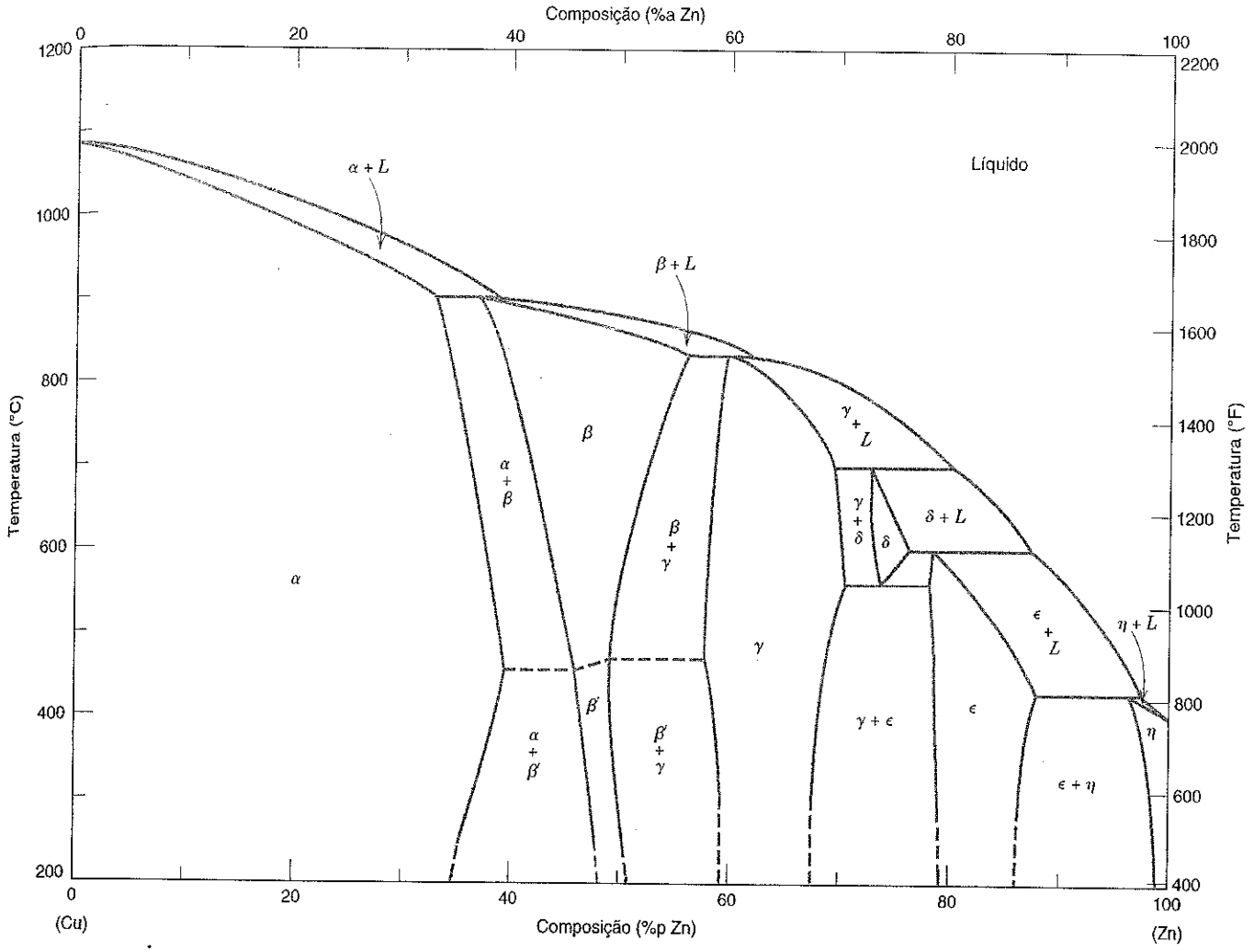


Fig. 9.17 O diagrama de fases para o sistema cobre-zinco. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 2, T. B. Massalski, Editor-chefe, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

composições nos dois extremos. Este é o caso para o sistema cobre-zinco. O seu diagrama de fases (Fig. 9.17) pode, a princípio, parecer formidável, pois existem alguns pontos invariantes e reações semelhantes às dos eutéticos que ainda não foram discutidos. Além disso, existem seis soluções sólidas diferentes — duas soluções sólidas terminais (α e η) e quatro soluções sólidas intermediárias (β, γ, δ e ϵ). (A fase β' é conhecida por solução sólida ordenada, uma na qual os átomos de cobre e zinco estão situados em um arranjo específico e ordenados dentro de cada célula unitária.) Algumas curvas de fronteiras entre fases próximas à parte inferior da Fig. 9.17 estão representadas com linhas tracejadas para indicar que as suas posições relativas não foram determinadas com exatidão. A razão para tal é que a baixas temperaturas as taxas de difusão são muito lentas e são necessários tempos irregularmente longos para que se atinjam condições de equilíbrio. Novamente, apenas regiões monofásicas e bifásicas são encontradas no diagrama, e as mesmas regras estabelecidas na Seção 9.6 são utilizadas para calcular as composições e as quantidades relativas das fases. Os latões comerciais consistem em ligas cobre-zinco ricas em cobre; por exemplo, o latão para cartuchos de balas possui uma composição de 70%p Cu-30%p Zn, além de uma microestrutura que consiste em uma única fase α.

Para alguns sistemas, em vez de soluções sólidas, podem ser encontrados compostos intermediários discretos no diagrama de fases, e esses compostos possuem fórmulas químicas distintas; para sistemas metal-metal, eles são chamados de **compostos intermetálicos**. Por exemplo, considere o sistema magnésio-chumbo (Fig. 9.18). O composto Mg_2Pb possui uma composição equivalente a 19%p Mg-81%p Pb (33%a Pb), e está representado como uma linha vertical no diagrama, em vez de uma região de fases com largura finita; dessa forma, o Mg_2Pb pode existir por si só somente nessa exata condição de composição.

Vale a pena observar algumas outras características importantes em relação a esse sistema magnésio-chumbo. Em primeiro lugar, o composto Mg_2Pb se funde a uma temperatura de aproximadamente 550°C (1020°F), como está indicado pelo ponto *M* na Fig. 9.18. Ainda, a solubilidade do chumbo no magnésio é razoavelmente extensa, como está indicado pela composição relativamente grande para o campo da fase α. Por outro lado, a solubilidade do magnésio no chumbo é extremamente limitada. No diagrama, isso fica evidente a partir da região da solução sólida terminal que compõe a fase β, localizada na extremidade direita, ou rica em chumbo, que é muito estreita. Finalmente, esse diagrama de fases pode ser considerado como se ele fosse dois diagramas eutéticos simples unidos lado a lado, um para o sistema Mg-Mg_2Pb, e o outro para o sistema Mg_2Pb-Pb; como tal, o composto Mg_2Pb é realmente considerado como se fosse um componente. Essa separação de diagramas de fases complexos em unidades componentes menores pode simplificá-los e, além disso, acelerar a sua interpretação.

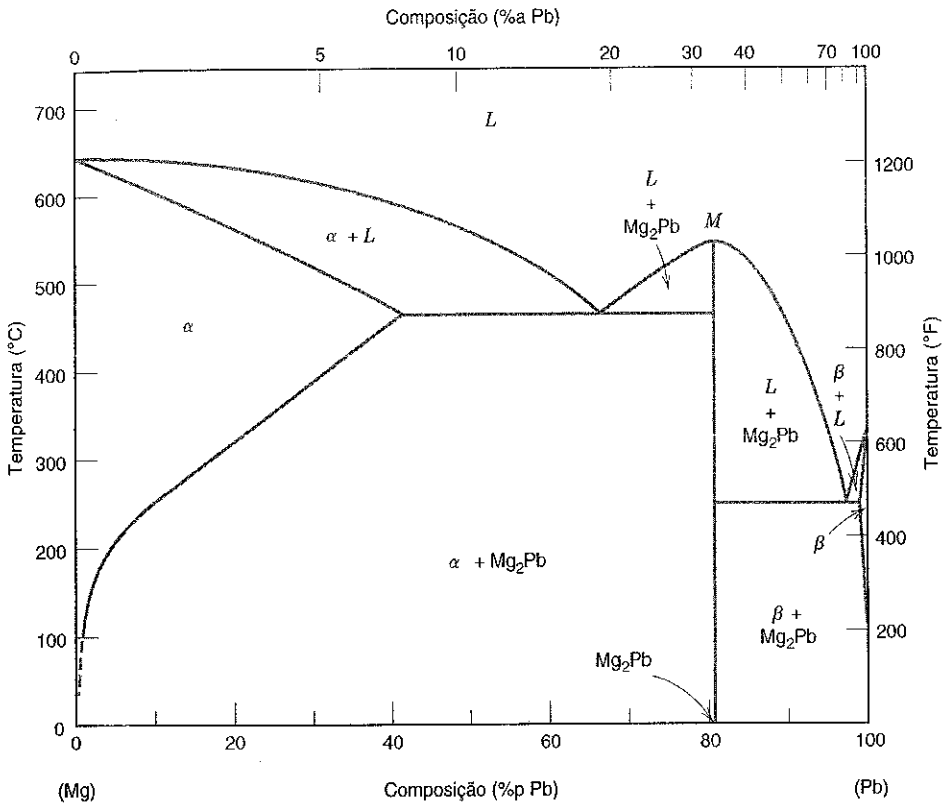


Fig. 9.18 O diagrama de fases para o sistema magnésio-chumbo. (Adaptado de *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, A. A. Nayeb-Hashemi e J. B. Clark, Editores, 1988. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

9.9 Reações Eutetóides e Peritéticas

Além do eutético, outros pontos invariantes envolvendo três fases diferentes são encontrados para alguns sistemas de ligas. Um desses pontos ocorre para o sistema cobre-zinco (Fig. 9.17) a 560°C (1040°F) e 74%p Zn-26%p Cu. Uma fração do diagrama de fases nessa vizinhança aparece ampliada na Fig. 9.19. Com o resfriamento, uma fase sólida δ se transforma em duas outras fases sólidas (γ e ϵ), de acordo com a reação

$$\delta \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \gamma + \epsilon \qquad (9.14)$$

A reação inversa ocorre mediante aquecimento. Ela é chamada de **reação eutetóide** (ou como a eutética), e o ponto invariante (ponto *E*, na Fig. 9.19) e a linha de amarração horizontal a 560°C são conhecidos por *eutetóide* e *isoterma eutetóide*, respectivamente. A característica que distingue um "eutetóide" de um "eutético" é o fato de que uma fase sólida, ao invés de um líquido, se transforma em duas outras fases sólidas em uma única temperatura. Uma reação eutetóide é encontrada no sistema ferro-carbono (Seção 9.13), que é muito importante no tratamento térmico de aços.

A **reação peritética** é ainda uma outra reação invariante que envolve três fases em equilíbrio. Com essa reação, mediante aquecimento, uma fase sólida se transforma em uma fase líquida e numa outra fase sólida. Existe um peritético para o sistema cobre-zinco (Fig. 9.19, ponto *P*) a 598°C (1108°F) e 78,6%p Zn-21,4%p Cu; essa reação é a seguinte:

$$\delta + L \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \epsilon \qquad (9.15)$$

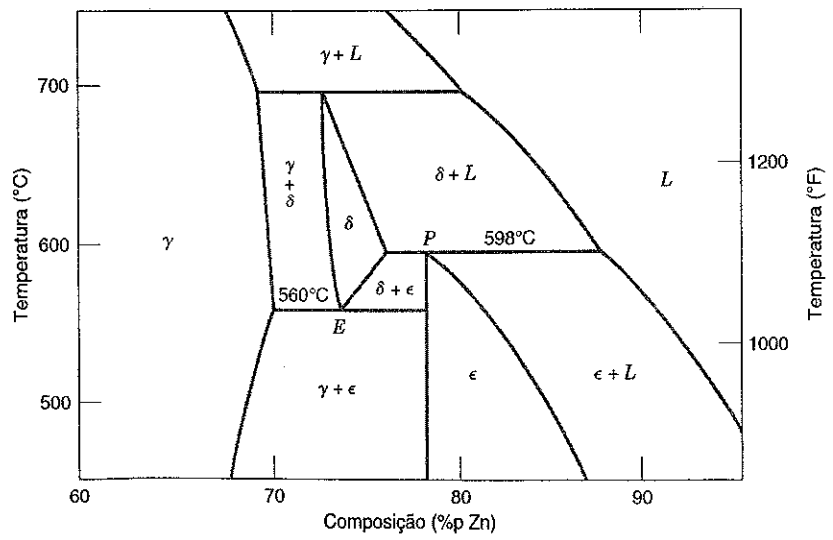


Fig. 9.19 Uma região do diagrama de fases para o sistema cobre-zinco que foi ampliada para mostrar os pontos invariantes eutetóide e peritético, identificados por *E* (560°C, 74%p Zn) e *P* (598°C, 78,6%p Zn), respectivamente. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 2, T. B. Massalski, Editor-chefe, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

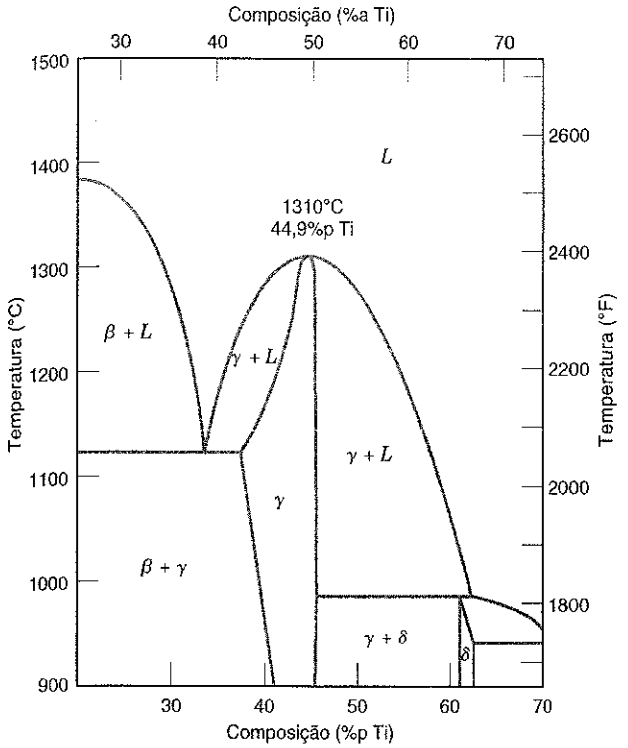


Fig. 9.20 Uma região do diagrama de fases para o sistema níquel-titânio na qual está mostrado um ponto de fusão congruente para a solução sólida da fase γ a 1310°C e 44,9%p Ti. (Adaptado de *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Editor, 1991. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

A fase sólida a baixa temperatura pode ser uma solução sólida intermediária (por exemplo, ϵ na reação acima), ou ela pode ser uma solução sólida terminal. Um dos peritéticos do último tipo existe em uma composição de aproximadamente 97%p Zn e 435°C (815°F) (ver Fig. 9.17), onde a fase η, quando aquecida, se transforma nas fases ϵ e líquida. São encontrados três outros peritéticos para o sistema Cu-Zn, cujas reações envolvem as soluções sólidas intermediárias β, δ e γ como as fases a baixa temperatura que se transformam mediante aquecimento.

9.10 Transformações de Fases Congruentes

As transformações de fases podem ser classificadas de acordo com o fato de haver ou não qualquer alteração em composição para as fases envolvidas. Aquelas para as quais não existem alterações na composição são reconhecidas como sendo **transformações congruentes**. De maneira contrária, no caso das *transformações incongruentes*, pelo menos uma das fases irá experimentar uma alteração em sua composição. Exemplos de transformações congruentes incluem as transformações alotrópicas (Seção 3.6) e a fusão de materiais puros. As reações eutéticas e eutetóides, bem como a fusão de uma liga que pertence a um sistema isomorfo, representam transformações incongruentes.

As fases intermediárias são algumas vezes classificadas com base no fato de elas fundirem de maneira congruente ou incongruente. O composto intermetálico Mg_2Pb funde de maneira congruente no ponto designado por *M* no diagrama de fases para o sistema magnésio-chumbo, Fig. 9.18. Além disso, para o sistema níquel-titânio, Fig. 9.20, existe um ponto de fusão congruente para a solução sólida γ, que corresponde ao ponto de tangência para os pares de curvas liquidus e solidus, a 1310°C e 44,9%p Ti. Ademais, a reação peritética é um exemplo de fusão incongruente para uma fase intermediária.

9.11 Diagramas de Fases Cerâmico e Ternário

Não é preciso supor que os diagramas de fases existam somente para sistemas metal-metal; na realidade, diagramas de fases que são muito úteis no projeto e no processamento de sistemas cerâmicos foram determinados experimentalmente para um número muito grande desses materiais. Os diagramas de fases cerâmicos serão discutidos na Seção 13.6.

Também foram determinados diagramas de fases para sistemas metálicos (bem como cerâmicos) que contêm mais de dois componentes; contudo, a representação e a interpretação desses diagramas podem ser excepcionalmente complexas. Por exemplo, para que um diagrama de fases composição-temperatura ternário, ou para três componentes, seja representado na sua totalidade, este precisa ser retratado através de um modelo tridimensional. É possível a representação das características do diagrama ou do modelo em duas dimensões, porém esta é um tanto difícil.

9.12 A Lei das Fases de Gibbs

A construção de diagramas de fases e também alguns dos princípios que governam as condições para os equilíbrios entre fases são ditados pelas leis da termodinâmica. Uma dessas leis é a **lei das fases de Gibbs**, proposta pelo físico do século XIX J. Willard Gibbs. Essa lei representa um critério para o número de fases que irá coexistir dentro de um sistema que se encontra em condições de equilíbrio, e é expressa através da equação, de características simples,

$$P + F = C + N \tag{9.16}$$

onde P representa o número de fases presentes (o conceito de fases foi discutido na Seção 9.3). O parâmetro F é conhecido por *número de graus de liberdade*, ou o número de variáveis externamente controladas (por exemplo, temperatura, pressão, composição) que deve ser especificado de modo a definir por completo o estado do sistema. Ou, expresso de outra maneira, F representa o número dessas variáveis que podem ser modificadas de maneira independente sem alterar o número de fases que podem coexistir em condições de equilíbrio. O parâmetro C na Eq. 9.16 representa o número de componentes no sistema. Os componentes são em geral elementos ou compostos estáveis e, no caso de diagramas de fases, são os materiais nas duas extremidades do eixo horizontal das composições (por exemplo, H_2O e $C_{12}H_{22}O_{11}$, e Cu e Ni, para os diagramas de fases mostrados nas Figs. 9.1 e 9.2*a*, respectivamente). Finalmente, N na Eq. 9.16 representa a quantidade de variáveis do processo que não estão relacionadas com a composição (por exemplo, temperatura e pressão).

Vamos demonstrar a lei das fases pela aplicação desta a um diagrama de fases temperatura-composição para um sistema binário, especificamente o sistema cobre-prata mostrado na Fig. 9.6. Uma vez que a pressão é constante (1 atm), o parâmetro N

vale 1, pois a temperatura é a única variável além da composição. A Eq. 9.16 toma então a forma

$$P + F = C + 1 \tag{9.17}$$

Além disso, o número de componentes presentes, C, é 2 (quais sejam, Cu e Ag), e

$$P + F = 2 + 1 = 3$$

e

$$F = 3 - P$$

Considere o caso de campos monofásicos no diagrama de fases (por exemplo, as regiões α, β e líquida). Uma vez que apenas uma fase está presente, $P = 1$, e

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 1 = 2$$

Isso significa que para descrever completamente as características de qualquer liga que exista no interior de qualquer um desses campos de fases devemos especificar dois parâmetros; são eles a composição e a temperatura, que localizam, respectivamente, as posições horizontal e vertical da liga no diagrama de fases.

Para uma situação na qual duas fases coexistem sob determinadas condições, como acontece, por exemplo, nas regiões das fases $\alpha + L$, $\beta + L$, e $\alpha + \beta$, na Fig. 9.6, a lei das fases estipula que existe apenas um grau de liberdade, uma vez que

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 2 = 1$$

Dessa forma, é necessário especificar ou a temperatura ou a composição de uma das fases para definir por completo o sistema. Por exemplo, suponha que decidamos especificar a temperatura para a região das fases $\alpha + L$, digamos, T_1 na Fig. 9.21. As composições das fases α e líquida (C_α e C_L) são então ditadas pelas extremidades da linha de amarração construída em T_1 através do campo $\alpha + L$. Deve ser observado que apenas a natureza das fases é importante neste tratamento, e não as quantidades relativas das fases. Isso quer dizer que a composição global da liga pode estar localizada sobre qualquer ponto ao longo da linha de amarração construída à temperatura T_1, e ainda assim ela irá fornecer as composições C_α e C_L para as respectivas fases α e líquida.

A segunda alternativa consiste em se estipular a composição de uma das fases para essa situação bifásica, o que, por sua vez, fixa completamente o estado do sistema. Por exemplo, se especificamos C_α como sendo a composição da fase α que se encontra em equilíbrio com o líquido (Fig. 9.21), então tanto a temperatura da liga (T_1) como a composição da fase líquida (C_L) ficam estabelecidas, novamente pela linha de amarração que foi traçada através do campo das fases $\alpha + L$ e que passa por essa composição C_α.

Para sistemas binários, quando três fases estão presentes, não existem graus de liberdade, uma vez que

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 3 = 0$$

Isso significa que as composições de todas as três fases, bem como a temperatura da liga, estão estabelecidas. Essa condição

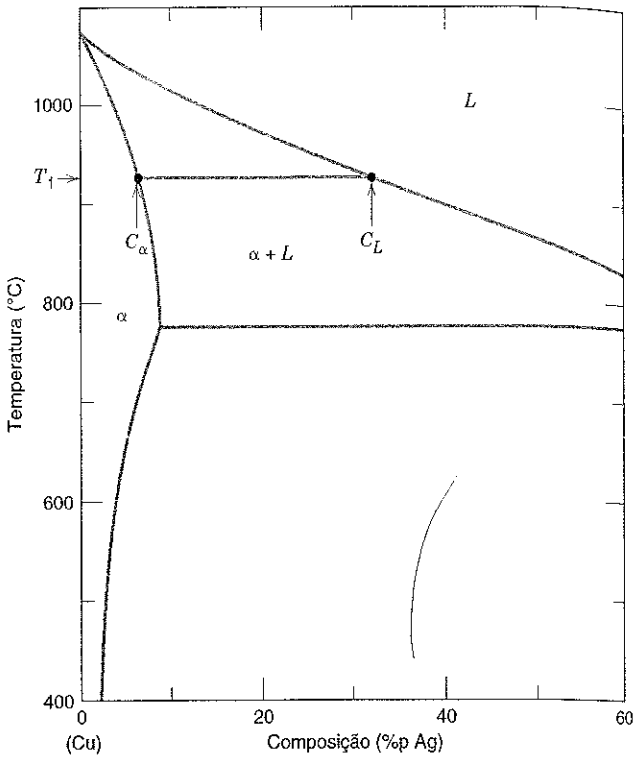


Fig. 9.21 Ampliação da seção rica em cobre de um diagrama de fases para o sistema Cu-Ag, onde está demonstrada a lei das fases de Gibbs para a coexistência de duas fases (isto é, α e L). Uma vez que a composição de qualquer uma das fases (isto é, C_α ou C_L) ou a temperatura (isto é, T_1) seja especificada, ficam estabelecidos automaticamente os valores para os dois parâmetros restantes, mediante a construção da linha de amarração apropriada.

é atendida para um sistema eutético pela isoterma eutética; para o sistema Cu-Ag (Fig. 9.6), esta é a linha horizontal que se estende entre os pontos B e G. Nessa temperatura, 779°C, os pontos onde cada um dos campos das fases α, L e β tocam a curva isoterma correspondem às respectivas composições das fases, isto é, a composição da fase α está fixada em 8,0%p Ag, a da fase líquida em 71,9%p Ag, e a da fase β em 91,2%p Ag. Dessa forma, o equilíbrio trifásico não será representado por um campo de fases, mas sim por uma única linha isoterma horizontal. Além disso, todas as três fases estarão em equilíbrio para qualquer composição de liga que esteja localizada ao longo da extensão da isoterma eutética (por exemplo, para o sistema Cu-Ag, a uma temperatura de 779°C e para composições entre 8,0 e 91,2%p Ag).

Um dos usos para a lei das fases de Gibbs está na análise de condições onde não existe equilíbrio. Por exemplo, uma microestrutura para uma liga binária que se desenvolveu ao longo de uma faixa de temperaturas e que consiste em três fases é uma microestrutura que se encontra fora de condições de equilíbrio; sob essas circunstâncias, as três fases existirão somente a uma única temperatura.

O SISTEMA FERRO-CARBONO

De todos os sistemas de ligas binárias, o que é possivelmente o mais importante é aquele formado pelo ferro e o carbono. Tanto os aços como os ferros fundidos, que são os principais materiais estruturais em toda e qualquer cultura tecnologicamente avan-

çada, são essencialmente ligas ferro-carbono. Essa seção está dedicada a um estudo do diagrama de fases para este sistema e ao desenvolvimento de várias das possíveis microestruturas. As relações entre o tratamento térmico, a microestrutura e as propriedades mecânicas serão exploradas nos Caps. 10 e 11.

9.13 O Diagrama de Fases Ferro-Carbeto de Ferro (Fe-Fe_3C)

Uma parte do diagrama de fases ferro-carbono está apresentada na Fig. 9.22. O ferro puro, ao ser aquecido, experimenta duas alterações na sua estrutura cristalina antes de se fundir. À temperatura ambiente, a forma estável, conhecida por **ferrita**, ou ferro α, possui uma estrutura cristalina CCC. A ferrita experimenta uma transformação polimórfica para **austenita**, com estrutura cristalina CFC, ou ferro γ, à temperatura de 912°C (1674°C). Essa austenita persiste até 1394°C (2541°F), temperatura em que a austenita CFC reverte novamente para uma fase com estrutura CCC, conhecida por ferrita δ, a qual finalmente se funde a uma temperatura de 1538°C (2800°F). Todas essas alterações estão aparentes ao longo do eixo vertical, à esquerda, no diagrama de fases.

O eixo das composições na Fig. 9.22 se estende somente até 6,70%p C; nessa concentração, se forma o composto intermediário carbeto de ferro, ou **cementita** (Fe_3C), representado por uma linha vertical no diagrama de fases. Desse modo, o sistema ferro-carbono pode ser dividido em duas partes: uma porção rica em ferro, como na Fig. 9.22; e a outra (não mostrada) para composições localizadas entre 6,70 e 100%p C (grafite puro). Na prática, todos os aços e ferros fundidos possuem teores de carbono inferiores a 6,70%p C; portanto, consideramos somente o sistema ferro-carbeto de ferro. A Fig. 9.22 poderia ser identificada de uma maneira mais apropriada por diagrama de fases Fe-Fe_3C, uma vez que o Fe_3C é agora considerado um componente. A convenção e a conveniência, no entanto, ditam que a composição ainda seja expressa em termos de "%p C" e não por "%p Fe_3C"; 6,70%p C corresponde a 100%p Fe_3C.

O carbono é uma impureza intersticial no ferro e forma uma solução sólida tanto com a ferrita α como com a ferrita δ, e também com a austenita, como está indicado pelos campos monofásicos α, δ e γ na Fig. 9.22. Na ferrita α, com estrutura CCC, somente pequenas concentrações de carbono são solúveis; a solubilidade máxima é de 0,022%p a 727°C (1341°F). A solubilidade limitada pode ser explicada pela forma e pelo tamanho das posições intersticiais nas estruturas CCC, que tornam difícil acomodar os átomos de carbono. Embora ele esteja presente em concentrações relativamente baixas, o carbono influencia de maneira significativa as propriedades mecânicas da ferrita. Essa fase ferro-carbono, em particular, é relativamente macia, pode ser tornada magnética a temperaturas abaixo de 768°C (1414°F) e possui uma densidade de 7,88 g/cm³. A Fig. 9.23*a* é uma fotomicrografia da ferrita α.

A austenita, ou fase γ do ferro, quando ligada somente com carbono, não é estável a uma temperatura inferior a 727°C (1341°F), como está indicado na Fig. 9.22. A solubilidade máxima do carbono na austenita, 2,14%p, ocorre a 1147°C (2097°F). Essa solubilidade é aproximadamente 100 vezes maior do que o valor máximo para a ferrita com estrutura CCC, uma vez que as posições intersticiais na estrutura cristalina CFC são maiores (ver os resultados do Problema 4.5) e, portanto, as deformações impostas sobre os átomos de ferro que se encontram em volta do

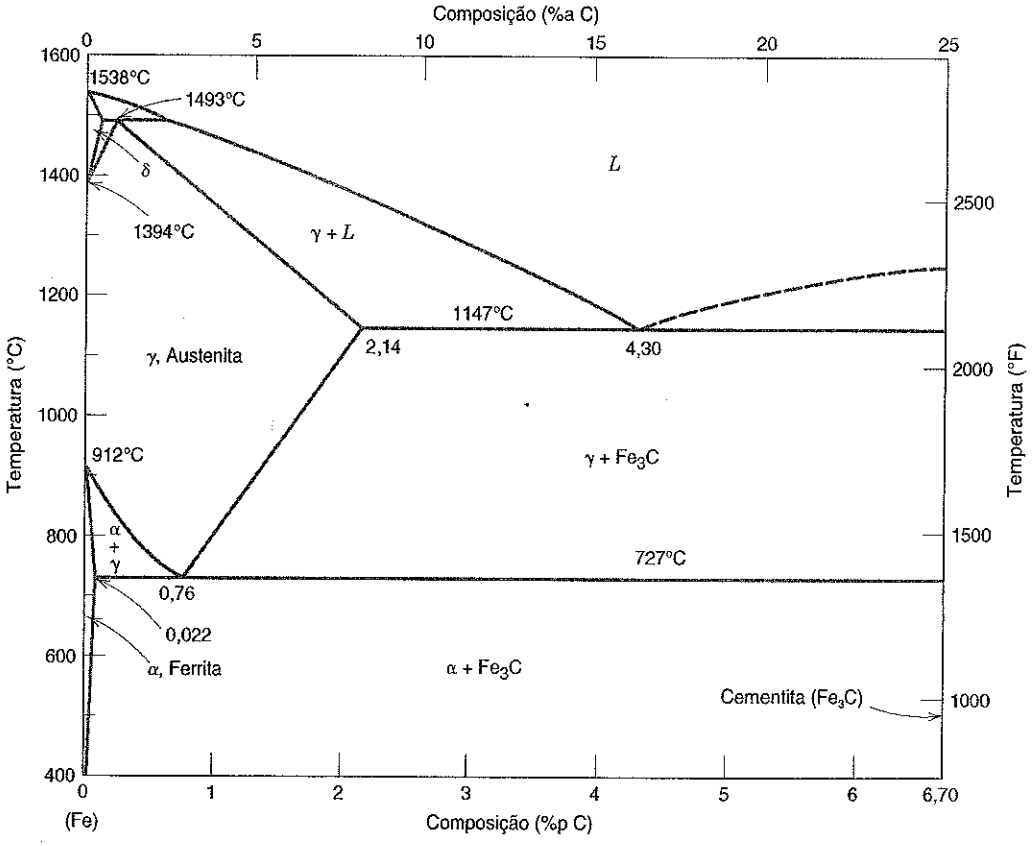
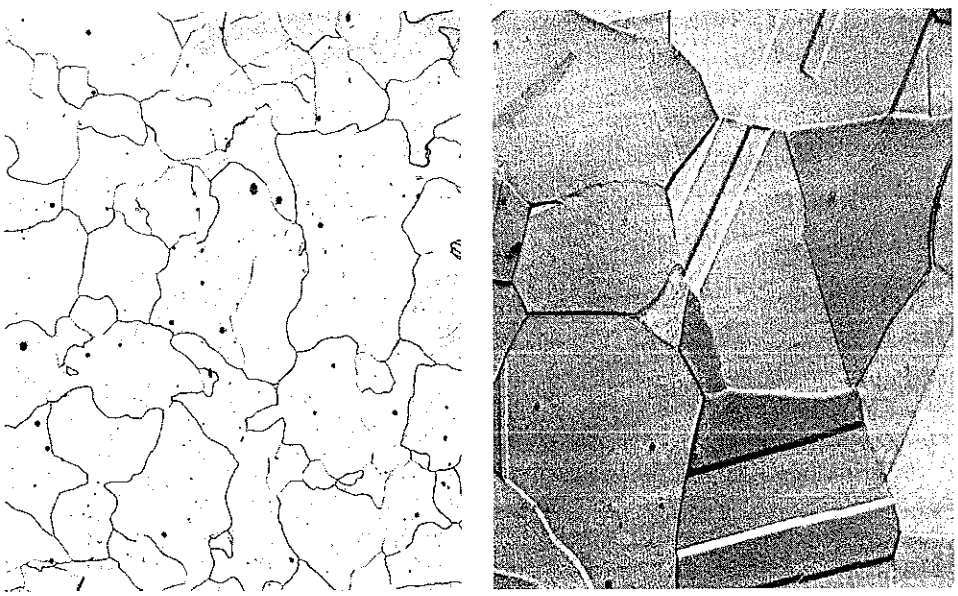


Fig. 9.22 O diagrama de fases para o sistema ferro-carbeto de ferro. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 1, T. B. Massalski, Editor-chefe, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)



(a) (b)

Fig. 9.23 Fotomicrografias da (*a*) ferrita α (ampliação de 90×) e da (*b*) austenita (ampliação de 325×). (Copyright de 1971 pela United States Steel Corporation.)

átomo de carbono são muito menores. Como as discussões que se seguem demonstram, as transformações de fases envolvendo a austenita são muito importantes no tratamento térmico de aços. A propósito, deve ser mencionado que a austenita é não-magnética. A Fig. 9.23*b* mostra uma fotomicrografia dessa fase austenita.

A ferrita δ é virtualmente a mesma que a ferrita α, exceto pela faixa de temperaturas em que cada uma existe. Uma vez que a ferrita δ é estável somente a temperaturas relativamente elevadas, ela não é de qualquer importância tecnológica, e assim não mais será discutida.

A cementita (Fe_3C) se forma quando o limite de solubilidade para o carbono na ferrita α é excedido a temperaturas abaixo de 727°C (1341°F) (para composições dentro da região das fases $\alpha + Fe_3C$). Como indicado na Fig. 9.22, o Fe_3C também coexistirá com a fase γ entre as temperaturas de 727 e 1147°C (1341 e 2097°F). Mecanicamente, a cementita é muito dura e frágil; a resistência de alguns aços é aumentada substancialmente pela sua presença.

Rigorosamente falando, a cementita é um material apenas metaestável; isto é, à temperatura ambiente, ela permanecerá indefinidamente como um composto. Porém, se aquecida até entre 650 e 700°C (1200 e 1300°F) por vários anos, ela irá gradualmente mudar ou se transformar em ferro α e carbono, na forma de grafite, os quais irão conservar-se após um subseqüente resfriamento até a temperatura ambiente. Dessa forma, o diagrama de fases que está mostrado na Fig. 9.22 não representa um verdadeiro diagrama de equilíbrio, pois a cementita não é um composto em condições de equilíbrio. Contudo, uma vez que a taxa de decomposição da cementita é extremamente lenta, virtualmente todo o carbono no aço estará na forma de Fe_3C, e não de grafite, e o diagrama de fases para o sistema ferro-carbeto de ferro será válido para todos os fins práticos. Como será visto na Seção 12.6, a adição de silício a ferros fundidos acelera enormemente essa reação de decomposição da cementita para formar grafite.

As regiões bifásicas estão identificadas na Fig. 9.22. Pode ser observado que existe um eutético para o sistema ferro-carbeto de ferro, localizado a 4,30%p C e 1147°C (2097°F); para essa reação eutética,

$$L \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \gamma + Fe_3C \qquad (9.18)$$

o líquido se solidifica para formar as fases austenita e cementita. Obviamente, o resfriamento subseqüente até a temperatura ambiente promoverá mudanças de fases adicionais.

Pode ser observado que existe um ponto invariante eutetóide para uma composição de 0,76%p C e a uma temperatura de 727°C (1341°F). Essa reação eutetóide pode ser representada pela expressão

$$\gamma(0{,}76\%\text{p C}) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(0{,}022\%\text{p C}) + Fe_3C\,(6{,}7\%\text{p C}) \qquad (9.19)$$

ou, mediante resfriamento, a fase γ, sólida, se transforma em ferro α e em cementita. (As transformações de fases eutetóides foram abordadas na Seção 9.9.) As mudanças de fases eutetóides descritas pela Eq. 9.19 são muito importantes, sendo fundamentais durante o tratamento térmico de aços, como será explicado em discussões subseqüentes.

As ligas ferrosas são aquelas nas quais o ferro é o componente principal, porém o carbono, assim como outros elementos de formação de liga, poderão estar presentes. No esquema de classificação das ligas ferrosas com base no teor de carbono, existem três tipos de ligas: ferro, aço e ferro fundido. O ferro comercialmente puro contém menos do que 0,008%p C e, a partir do diagrama de fases, é composto à temperatura ambiente quase que exclusivamente pela fase ferrita. As ligas ferro-carbono que contém entre 0,008 e 2,14%p C são classificadas como aços. Na

maioria dos aços, a microestrutura consiste tanto de fase α como de fase Fe_3C. Com o resfriamento à temperatura ambiente, uma liga dentro dessa faixa de composições deve passar através de pelo menos uma porção do campo da fase γ; subseqüentemente, são produzidas microestruturas distintas, como será discutido mais adiante. Embora uma liga de aço possa conter até 2,14%p C, na prática, as concentrações de carbono raramente excedem 1,0%p. As propriedades e as diversas classificações dos aços serão tratadas na Seção 12.5. Os ferros fundidos são classificados como ligas ferrosas que contêm entre 2,14 e 6,70%p C. Entretanto, os ferros fundidos comerciais contêm normalmente menos que 4,5%p C. Essas ligas serão discutidas mais adiante, na Seção 12.6.

9.14 Desenvolvimento das Microestruturas em Ligas Ferro-Carbono

Muitas das várias microestruturas que podem ser produzidas em ligas de aço e também as suas relações com o diagrama de fases ferro-carbeto de ferro serão agora discutidas, e será mostrado que a microestrutura que se desenvolve depende tanto do teor de carbono como do tratamento térmico. A discussão ficará restrita ao resfriamento muito lento de ligas de aço, para as quais o equilíbrio é mantido continuamente. Uma exploração mais detalhada da influência do tratamento térmico sobre a microestrutura e, por fim, sobre as propriedades mecânicas dos aços está contida no Cap. 10.

As mudanças de fases que ocorrem mediante a passagem da região γ para o campo das fases $\alpha + Fe_3C$ (Fig. 9.22) são relativamente complexas e semelhantes àquelas descritas para os sistemas eutéticos na Seção 9.7. Considere, por exemplo, uma liga de composição eutetóide (0,76%p C) à medida que ela é resfriada de uma temperatura dentro da região da fase γ, digamos, a 800°C, isto é, começando no ponto *a* na Fig. 9.24 e se movendo para baixo ao longo da linha vertical *xx'*. Inicialmente, a liga é totalmente composta pela fase austenita, tendo uma composição de 0,76%p C e a microestrutura correspondente, esta última também indicada na Fig. 9.24. À medida que a liga é resfriada, não ocorrerão alterações até que a temperatura eutetóide (727°C) seja atingida. Ao cruzar essa temperatura e até o ponto *b*, a austenita se transforma de acordo com a Eq. 9.19.

A microestrutura para esse aço eutetóide que é lentamente resfriado através da temperatura eutetóide consiste em camadas alternadas ou lamelas compostas pelas duas fases (α e Fe_3C), que se formam simultaneamente durante a transformação. Nesse caso, a espessura relativa da camada é de aproximadamente 8 para 1. Essa microestrutura, que está representada esquematicamente na Fig. 9.24, ponto *b*, é conhecida por **perlita**, pois, quando vista ao microscópio sob pequenas ampliações, ela possui uma aparência que lembra a madrepérola. A Fig. 9.25 mostra uma fotomicrografia de um aço eutetóide exibindo a perlita. A perlita existe como grãos, freqüentemente chamados de "colônias"; dentro de cada colônia, as camadas estão orientadas essencialmente na mesma direção, a qual varia de uma colônia para outra. As camadas claras mais grossas representam a fase ferrita, enquanto a fase cementita aparece como lamelas finas, a maioria apresentando cor escura. Muitas camadas de cementita são tão finas que os contornos adjacentes entre fases não conseguem ser distinguidos; essas camadas aparecem escuras nessa ampliação. Mecanicamente, a perlita apresenta propriedades intermediárias entre a macia e dútil ferrita e a dura e frágil cementita.

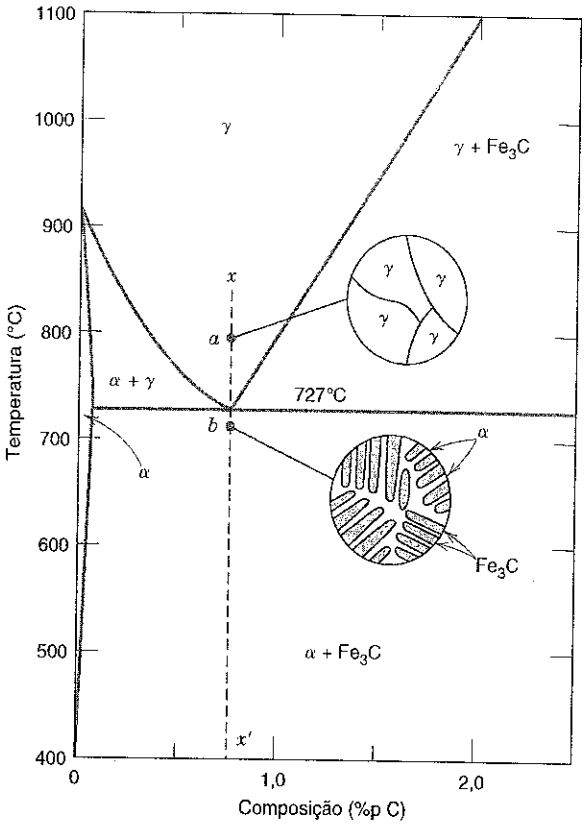


Fig. 9.24 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono de composição eutetóide (0,76%p C) acima e abaixo da temperatura eutetóide.

As camadas alternadas α e Fe_3C na perlita se formam como tal pela mesma razão que se forma a estrutura eutetóide (Figs. 9.11 e 9.12), porque a composição da fase que lhe deu origem [nesse caso a austenita (0,76%p C)] é diferente de ambas as fases geradas como produto [ferrita (0,022%p C) e cementita (6,7%p C)], e porque a transformação de fases exige que exista uma redistribuição do carbono por difusão. A Fig. 9.26 ilustra

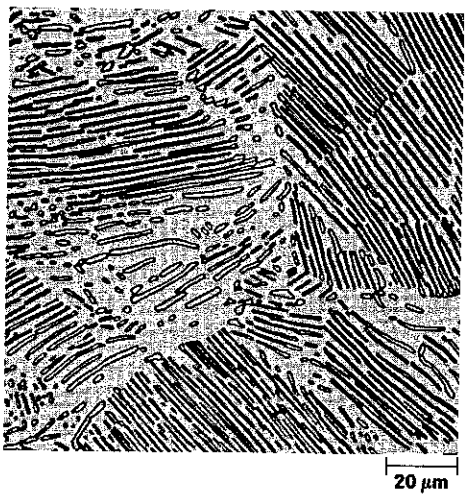


Fig. 9.25 Fotomicrografia de um aço eutetóide mostrando a microestrutura perlita, que consiste em camadas alternadas de ferrita α (a fase clara) e Fe_3C (camadas finas as quais a maioria aparece escura). Ampliação de 500×. (Reproduzido com permissão do *Metals Handbook*, Vol. 9, 9th edition, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

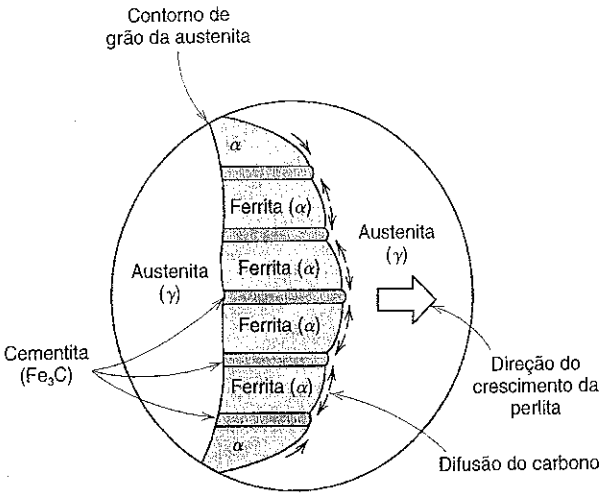


Fig. 9.26 Representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita; a direção da difusão do carbono está indicada pelas setas.

esquematicamente as alterações microestruturais que acompanham essa reação eutetóide; aqui as direções da difusão do carbono estão indicadas pelas setas. Os átomos de carbono se difundem para longe das regiões da ferrita, com 0,022%p, e em direção às camadas de cementita, com 6,7%p C, à medida que a perlita se estende do contorno do grão para o interior do grão de austenita não reagido. Então, a perlita se forma em camadas porque com a formação dessa estrutura os átomos de carbono precisam se difundir apenas ao longo de distâncias mínimas.

Além do mais, o resfriamento subseqüente da perlita a partir do ponto *b* na Fig. 9.24 produzirá alterações microestruturais relativamente insignificantes.

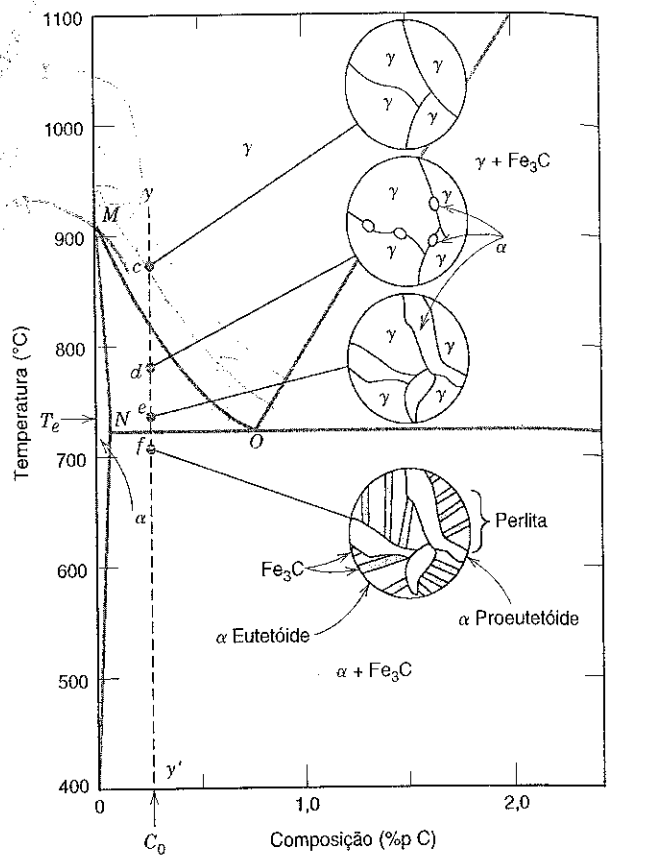


Fig. 9.27 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono com composição hipoeutetóide C_0 (contendo menos do que 0,76%p C) à medida que ela é resfriada desde dentro da região da fase austenita até abaixo da temperatura eutetóide.

LIGAS HIPOEUTETÓIDES

As microestruturas para as ligas ferro-carbeto de ferro que possuem composições diferentes da composição eutetóide serão agora exploradas; essas são análogas ao quarto caso descrito na Seção 9.7 e ilustrado na Fig. 9.14 para o sistema eutético. Considere uma composição C_0 à esquerda do eutetóide, entre 0,022 e 0,76%p C; essa é conhecida como uma **liga hipoeutetóide** (menos do que o eutetóide). O resfriamento de uma liga com essa composição é representado pelo movimento vertical, para baixo, ao longo da linha *yy'* na Fig. 9.27. A aproximadamente 875°C, ponto *c*, a microestrutura consistirá inteiramente em grãos da fase γ, como mostrado esquematicamente na figura. Ao resfriar até o ponto *d*, a uma temperatura de aproximadamente 775°C, e que se encontra dentro da região das fases $\alpha + \gamma$, essas duas fases coexistirão como está mostrado na microestrutura esquemática. A maioria das pequenas partículas α se formará ao longo dos contornos originais dos grãos γ. As composições tanto da fase α como da fase γ podem ser determinadas utilizando a linha de amarração apropriada; essas composições correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0,020 e 0,40%p C.

Enquanto se resfria uma liga através da região das fases $\alpha + \gamma$, a composição da fase ferrita se altera com a temperatura ao longo do contorno entre as fases $\alpha - (\alpha + \gamma)$, curva *MN*, tornando-se ligeiramente mais rica em carbono. Por outro lado, a alteração na composição da austenita é mais dramática, prosseguindo ao longo da fronteira $(\alpha + \gamma) - \gamma$, curva *MO*, à medida que a temperatura é reduzida.

O resfriamento do ponto *d* até o ponto *e*, imediatamente acima do eutetóide, porém ainda na região $\alpha + \gamma$, produzirá uma proporção maior da fase α, bem como uma microestrutura semelhante àquela também mostrada: as partículas α crescerão em tamanho. Nesse ponto, as composições das fases α e γ são determinadas pela construção de uma linha de amarração na temperatura T_e; a fase α conterá 0,022%p C, enquanto a fase γ terá a composição do eutetóide, ou seja, 0,76%p C.

À medida que a temperatura é abaixada para imediatamente abaixo do eutetóide, até o ponto *f*, toda a fase γ que estava presente à temperatura T_e (e que possuía a composição do eutetóide) se transformará em perlita, de acordo com a reação representada pela Eq. 9.19. Virtualmente não existirá qualquer alteração na fase α que existia no ponto *e* ao se cruzar a temperatura eutetóide — ela estará normalmente presente como uma fase matriz contínua ao redor das colônias de perlita isoladas. A microestrutura no ponto *f* aparecerá como mostrado no detalhe esquemático correspondente na Fig. 9.27. Assim, a fase ferrita estará presente na perlita e também como a fase que se formou enquanto se resfriava ao longo da região das fases $\alpha + \gamma$. A ferrita que está presente na perlita é chamada de ferrita eutetóide, enquanto a outra, aquela que se formou a temperaturas acima de T_e, é conhecida por **ferrita proeutetóide** (significando pré-, ou antes, do eutetóide), conforme identificado na Fig. 9.27. A Fig. 9.28 mostra uma fotomicrografia de um aço com 0,38%p C; as regiões brancas, com maiores dimensões, correspondem à ferrita proeutetóide. Para a perlita, o espaçamento entre as camadas α e Fe_3C varia de grão para grão; uma parte da perlita aparece escura, pois as muitas camadas com pequeno espaçamento não estão resolvidas e definidas na ampliação desta fotomicrografia. Na página inicial deste capítulo é mostrada uma micrografia eletrônica

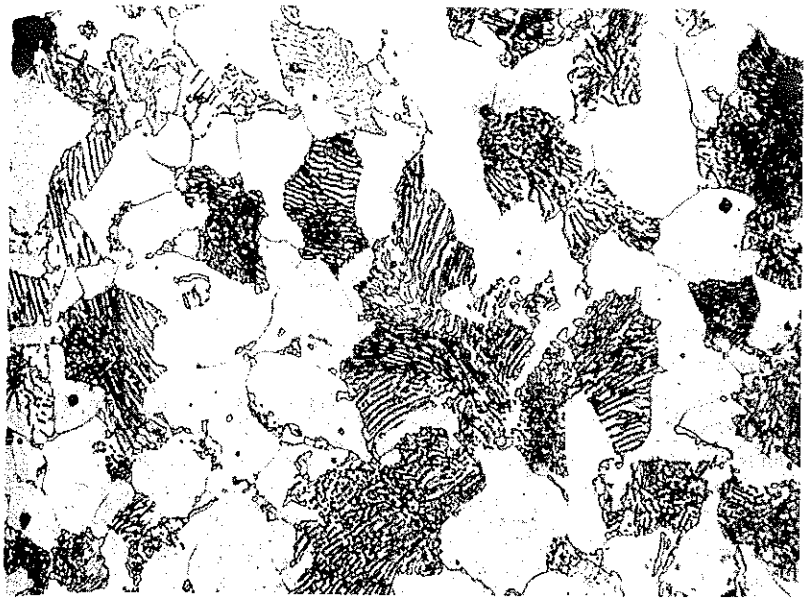


Fig. 9.28 Fotomicrografia de um aço com 0,38%p C que possui uma microestrutura composta por perlita e ferrita proeutetóide. Ampliação de 635×. (Esta fotomicrografia é uma cortesia da Republic Steel Corporation.)

de varredura de um aço hipoeutetóide (0,44%p C), na qual tanto a perlita como a ferrita proeutetóide também podem ser vistas, porém sob ampliação maior. Também deve ser observado que dois microconstituintes — a ferrita proeutetóide e a perlita — estão presentes nessas micrografias e aparecerão em todas as ligas ferro-carbono hipoeutetóides que são resfriadas lentamente até uma temperatura abaixo da eutetóide.

As quantidades relativas de α proeutetóide e perlita podem ser determinadas de maneira semelhante àquela que foi descrita na Seção 9.7 para os microconstituintes primário e eutético. Usamos a regra da alavanca em conjunto com uma linha de amarração que se estende da fronteira entre fases $\alpha - (\alpha + Fe_3C)$ (0,022%p C) até a composição eutetóide (0,76%p C), uma vez que a perlita é o produto da transformação da austenita que possui essa composição. Por exemplo, vamos considerar uma liga com composição C_0' na Fig. 9.29. Dessa forma, a fração de perlita, W_p, pode ser determinada de acordo com a relação

$$W_p = \frac{T}{T+U}$$

$$= \frac{C_0' - 0{,}022}{0{,}76 - 0{,}022} = \frac{C_0' - 0{,}022}{0{,}74} \tag{9.20}$$

Além disso, a fração de α proeutetóide α, $W_{\alpha'}$, é calculada como a seguir:

$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T+U}$$

$$= \frac{0{,}76 - C_0'}{0{,}76 - 0{,}022} = \frac{0{,}76 - C_0'}{0{,}74} \tag{9.21}$$

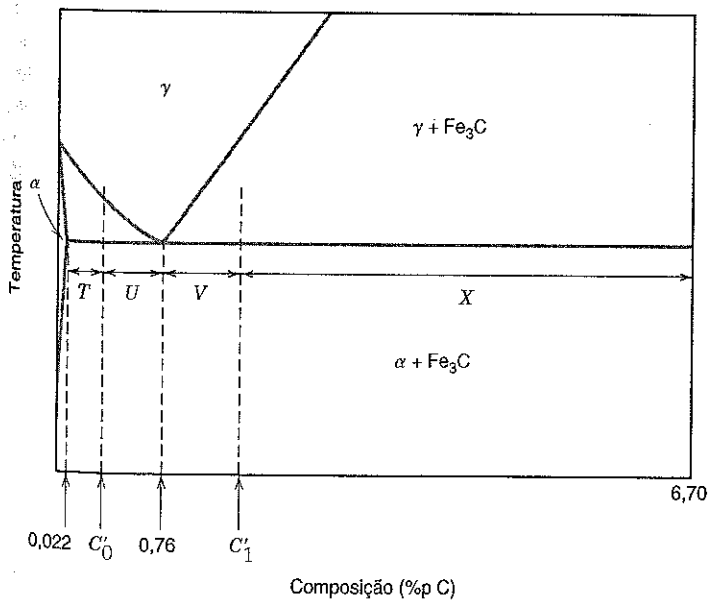


Fig. 9.29 Uma região do diagrama de fases para o sistema Fe-Fe_3C usada em cálculos para as quantidades relativas dos microconstituintes proeutetóide e perlita para composições hipoeutetóide (C_0') e hipereutetóide (C_1').

Obviamente, as frações tanto de α total (eutetóide e proeutetóide) como de cementita são determinadas utilizando-se a regra da alavanca, juntamente com uma linha de amarração que se estende através da totalidade da região que compreende as fases α + Fe_3C, desde 0,022 até 6,7%p C.

LIGAS HIPEREUTETÓIDES

Resultam transformações e microestruturas análogas para as **ligas hipereutetóides**, aquelas que contêm entre 0,76 e 2,14%p C, que são resfriadas a partir de temperaturas dentro do campo da fase γ. Considere uma liga com composição C_1, mostrada na Fig. 9.30, a qual, mediante resfriamento, se move verticalmente para baixo ao longo da linha zz'. No ponto g, somente a fase γ estará presente com uma composição de C_1; a microestrutura aparecerá conforme está mostrado, apresentando apenas os grãos da fase γ. Com o resfriamento para dentro do campo das fases γ + Fe_3C, isto é, até o ponto h, a fase cementita começará a se formar ao longo dos contornos dos grãos iniciais da fase γ, de maneira semelhante ao que ocorre para a fase α na Fig. 9.27, ponto d. Essa cementita é chamada **cementita proeutetóide**, aquela que

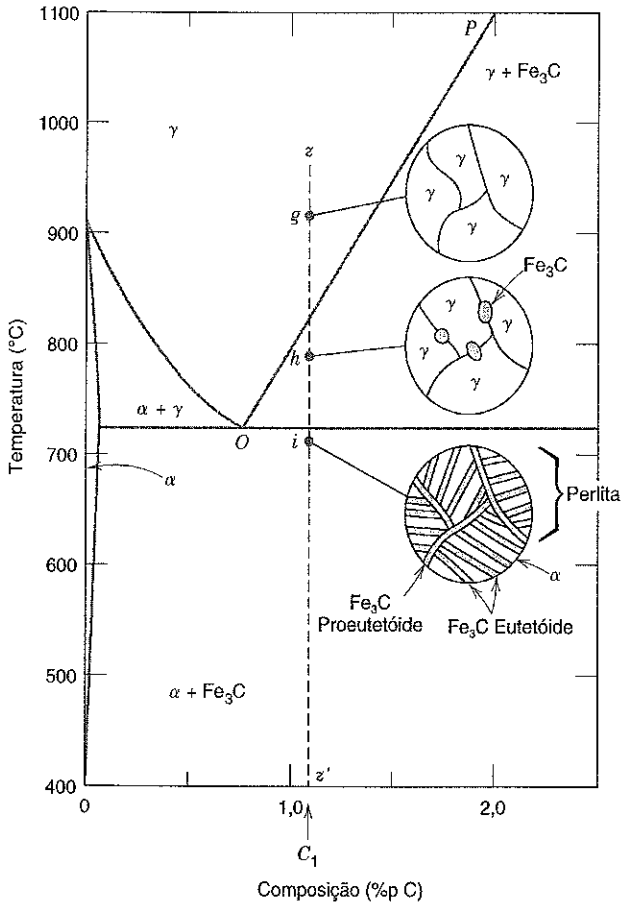


Fig. 9.30 Representações esquemáticas das microestruturas para uma liga ferro-carbono com composição hipereutetóide C_1 (contendo entre 0,76 e 2,14%p C), à medida que ela é resfriada desde dentro da região da fase austenita até abaixo da temperatura eutetóide.

Fig. 9.31 Fotomicrografia de um aço com 1,4%p C que possui uma microestrutura composta por uma rede de cementita proeutetóide, branca, que envolve as colônias de perlita. Ampliação de 1000×. (Copyright de 1971 pela United States Steel Corporation.)

se forma antes da reação eutetóide. Obviamente, a composição da cementita permanece constante (6,70%p C) à medida que a temperatura é alterada. Contudo, a composição da fase austenita se moverá ao longo da curva PO em direção à eutetóide. À medida que a temperatura é reduzida através da eutetóide até o ponto i, toda a austenita restante com composição eutetóide será convertida em perlita; assim, a microestrutura resultante consistirá em perlita e cementita proeutetóide como microconstituintes (Fig. 9.30). Na fotomicrografia de um aço com 1,4%p C (Fig. 9.31), observe que a cementita proeutetóide aparece clara. Uma vez que ela tem uma aparência muito semelhante à da ferrita proeutetóide (Fig. 9.28), existe alguma dificuldade em se distinguir entre os aços hipoeutetóide e hipereutetóide simplesmente com base na microestrutura.

As quantidades relativas dos dois microconstituintes — perlita e Fe_3C proeutetóide — podem ser calculadas para ligas de aços hipereutetóides de maneira análoga à que foi empregada para os materiais hipoeutetóides; a linha de amarração apropriada se estende entre 0,76 e 6,70%p C. Dessa forma, para uma liga que possui uma composição C_1' na Fig. 9.29, as frações de perlita, W_p, e de cementita proeutetóide, $W_{Fe3C'}$, são determinadas a partir das seguintes expressões para a regra da alavanca:

$$W_p = \frac{X}{V+X} = \frac{6{,}70 - C_1'}{6{,}70 - 0{,}76} = \frac{6{,}70 - C_1'}{5{,}94} \tag{9.22}$$

e

$$W_{Fe_3C'} = \frac{V}{V+X} = \frac{C_1' - 0{,}76}{6{,}70 - 0{,}76} = \frac{C_1' - 0{,}76}{5{,}94} \tag{9.23}$$

PROBLEMA-EXEMPLO 9.4

Para uma liga composta por 99,65%p Fe-0,35%p C, a uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide, determine o seguinte:

(a) As frações das fases ferrita total e cementita.
(b) As frações de ferrita proeutetóide e perlita.
(c) A fração de ferrita eutetóide.

SOLUÇÃO

(a) Essa parte do problema é resolvida pela aplicação das expressões para a regra da alavanca empregando uma linha de amarração que se estende ao longo da totalidade do campo das fases $\alpha + Fe_3C$. Assim, C_0' vale 0,35%p C, e

$$W_\alpha = \frac{6,70 - 0,35}{6,70 - 0,022} = 0,95$$

e

$$W_{Fe_3C} = \frac{0,35 - 0,022}{6,70 - 0,022} = 0,05$$

(b) As frações de ferrita proeutetóide e perlita são determinadas com o uso da regra da alavanca, juntamente com uma linha de amarração que se estende somente até a composição eutetóide (isto é, Eqs. 9.20 e 9.21). Ou,

$$W_p = \frac{0,35 - 0,022}{0,76 - 0,022} = 0,44$$

e

$$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - 0,35}{0,76 - 0,022} = 0,56$$

(c) Toda a ferrita está ou como proeutetóide ou como eutetóide (na perlita). Portanto, a soma dessas duas frações de ferrita será igual à fração total de ferrita, ou seja,

$$W_{\alpha'} + W_{\alpha e} = W_\alpha$$

onde $W_{\alpha e}$ representa a fração da totalidade da liga que é composta por ferrita eutetóide. Os valores para W_α e $W_{\alpha'}$ foram determinados nas partes (a) e (b) como sendo 0,95 e 0,56, respectivamente. Portanto,

$$W_{\alpha e} = W_\alpha - W_{\alpha'} = 0,95 - 0,56 = 0,39$$

RESFRIAMENTO FORA DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Nessa discussão sobre o desenvolvimento microestrutural de ligas ferro-carbono supôs-se que, durante o resfriamento, condições de equilíbrio metaestável[1] eram continuamente mantidas; isto é, era dado tempo suficiente em cada nova temperatura para qualquer ajuste necessário nas composições e nas quantidades relativas das fases, conforme previsto a partir do diagrama de fases para o sistema Fe-Fe_3C. Na maioria das situações, essas taxas de resfriamento são impraticavelmente lentas e realmente desnecessárias; de fato, em muitas ocasiões são desejáveis condições fora do equilíbrio. Dois efeitos de importância prática fora das condições de equilíbrio são (1) a ocorrência de mudanças ou transformações de fases em temperaturas que não aquelas previstas pelas curvas os contornos entre fases no diagrama de fases e (2) a existência à temperatura ambiente de fases fora do equilíbrio que não aparecem no diagrama de fases. Esses dois efeitos serão discutidos no próximo capítulo.

9.15 A INFLUÊNCIA DE OUTROS ELEMENTOS DE LIGA

As adições de outros elementos de liga (Cr, Ni, Ti etc.) trazem alterações um tanto dramáticas no diagrama de fases binário para

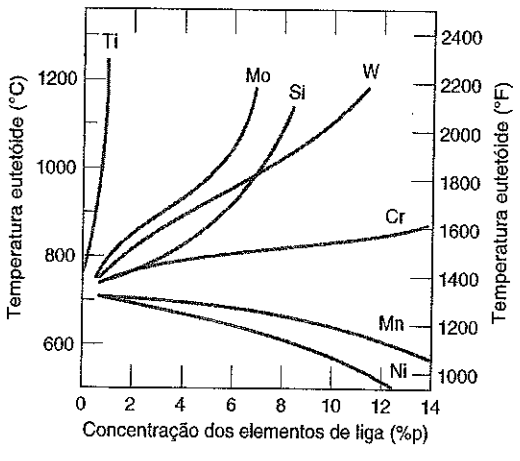


Fig. 9.32 A dependência da temperatura eutetóide em função da concentração da liga para vários elementos de liga no aço. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 127.)

[1] O termo "equilíbrio metaestável" é usado nessa discussão uma vez que o Fe_3C é apenas um composto metaestável.

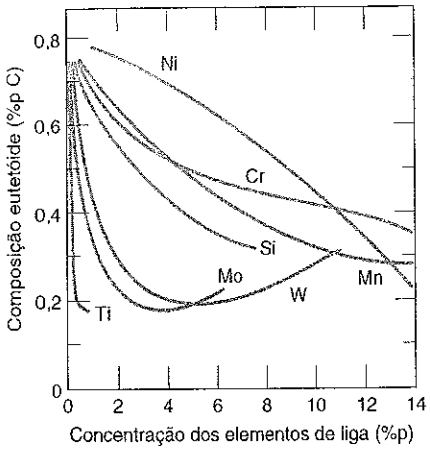


Fig. 9.33 A dependência da composição eutetóide (%p C) em função da concentração da liga para vários elementos de liga no aço. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 127.)

o sistema ferro-carbeto de ferro, mostrado na Fig. 9.22. A extensão dessas alterações nas posições dos contornos entre as fases e dos formatos dos campos das fases depende do elemento de liga específico e da sua concentração. Uma das importantes alterações é o deslocamento da posição eutetóide em relação à temperatura e à concentração de carbono. Esses efeitos estão ilustrados nas Figs. 9.32 e 9.33, que plotam a temperatura eutetóide e a composição eutetóide (em %p C) como uma função da concentração para vários outros elementos de liga. Dessa forma, outras adições de liga não alteram somente a temperatura da reação eutetóide, mas também as frações relativas das fases perlita e proeutetóide que se formam. Contudo, os aços são normalmente ligados por outras razões — geralmente para melhorar a sua resistência à corrosão ou para torná-los acessíveis a um tratamento térmico (ver o Cap. 11).

RESUMO

Os diagramas de equilíbrio de fases são uma maneira conveniente e concisa de representar as relações mais estáveis entre as fases em sistemas de ligas. Essa discussão levou em consideração diagramas de fases binários para os quais a temperatura e a composição são as variáveis. As áreas, ou regiões das fases, são definidas nesses gráficos da temperatura em função da composição, dentro das quais existe uma ou duas fases. Para uma liga com uma dada composição e a uma temperatura conhecida, podem ser determinadas as fases que estão presentes, as suas composições e as quantidades relativas, em condições de equilíbrio. Dentro de regiões bifásicas, as linhas de amarração e a regra da alavanca devem ser usadas para os cálculos da composição das fases e das frações mássicas, respectivamente.

Vários tipos diferentes de diagramas de fases foram discutidos para os sistemas metálicos. Os diagramas isomorfos são aqueles para os quais existe uma solubilidade completa na fase sólida; o sistema cobre-níquel apresenta esse comportamento. Também discutido para ligas pertencentes a sistemas isomorfos foram o desenvolvimento das microestruturas durante casos de resfriamento, tanto em condições de equilíbrio como fora das condições de equilíbrio, e também a dependência das características mecânicas em relação à composição.

Em uma reação eutética, como a encontrada em alguns sistemas de ligas, uma fase líquida se transforma isotermicamente em duas fases sólidas diferentes ao ser submetida a resfriamento. Tal reação é observada nos diagramas de fases para os sistemas cobre-prata e chumbo-estanho. A solubilidade sólida completa para todas as composições não existe; em vez disso, as soluções sólidas são terminais, isto é, existe apenas uma solubilidade limitada de cada componente no outro. Foram discutidos quatro tipos diferentes de microestruturas que podem se desenvolver durante o resfriamento em condições de equilíbrio para ligas pertencentes aos sistemas eutéticos.

Outros diagramas de equilíbrio de fases são mais complexos, possuindo compostos e/ou fases intermediárias, possivelmente mais do que um único eutético, e outras reações, incluindo transformações de fases eutetóides, peritéticas e congruentes. Tais fenômenos são encontrados nos sistemas cobre-zinco e magnésio-chumbo.

A lei das fases de Gibbs foi apresentada; ela é uma equação simples que relaciona o número de fases presentes em um sistema em equilíbrio com o número de graus de liberdade, o número de componentes e o número de variáveis além da composição.

Uma atenção considerável foi dada ao sistema ferro-carbono, e especificamente ao diagrama de fases para o sistema ferro-carbeto de ferro, que tecnologicamente é um dos mais importantes. O desenvolvimento da microestrutura em muitas ligas e aços ferro-carbono depende da reação eutetóide na qual a fase austenita com estrutura cristalina CFC, de composição 0,76%p C, se transforma isotermicamente na fase ferrita α (0,022%p C), com estrutura CCC, e no composto intermetálico, cementita (Fe_3C). O produto microestrutural de uma liga ferro-carbono de composição eutetóide é a perlita, um microconstituinte que consiste em camadas alternadas de ferrita e cementita. As microestruturas de ligas que possuem teores de carbono inferiores ao eutetóide (hipoeutetóides) são compostas por uma fase ferrita proeutetóide, além da perlita. Por outro lado, a perlita e a cementita proeutetóide constituem os microconstituintes para ligas hipereutetóides — aquelas com teores de carbono que excedem a composição eutetóide.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Austenita
Cementita
Cementita proeutetóide
Componente
Composto intermetálico
Curva liquidus
Curva solidus
Curva solvus
Diagrama de fases
Energia livre
Equilíbrio
Equilíbrio de fases
Equilíbrio de fases
Estrutura eutética
Fase
Fase eutética
Fase primária
Ferrita
Ferrita proeutetóide
Isomorfo
Lei das fases de Gibbs
Liga hipereutetóide
Liga hipoeutetóide
Limite de solubilidade
Linha de amarração
Metaestável
Microconstituinte
Perlita
Ponto invariante
Reação eutética
Reação eutetóide
Reação peritética
Regra da alavanca
Sistema
Solução sólida intermediária
Solução sólida terminal
Transformação congruente

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1992.

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 1985.

Gordon, P., *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968. Reimpresso por Krieger Publishing Company, Melbourne, FL, 1983.

Hansen, M. and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958. *First Supplement* (R. P. Elliott), 1965. *Second Supplement* (F. A. Shunk), 1969. Reimpresso por Genium Publishing Corp., Schenectady, NY.

Massalski, T. B. (Editor), *Binary Phase Diagrams*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990. Três volumes. CD-ROM, com atualizações.

Petzow, G. and G. Effenberg, *Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, VCH Publishers, New York, 1988. Oito volumes.

Rhines, F. N., *Phase Diagrams in Metallurgy—Their Development and Application*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1956.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

9.1 Cite três variáveis que determinam a microestrutura de uma liga.

9.2 Qual condição termodinâmica deve ser atendida para que exista um estado de equilíbrio?

9.3 Para ligas metálicas, o desenvolvimento da microestrutura depende do fenômeno da difusão (Figs. 9.13 e 9.26). Foi observado na Seção 5.3 que a força motriz para a difusão em regime estacionário é o gradiente de concentração. Contudo, os gradientes de concentração estão normalmente ausentes nas regiões onde a difusão está ocorrendo, como está representado nas Figs. 9.13 e 9.26; para essas situações, qual é a força motriz?

9.4 Qual é a diferença entre os estados de equilíbrio de fase e de metaestabilidade?

9.5 Cite as fases que estão presentes e as composições das fases para as seguintes ligas:

(a) 90%p Zn-10%p Cu a 400°C (750°F).
(b) 75%p Sn-25%p Pb a 175°C (345°F).
(c) 55%p Ag-45%p Cu a 900°C (1650°F).
(d) 30%p Pb-70%p Mg a 425°C (795°F).
(e) 2,12 kg Zn e 1,88 kg Cu a 500°C (930°F).
(f) 37 lb_m Pb e 6,5 lb_m Mg a 400°C (750°F).
(g) 8,2 mol Ni e 4,3 mol Cu a 1250°C (2280°F).
(h) 4,5 mol Sn e 0,45 mol Pb a 200°C (390°F).

9.6 Para uma liga com composição de 74%p Zn-26%p Cu, cite as fases presentes e as suas respectivas composições nas seguintes temperaturas: 850°C, 750°C, 680°C, 600°C e 500°C.

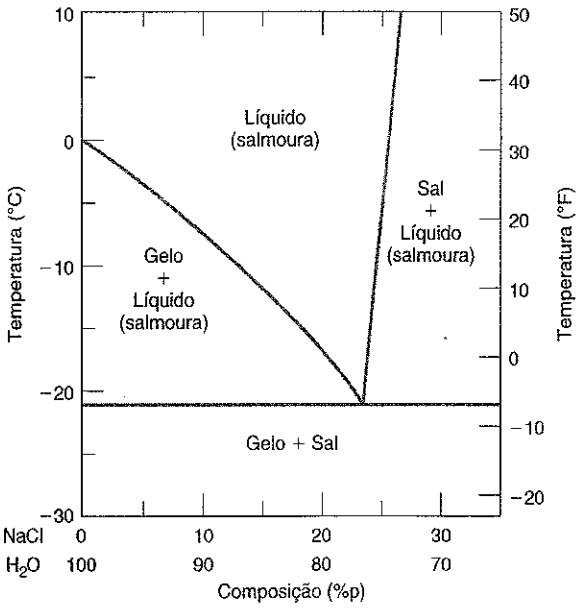
9.7 Determine as quantidades relativas (em termos de frações mássicas) das fases para as ligas e temperaturas dadas no Problema 9.5.

9.8 Desenvolva as Eqs. 9.6a e 9.7a, que podem ser usadas para converter fração mássica em fração volumétrica, e vice-versa.

9.9 Determine as quantidades relativas (em termos de frações volumétricas) das fases para as ligas e temperaturas dadas nos Problemas 9.5a, b e c. A seguir são dadas as densidades aproximadas dos vários metais nas temperaturas das ligas:

Metal	*Temperatura (°C)*	*Densidade (g/cm^3)*
Ag	900	9,97
Cu	400	8,77
Cu	900	8,56
Pb	175	11,20
Sn	175	7,22
Zn	400	6,83

9.10 Abaixo é apresentada uma parte do diagrama de fases para o sistema H_2O-NaCl:



(a) Usando esse diagrama, explique de maneira sucinta como o espalhamento de sal sobre gelo que se encontra a uma temperatura inferior a 0°C (32°F) pode causar o derretimento do gelo.
(b) Qual é a concentração de sal necessária para se ter uma mistura composta por 50% gelo-50% salmoura líquida a uma temperatura de −10°C (14°F)?

9.11 Uma amostra com 1,5 kg de uma liga com composição de 90%p Pb-10%p Sn é aquecida a 250°C (480°F), em cuja temperatura ela se encontra totalmente como uma solução sólida de fase α (Fig. 9.7). A liga deve ser fundida até o estágio em que 50% da amostra fica líquida, permanecendo o restante como fase α. Isso pode ser realizado ou por aquecimento da liga ou pela alteração da sua composição enquanto se mantém a temperatura constante.

(a) A qual temperatura a amostra deve ser aquecida?
(b) Quanto estanho deve ser adicionado à amostra com 1,5 kg a 250°C para atingir esse estado?

9.12 Considere o diagrama de fases açúcar-água que foi mostrado na Fig. 9.1.

(a) Qual é a quantidade de açúcar que será dissolvida em 1500 g de água a 90°C (194°F)?
(b) Se a solução líquida saturada da parte (a) for resfriada a 20°C (68°F), parte do açúcar irá precipitar como um sólido. Qual será a composição da solução líquida saturada (em %p açúcar) a 20°C?
(c) Qual a quantidade de açúcar sólido que irá sair da solução (se precipitar) com o resfriamento a 20°C?

9.13 Considere uma amostra de gelo I que se encontra a −10°C e 1 atm de pressão. Usando a Fig. 9.34, que mostra o diagrama de fases pressão-temperatura para a H_2O, determine a pressão a que a amostra deve ser submetida (aumento ou diminuição da pressão) para fazer com que ela **(a)** se funda, e **(b)** sublime.

9.14 A uma pressão de 0,01 atm, determine **(a)** a temperatura de fusão para o gelo I, e **(b)** a temperatura de ebulição para a água.

9.15 Uma liga magnésio-chumbo com massa de 5,5 kg consiste em uma fase α sólida com uma composição que está apenas um pouco abaixo do limite de solubilidade a 200°C (390°F).

(a) Qual é a massa de chumbo que se encontra na liga?
(b) Se a liga for aquecida a 350°C (660°F), qual é a quantidade adicional de chumbo que pode ser dissolvida na fase α sem que o limite de solubilidade para essa fase seja excedido?

9.16 **(a)** Descreva sucintamente o fenômeno de formação de estruturas zonadas e por que ele ocorre.

(b) Cite uma conseqüência indesejável da formação de estruturas zonadas.

9.17 Deseja-se produzir uma liga cobre-níquel que possua um limite de resistência à tração sem ser trabalhado a frio mínimo de 350 MPa (50.750 psi), além de uma dutilidade de pelo menos 48%AL. Informar se uma liga com essas características pode ser obtida. Em caso positivo, qual deve ser a sua composição? Caso ela não seja possível de ser fabricada, então explique por quê.

9.18 É possível ter uma liga cobre-prata que, em condições de equilíbrio, consista em uma fase β com composição de 92%p Ag-8%p Cu, juntamente com uma fase líquida com composição de 76%p Ag-24%p Cu? Caso isso seja possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Caso isso não seja possível, explique por quê.

9.19 É possível ter uma liga cobre-zinco que, em condições de equilíbrio, consista em uma fase ϵ com composição de 80%p Zn-20%p Cu, juntamente com uma fase líquida com composição de 95%p Zn-5%p Cu? Caso isso seja possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Caso isso não seja possível, explique por quê.

9.20 Uma liga cobre-níquel com composição de 70%p Ni-30%p Cu é aquecida lentamente a partir de uma temperatura de 1300°C (2370°F).

(a) A que temperatura se forma a primeira fase líquida?
(b) Qual é a composição dessa fase líquida?
(c) A que temperatura ocorre a fusão completa da liga?
(d) Qual é a composição do último sólido que permanece no meio antes da fusão completa?

9.21 Uma liga com 50%p Pb-50%p Mg é resfriada lentamente de 700°C (1290°F) para 400°C (750°F).

(a) A que temperatura a primeira fase sólida se forma?
(b) Qual é a composição dessa fase sólida?
(c) A que temperatura o líquido se solidifica?
(d) Qual é a composição dessa última fase líquida que permanece no sistema?

9.22 Uma liga com 90%p Ag-10%p Cu é aquecida até uma temperatura dentro da região das fases β + líquida. Se a composição da fase líquida é de 85%p Ag, determine **(a)** a temperatura da liga, **(b)** a composição da fase β, e **(c)** as frações mássicas de ambas as fases.

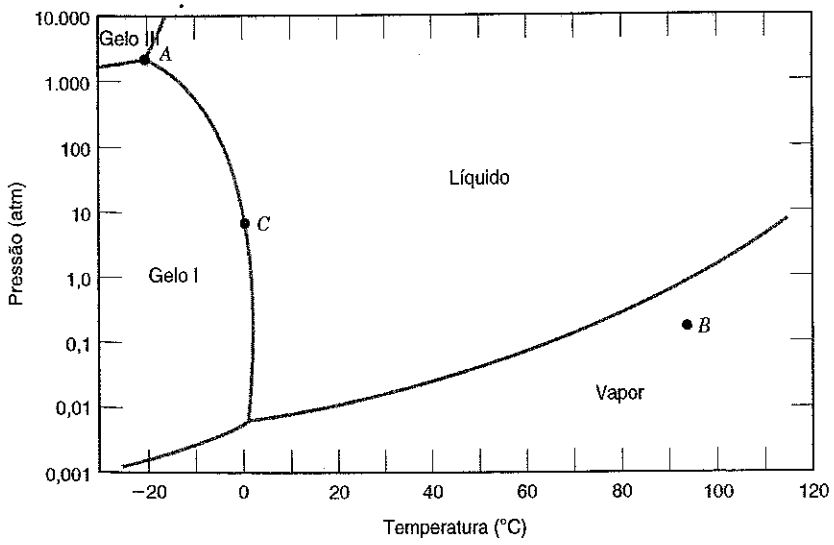


Fig. 9.34 Diagrama de fases com o logaritmo da pressão em função da temperatura para a H_2O.

9.23 Abaixo são dadas as temperaturas solidus e liquidus para o sistema germânio-silício. Construa o diagrama de fases para esse sistema e identifique cada região.

Composição (%p Si)	*Temperatura Solidus (°C)*	*Temperatura Liquidus (°C)*
0	938	938
10	1005	1147
20	1065	1226
30	1123	1278
40	1178	1315
50	1232	1346
60	1282	1367
70	1326	1385
80	1359	1397
90	1390	1408
100	1414	1414

9.24 Uma liga com 30%p Sn-70%p Pb é aquecida até uma temperatura dentro da região das fases α + líquida. Se a fração mássica de cada fase é de 0,5, estime **(a)** a temperatura da liga, e **(b)** as composições das duas fases.

9.25 Para ligas de dois metais hipotéticos, A e B, existe uma fase α, rica em A, e uma fase β, rica em B. A partir das frações mássicas das duas fases para duas ligas diferentes, que se encontram à mesma temperatura, determine a composição da fronteira entre as fases (ou limite de solubilidade) para as fases α e β a essa temperatura.

Composição da Liga	*Fração da Fase α*	*Fração da Fase β*
60%p A-40%p B	0,57	0,43
30%p A-70%p B	0,14	0,86

9.26 Determina-se uma liga hipotética A-B com composição de 55%p B-45%p A, a uma dada temperatura, consistindo em frações mássicas de 0,5 para as fases α e β. Se a composição da fase β é de 90%p B-10%p A, qual é a composição da fase α?

9.27 Informar se é possível a existência de uma liga cobre-prata com composição de 50%p Ag-50%p Cu a qual, em condições de equilíbrio, consiste nas fases α e β com frações mássicas de $W_\alpha = 0{,}60$ e $W_\beta = 0{,}40$. Se essa existência for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se a existência de tal liga não for possível, explicar a razão.

9.28 Para 11,20 kg de uma liga magnésio-chumbo com composição de 30%p Pb-70%p Mg, é possível, em condições de equilíbrio, existirem fases α e Mg_2Pb com massas de 7,39 kg e 3,81 kg, respectivamente? Caso isso seja possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se a existência de tal liga não for possível, explique a razão.

9.29 A 700°C (1290°F), qual é a solubilidade máxima **(a)** do Cu na Ag? **(b)** da Ag no Cu?

9.30 Uma liga com 45%p Pb-55%p Mg é temperada desde uma temperatura elevada até a temperatura ambiente, de tal maneira que a microestrutura que existe à temperatura elevada é preservada. Determina-se que essa microestrutura é composta pela fase α e por Mg_2Pb, possuindo frações mássicas de 0,65 e 0,35, respectivamente. Determine a temperatura aproximada a partir da qual a liga foi temperada.

9.31 Informar se é possível a existência de uma liga cobre-prata na qual as frações mássicas das fases β primária e β total são de 0,68 e 0,925, respectivamente, a uma temperatura de 775°C (1425°F). Por que ou por que não?

9.32 Para uma liga magnésio-chumbo com 6,70 kg, é possível haver massas de α primária e α total de 4,23 kg e 6,00 kg, respectivamente, a uma temperatura de 460°C (860°F)? Por que ou por que não?

9.33 Para uma liga cobre-prata com composição de 25%p Ag-75%p Cu e a 775°C (1425°C), faça o seguinte:

(a) Determine as frações mássicas das fases α e β.
(b) Determine as frações mássicas dos microconstituintes α primário e eutético.
(c) Determine a fração mássica de α eutética.

9.34 A microestrutura de uma liga chumbo-estanho a 180°C (355°F) consiste nas estruturas β primária e eutética. Se as frações mássicas desses dois microconstituintes são de 0,57 e 0,43, respectivamente, determine a composição da liga.

9.35 Considere o diagrama de fases eutético hipotético para os metais A e B, o qual é semelhante àquele para o sistema chumbo-estanho, mostrado na Fig. 9.7. Suponha que (1) as fases α e β existem, respectivamente, nas extremidades A e B do diagrama de fases; (2) a composição eutética é de 47%p B-53%p A; e (3) a composição da fase β na temperatura eutética é de 92,6%p B-7,4%p A. Determine a composição de uma liga que irá gerar frações mássicas de α primária e α total de 0,356 e 0,693, respectivamente.

9.36 Explique sucintamente por que, mediante a solidificação, uma liga com composição eutética forma uma microestrutura que consiste em camadas alternadas das duas fases sólidas.

9.37 Para uma liga com 85%p Pb-15%p Mg, faça esboços esquemáticos da microestrutura que seria observada para condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 600°C (1110°F), 500°C (930°F), 270°C (520°F), e 200°C (390°F). Identifique todas as fases e indique as suas composições aproximadas.

9.38 Para uma liga com 68%p Zn-32%p Cu, faça esboços esquemáticos da microestrutura que seria observada para condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 1000°C (1830°F), 760°C (1400°F), 600°C (1110°F) e 400°C (750°F). Identifique todas as fases e indique as suas composições aproximadas.

9.39 Para uma liga com 30%p Zn-70%p Cu, faça esboços esquemáticos da microestrutura que seria observada para condições de resfriamento muito lento nas seguintes temperaturas: 1100°C (2010°F), 950°C (1740°F), 900°C (1650°F) e 700°C (1290°F). Identifique todas as fases e indique as suas composições aproximadas.

9.40 Qual é a diferença principal entre as transformações de fase congruente e incongruente?

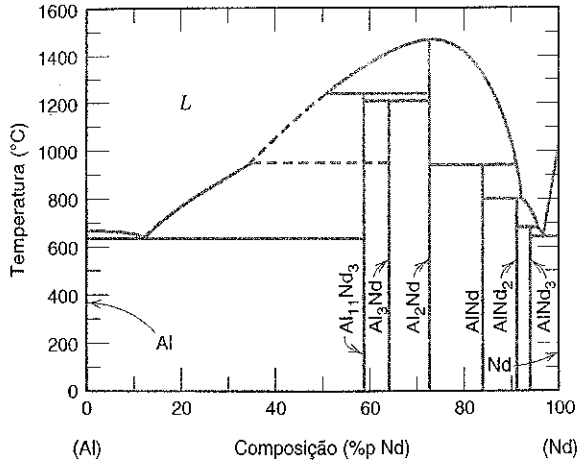


Fig. 9.35 O diagrama de fases para o sistema alumínio-neodímio. (Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, H. Baker, Editor, 1992. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

9.41 A Fig. 9.35 mostra o diagrama de fases para o sistema alumínio-neodímio, para o qual apenas as regiões monofásicas estão identificadas. Especifique os pontos temperatura-composição onde todos os eutéticos, eutetóides, peritéticos e transformações de fases congruentes ocorrem. Ainda, para cada um, escreva a reação que ocorre com o resfriamento.

9.42 A Fig. 9.36 mostra uma região do diagrama de fases para o sistema titânio-cobre, para o qual apenas as regiões monofásicas estão identificadas. Especifique todos os pontos temperatura-composição onde os eutéticos, eutetóides, peritéticos e transformações de fases congruentes ocorrem. Ainda, para cada um, escreva a reação que ocorre com o resfriamento.

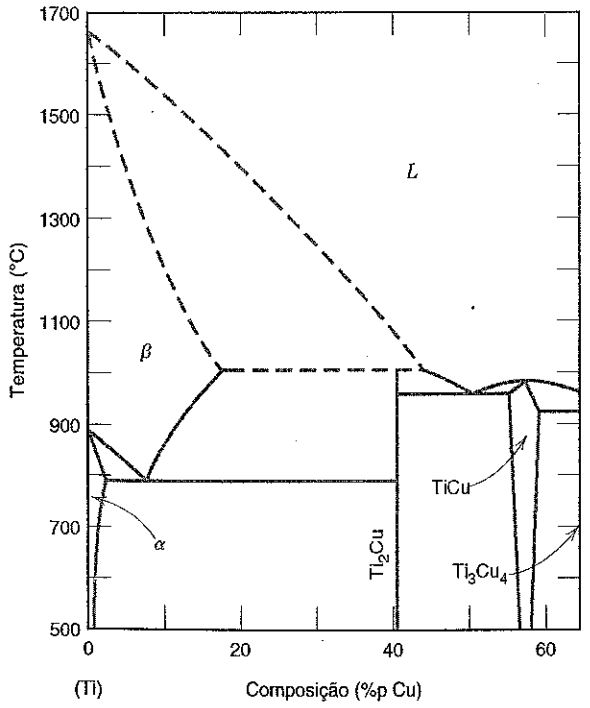


Fig. 9.36 O diagrama de fases para o sistema titânio-cobre. (Adaptado de *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, J. L. Murray, Editor, 1987. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

9.43 Para um sistema ternário, três componentes estão presentes; a temperatura também é uma variável. Calcule o número máximo de fases que podem estar presentes para um sistema ternário, assumindo que a pressão seja mantida constante.

9.44 Na Fig. 9.34 é mostrado o diagrama de fases pressão-temperatura para a H_2O. Aplique a lei das fases de Gibbs aos pontos *A*, *B* e *C*; isto é, especifique o número de graus de liberdade em cada um dos pontos, ou seja, o número de variáveis externamente controláveis que precisam ser especificadas para definir completamente o sistema.

9.45 Construa o diagrama de fases hipotético para os metais A e B entre as temperaturas de 600°C e 1000°C dadas as seguintes informações:

- A temperatura de fusão do metal A é de 940°C.
- A solubilidade de B em A é desprezível ao longo de toda a faixa de temperaturas.
- A temperatura de fusão do metal B é de 830°C.
- A solubilidade máxima de A em B é de 12%p A, e ocorre a 700°C.
- A 600°C, a solubilidade de A em B é de 8%p A.
- Um eutético ocorre a 700°C e 75%p B-25%p A.
- Um segundo eutético ocorre a 730°C e 60%p B-40%p A.
- Um terceiro eutético ocorre a 755°C e 40%p B-60%p A.
- Um ponto de fusão congruente ocorre a 780°C e 51%p B-49%p A.
- Um segundo ponto de fusão congruente ocorre a 755°C e 67%p B-33%p A.
- O composto intermetálico AB existe a 51%p B-49%p A.
- O composto intermetálico AB_2 existe a 67%p B-33%p A.

9.46 Dois compostos intermetálicos, AB e AB_2, existem para os elementos A e B. Se a composição para AB e AB_2 é de 34,3%p A-65,7%p B e 20,7%p A-79,3%p B, respectivamente, e o elemento A é o potássio, identifique o elemento B.

9.47 Calcule as frações mássicas de ferrita α e cementita na perlita.

9.48 Qual é a diferença entre uma fase e um microconstituinte?

9.49 **(a)** Qual é a distinção entre aços hipoeutetóides e hipereutetóides?
(b) Em um aço hipoeutetóide, existem tanto a ferrita eutetóide como a ferrita proeutetóide. Explique a diferença entre elas. Qual será a concentração de carbono em cada uma?

9.50 Explique sucintamente por que uma fase proeutetóide se forma ao longo dos contornos de grãos da austenita. *Dica:* Consulte a Seção 4.5.

9.51 Qual é a concentração de carbono em uma liga ferro-carbono para a qual a fração de ferrita total é de 0,94?

9.52 Qual é a fase proeutetóide para uma liga ferro-carbono na qual as frações mássicas de ferrita total e cementita total são de 0,92 e 0,08, respectivamente? Por quê?

9.53 Considere 1,0 kg de austenita contendo 1,15%p C, resfriada até abaixo de 727°C (1341°F).

(a) Qual é a fase proeutetóide?
(b) Quantos quilogramas se formam de cementita e de ferrita total?
(c) Quantos quilogramas se formam da fase proeutetóide e de perlita?
(d) Esboce esquematicamente e identifique a microestrutura resultante.

9.54 Considere 2,5 kg de austenita contendo 0,65%p C, resfriada até abaixo de 727°C (1341°F).

(a) Qual é a fase proeutetóide?
(b) Quantos quilogramas se formam de cementita e de ferrita total?
(c) Quantos quilogramas se formam da fase proeutetóide e de perlita?
(d) Esboce esquematicamente e identifique a microestrutura resultante.

9.55 Calcule as frações mássicas de ferrita proeutetóide e de perlita que se formam em uma liga ferro-carbono que contém 0,25%p C.

9.56 A microestrutura de uma liga ferro-carbono consiste em ferrita proeutetóide e perlita; as frações mássicas dessas duas microestruturas são de 0,286 e 0,714, respectivamente. Determine a concentração de carbono nessa liga.

9.57 As frações mássicas de ferrita total e cementita total em uma liga ferro-carbono são de 0,88 e 0,12, respectivamente. Informar se essa é uma liga hipoeutetóide ou hipereutetóide. Por quê?

9.58 A microestrutura de uma liga ferro-carbono consiste em ferrita proeutetóide e perlita; as frações mássicas desses microconstituintes são de 0,20 e 0,80, respectivamente. Determine a concentração de carbono nessa liga.

9.59 Considere 2,0 kg de uma liga com 99,6%p Fe-0,4%p C que é resfriada a uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide.

(a) Quantos quilogramas de ferrita proeutetóide se formam?
(b) Quantos quilogramas de ferrita eutetóide se formam?
(c) Quantos quilogramas de cementita se formam?

9.60 Calcule a fração mássica máxima de cementita proeutetóide possível para uma liga ferro-carbono hipereutetóide.

9.61 É possível a existência de uma liga ferro-carbono para a qual as frações mássicas de ferrita total e cementita proeutetóide sejam de 0,846 e 0,049, respectivamente? Por que ou porque não?

9.62 É possível a existência de uma liga ferro-carbono para a qual as frações mássicas de cementita total e perlita sejam de 0,039 e 0,417, respectivamente? Por que ou porque não?

9.63 Calcule a fração mássica de ferrita eutetóide em uma liga ferro-carbono que contém 0,43%p C.

9.64 A fração mássica de cementita *eutetóide* em uma liga ferro-carbono é de 0,104. Com base nessa informação, é possível determinar a composição da liga? Caso isso seja possível, qual é a sua composição? Caso isso não seja possível, explique o porquê.

9.65 A fração mássica de ferrita *eutetóide* em uma liga ferro-carbono é de 0,82. Com base nessa informação, é possível determinar a composição da liga? Caso isso seja possível, qual é a sua composição? Caso isso não seja possível, explique o porquê.

9.66 Para uma liga ferro-carbono de composição 5%p C-95%p Fe, faça os esboços esquemáticos da microestrutura que seria observada para condições de resfriamento muito lento às seguintes temperaturas: 1175°C (2150°F), 1145°C (2095°F) e 700°C (1290°F). Identifique as fases e indique as suas composições (aproximadas).

9.67 Com freqüência, as propriedades de ligas multifásicas podem ser aproximadas pela relação

$$E(\text{liga}) = E_\alpha V_\alpha + E_\beta V_\beta$$

onde E representa uma propriedade específica (módulo de elasticidade, dureza etc.) e V representa a fração volumétrica. Os índices subscritos α e β representam as fases ou microconstituintes existentes. Empregue a relação acima para determinar a dureza Brinell aproximada de uma liga com composição de 99,80%p Fe-0,20%p C. Suponha durezas Brinell de 80 e 280 para a ferrita e a perlita, respectivamente, e que as frações volumétricas podem ser aproximadas pelas frações mássicas.

9.68 Com base na fotomicrografia (isto é, nas quantidades relativas dos microconstituintes) para a liga chumbo-estanho mostrada na Fig. 9.15 e no diagrama de fases para o sistema Pb-Sn (Fig. 9.7), estime a composição da liga, e então compare essa estimativa com a composição dada na legenda da Fig. 9.15. Faça as seguintes considerações: (1) a fração da área de cada fase e microconstituinte na fotomicrografia é igual à sua fração volumétrica; (2) as densidades das fases α e β, bem como da estrutura eutética são de 11,2, 7,3 e 8,7 g/cm^3, respectivamente; e (3) essa fotomicrografia representa a microestrutura em condições de equilíbrio a 180°C (356°F).

9.69 Uma liga de aço contém 97,5%p Fe, 2,0%p Mo, e 0,5%p C.

(a) Qual é a temperatura eutetóide dessa liga?
(b) Qual é a composição eutetóide?
(c) Qual é a fase proeutetóide?
Suponha que não existam alterações nas posições das outras fronteiras entre fases devido à adição do Mo.

9.70 Sabe-se que uma liga de aço contém 93,8%p Fe, 6,0%p Ni, e 0,2%p C.

(a) Qual é a temperatura eutetóide aproximada dessa liga?
(b) Qual é a fase proeutetóide quando essa liga é resfriada até uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide?
(c) Calcule as quantidades relativas da fase proeutetóide e perlita. Suponha que não existam alterações nas posições das outras fronteiras entre fases devido à adição do Ni.

Capítulo 10 / Transformações de Fases em Metais:

Desenvolvimento da Microestrutura e Alteração das Propriedades Mecânicas

Uma fotomicrografia de um aço perlítico que se transformou parcialmente em cementita globulizada. Ampliação de 2000×. (Cortesia da United States Steel Corporation.)

Por que Estudar as *Transformações de Fases em Metais*?

O desenvolvimento de um conjunto de características mecânicas desejáveis para um material resulta, com freqüência, de uma transformação de fase, a qual é forjada a partir de um tratamento térmico. As dependências em relação ao tempo e à temperatura de algumas transformações de fases são representadas de maneira conveniente através de diagramas de fases modificados. Torna-se importante saber como usar esses diagramas de modo a ser possível projetar um tratamento térmico para uma dada liga que produza as propriedades mecânicas desejadas à temperatura ambiente. Por exemplo, o limite de resistência à tração de uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (0,76%p C) pode ser variado entre aproximadamente 700 MPa (100.000 psi) e 2000 MPa (300.000 psi), dependendo do tratamento térmico empregado.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Construir um gráfico esquemático da fração de transformação em função do logaritmo do tempo para uma transformação do tipo sólido-sólido típica; citar a equação que descreve esse comportamento.
2. Descrever sucintamente a microestrutura para cada um dos seguintes microconstituintes que são encontrados em ligas de aço: perlita fina, perlita grosseira, cementita globulizada, bainita, martensita e martensita revenida.
3. Citar as características mecânicas gerais para cada um dos seguintes microconstituintes: perlita fina, perlita grosseira, cementita globulizada, bainita, martensita e martensita revenida. Então, em termos da microestrutura (ou estrutura cristalina), explicar sucintamente esses comportamentos.
4. Dado o diagrama de transformação isotérmica (ou de transformação por resfriamento contínuo) para uma dada liga ferro-carbono, projetar um tratamento térmico que produzirá uma microestrutura específica.

10.1 Introdução

Uma razão para a versatilidade dos materiais metálicos reside na ampla gama de propriedades mecânicas que eles possuem, as quais são possíveis de serem administradas de várias maneiras. Três mecanismos de aumento de resistência foram discutidos no Cap. 7, quais sejam: o refino do tamanho do grão, o aumento de resistência pela formação de solução sólida e o encruamento. Estão disponíveis outras técnicas nas quais as propriedades mecânicas são dependentes das características da microestrutura.

O desenvolvimento da microestrutura em ligas tanto monofásicas como bifásicas envolve normalmente algum tipo de transformação de fase — uma alteração no número e/ou na natureza das fases. A primeira parte deste capítulo está dedicada a uma breve discussão de alguns dos princípios básicos relacionados às transformações que envolvem fases sólidas. Uma vez que a maioria das transformações de fases não ocorre instantaneamente, são feitas considerações quanto à dependência do progresso da reação em função do tempo, ou a **taxa de transformação**. Essa discussão é seguida por uma abordagem do desenvolvimento de microestruturas bifásicas para ligas ferro-carbono. São introduzidos diagramas de fases modificados que permitem a determinação da microestrutura resultante de um tratamento térmico específico. Finalmente, são apresentados outros microconstituintes além da perlita, e para cada um deles são discutidas as propriedades mecânicas.

TRANSFORMAÇÕES DE FASES

10.2 Conceitos Básicos

Um grande número de **transformações de fases** é importante no processamento de materiais, e geralmente elas envolvem alguma alteração da microestrutura. Para os propósitos dessa discussão, essas transformações estão divididas em três classificações. Em um grupo estão as transformações simples que dependem de difusão, onde não existe qualquer alteração tanto no número como na composição das fases presentes. Essas incluem a solidificação de um metal puro, as transformações alotrópicas e a recristalização e o crescimento do grão (ver as Seções 7.12 e 7.13).

Em um outro tipo de transformação que depende da difusão, existe alguma alteração nas composições das fases e, freqüentemente, também no número de fases que estão presentes; normalmente, a microestrutura final consiste em duas fases. A reação eutetóide, descrita pela Eq. 9.19, é desse tipo; ela recebe uma atenção especial na Seção 10.5.

O terceiro tipo de transformação se processa sem a ocorrência de difusão, onde tem lugar a produção de uma fase metaestável. Como será discutido na Seção 10.5, uma transformação martensítica, a qual pode ser induzida em algumas ligas de aço, se enquadra nessa categoria.

10.3 A Cinética de Reações no Estado Sólido

A maioria das transformações no estado sólido não ocorre instantaneamente, pois obstáculos impedem o curso da reação e a tornam dependente do tempo. Por exemplo, uma vez que a maioria das transformações envolve a formação de pelo menos uma nova fase que possui uma composição e/ou uma estrutura cristalina diferente daquela que a originou, são exigidos alguns rearranjos atômicos via difusão para que a transformação se processe. A difusão é um fenômeno dependente do tempo, como foi discutido na Seção 5.4. Um segundo impedimento à formação de uma nova fase consiste no aumento em energia que está associado com os contornos entre fases, que são criados entre a fase original e a fase que está sendo produzida.

De um ponto de vista microestrutural, o primeiro processo a acompanhar uma transformação de fases é a **nucleação**, que consiste na formação de partículas, ou núcleos, muito pequenos (freqüentemente com dimensões submicroscópicas) da nova fase, as quais são capazes de crescer. Os sítios com imperfeições são posições favoráveis para a formação desses núcleos, e em especial os contornos de grãos. O segundo estágio é o *crescimento*, ao longo do qual os núcleos aumentam em tamanho; durante esse processo, obviamente, uma parte do volume da fase original desaparece. A transformação atinge o seu término se for permitido que o crescimento dessas partículas da nova fase prossiga até que a proporção em condições de equilíbrio seja atingida.

Como seria de esperar, a dependência em relação ao tempo da taxa de transformação (que é freqüentemente conhecida por **cinética** de uma transformação) é uma consideração importante para o tratamento térmico de materiais. Com muitas investigações cinéticas, a fração da reação que se processou é medida como uma função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. O progresso da transformação é geralmente verificado

mediante um exame microscópico ou mediante a medição de alguma propriedade física (tal como a condutividade elétrica) cuja magnitude seja característica da nova fase. Os dados são plotados como a fração de material transformado em função do logaritmo do tempo; uma curva em forma de S, semelhante àquela mostrada na Fig. 10.1, representa o comportamento cinético típico para a maioria das reações em estado sólido. Os estágios de nucleação e crescimento estão indicados na figura.

Para transformações em estado sólido que exibem o comportamento cinético representado pela Fig. 10.1, a fração da transformação, y, é uma função do tempo, t, de acordo com a seguinte relação:

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \tag{10.1}$$

onde k e n são constantes que independem do tempo para a reação específica. A expressão acima é conhecida normalmente por *equação de Avrami*.

Por convenção, a taxa de uma transformação, r, é tomada como sendo o inverso do tempo necessário para que a transformação prossiga até a metade da sua conclusão, $t_{0,5}$, ou seja,

$$r = \frac{1}{t_{0,5}} \tag{10.2}$$

Esse valor $t_{0,5}$ também está destacado na Fig. 10.1.

A temperatura é uma das variáveis em um processo de tratamento térmico que está sujeita a controle, e ela pode ter uma influência profunda sobre a cinética e, portanto, sobre a taxa de uma transformação. Isso está demonstrado na Fig. 10.2, onde são mostradas curvas em forma de S para y em função de log t para a recristalização do cobre a diferentes temperaturas.

Para a maioria das reações e ao longo de faixas de temperaturas específicas, a taxa aumenta em função da temperatura de acordo com a equação

$$r = Ae^{-Q/RT} \tag{10.3}$$

onde

R = a constante dos gases
T = temperatura absoluta
A = uma constante independente da temperatura
Q = uma energia de ativação específica para a reação em questão

Vale lembrar que o coeficiente de difusão apresenta a mesma dependência em relação à temperatura (Eq. 5.8). Aqueles processos que exibem esse tipo de relação com a temperatura são algumas vezes conhecidos por **termicamente ativados**.

10.4 Transformações Multifásicas

As transformações de fases podem ser forjadas em sistemas de ligas metálicas pela variação da temperatura, da composição e da pressão externa; entretanto, as alterações de temperatura através de tratamentos térmicos são mais convenientemente utilizadas para induzir as transformações de fases. Isso corresponde a se cruzar um contorno entre fases no diagrama de fases composição-temperatura à medida que uma liga com uma dada composição é aquecida ou resfriada.

Durante uma transformação de fases, uma liga prossegue em direção a um estado de equilíbrio que é caracterizado pelo diagrama de fases em termos das fases produzidas, das suas composições e das quantidades relativas. A maioria das transformações de fases exige um tempo finito para atingir a sua conclusão, e a velocidade ou a taxa é, com freqüência, importante na relação entre o tratamento térmico e o desenvolvimento da microestrutura. Uma limitação dos diagramas de fases consiste na sua incapacidade em indicar o tempo que é necessário para que o equilíbrio seja atingido.

A taxa de aproximação do equilíbrio para sistemas sólidos é tão lenta que estruturas em verdadeiro equilíbrio raramente são atingidas. São mantidas condições de equilíbrio somente quando o aquecimento ou o resfriamento é executado a taxas extremamente lentas e, para todos os fins práticos, inviáveis. Para transformações diferentes daquelas existentes em um resfriamento em condições de equilíbrio, as transformações são deslocadas para temperaturas mais baixas do que aquelas indicadas pelo diagrama de fase; para um caso de aquecimento, o deslocamento se dá para temperaturas mais elevadas. Esses fenômenos são conhecidos por **super-resfriamento** e **sobreaquecimento**, respectivamente. O grau de cada um depende da taxa de variação da temperatura; quanto mais rápido for o resfriamento ou o aquecimento, maior será o super-resfriamento ou sobreaquecimento. Por exemplo, para taxas normais de resfriamento, a reação eutetóide ferro-carbono é deslocada tipicamente para entre 10 e 20°C (18 a 36°F) abaixo da temperatura de transformação em condições de equilíbrio.

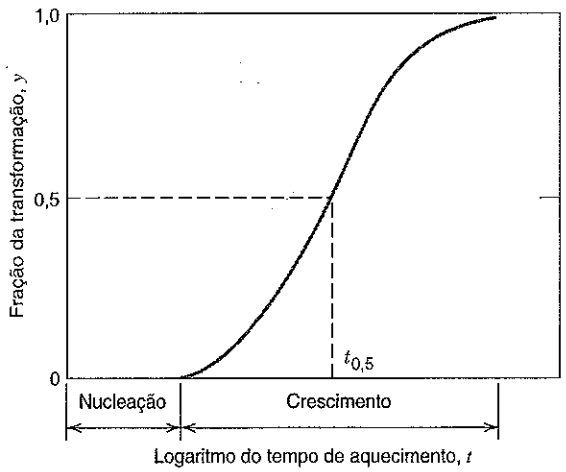


Fig. 10.1 Gráfico da fração da transformação em função do logaritmo do tempo, típico para muitas transformações em estado sólido onde a temperatura é mantida constante.

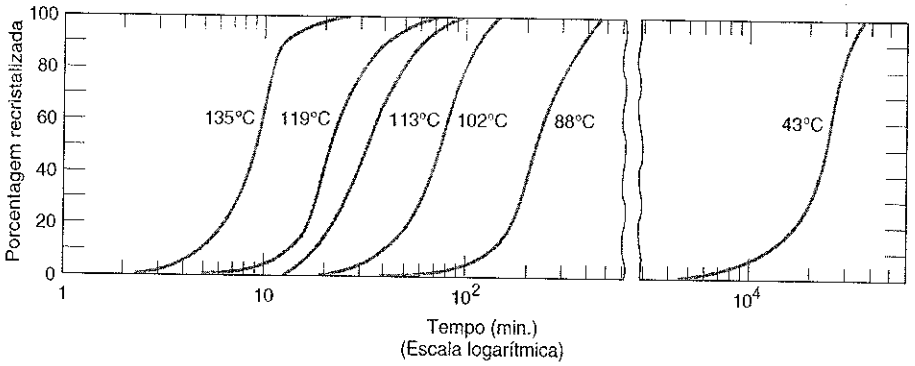


Fig. 10.2 Porcentagem de recristalização em função do tempo e a uma temperatura constante para o cobre puro. (Reimpresso com permissão de *Metallurgical Transactions*, Vol. 188, 1950, uma publicação da The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania. Adaptado de B. F. Decker e D. Harker, "Recrystallization in Rolled Copper," *Trans. AIME*, **188**, 1950, p. 888.)

Para muitas ligas tecnologicamente importantes, o estado ou a microestrutura preferida é uma microestrutura metaestável, intermediária entre os estados inicial e de equilíbrio; ocasionalmente, deseja-se uma estrutura bastante diferente daquela existente em condições de equilíbrio. Assim, torna-se fundamental investigar a influência do tempo sobre as transformações de fases. Essa informação cinética é, em muitos casos, de maior valor do que um conhecimento do estado final de equilíbrio.

ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS E DAS PROPRIEDADES EM LIGAS FERRO-CARBONO

Alguns dos princípios cinéticos básicos das transformações em estado sólido são agora estendidos e aplicados especificamente para as ligas ferro-carbono em termos das relações entre o tratamento térmico, o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades mecânicas. Esse sistema foi escolhido porque é familiar e porque possibilita uma grande variedade de microestruturas e propriedades mecânicas para as ligas ferro-carbono (ou aço).

10.5 Diagramas de Transformações Isotérmicas

PERLITA

Considere novamente a reação eutetóide ferro-carbeto de ferro,

$$\gamma(0{,}76\%\text{p C}) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(0{,}022\%\text{p C}) + \text{Fe}_3\text{C}(6{,}70\%\text{p C}) \quad (9.19)$$

que é fundamental para o desenvolvimento da microestrutura em ligas de aço. Com o resfriamento, a austenita, que possui uma concentração de carbono intermediária, se transforma em uma fase ferrita, que possui um teor de carbono muito mais baixo, e também em cementita, com uma concentração de carbono muito mais alta. A perlita é um produto microestrutural dessa transformação (Fig. 9.25); o mecanismo da formação da perlita foi discutido anteriormente (Seção 9.14), tendo sido demonstrado na Fig. 9.26.

A temperatura desempenha um papel importante na taxa da transformação da austenita em perlita. A dependência em relação à temperatura para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide está indicada na Fig. 10.3, onde estão plotadas curvas em forma de S que mostram a porcentagem de transformação em função do logaritmo do tempo, para três temperaturas diferentes. Para cada curva, os dados foram coletados após se resfriar rapidamente uma amostra composta por 100% de austenita até a temperatura indicada no gráfico; aquela temperatura foi mantida constante ao longo de todo o curso da reação.

Uma maneira mais conveniente de representar a dependência dessa transformação, tanto em relação ao tempo como em relação à temperatura, está apresentada na parte inferior da Fig. 10.4. Nessa figura, os eixos vertical e horizontal representam, respectivamente, a temperatura e o logaritmo do tempo. Duas curvas contínuas estão plotadas; uma representa o tempo necessário a cada temperatura para a iniciação ou o começo da transformação; a outra curva representa a conclusão da transformação. A curva tracejada corresponde a um estado com 50% da transformação concluída. Essas curvas foram geradas a partir de uma série de gráficos com a porcentagem da transformação em função do logaritmo do tempo, tomados ao longo de uma faixa de temperaturas. A curva em forma de S [para 675°C (1247°F)], na parte superior da Fig. 10.4, ilustra como é feita a transferência dos dados.

Ao interpretar esse diagrama, observe, em primeiro lugar, que a temperatura eutetóide [727°C (1341°F)] está indicada por uma

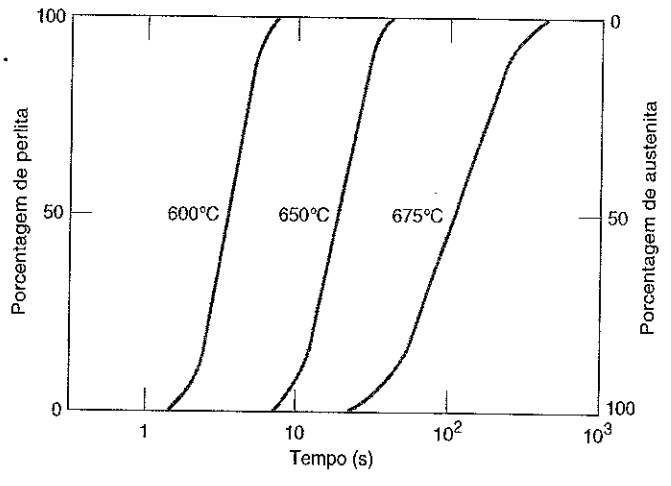


Fig. 10.3 Para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (0,76%p C), a fração reagida isotermicamente em função do logaritmo do tempo para a transformação de austenita em perlita.

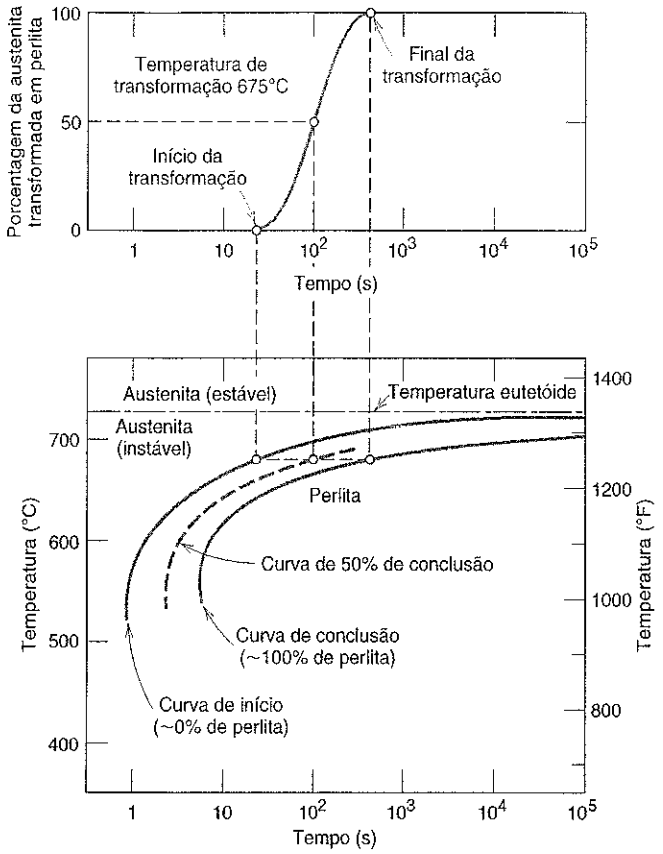


Fig. 10.4 Demonstração de como um diagrama de transformação isotérmica (parte inferior) é gerado a partir de medições da porcentagem da transformação em função do logaritmo do tempo (parte superior). (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 369.)

linha horizontal; a temperaturas acima da eutetóide, a qualquer tempo, apenas a austenita irá existir, como está indicado na figura. A transformação de austenita em perlita ocorrerá somente se uma liga for super-resfriada até abaixo da temperatura eutetóide. Como está indicado pelas curvas, o tempo necessário para que a transformação tenha seu início e então termine depende da temperatura. As curvas de início e término são praticamente paralelas, e elas se aproximam assintoticamente da curva eutetóide. À esquerda da curva de início da transformação, apenas a austenita (que é instável) estará presente, enquanto à direita da curva de término da transformação apenas a perlita existirá. Entre as duas curvas, a austenita se encontra no processo de transformação em perlita, e dessa forma ambos os microconstituintes estarão presentes.

De acordo com a Eq. 10.2, a taxa de transformação a uma dada temperatura é inversamente proporcional ao tempo exigido para que a reação prossiga até 50% de seu término (até a curva tracejada na Fig. 10.4). Isto é, quanto mais curto for esse tempo, maior será a taxa. Dessa forma, a partir da Fig. 10.4, a temperaturas imediatamente abaixo da temperatura eutetóide (o que corresponde a apenas um pequeno grau de sub-resfriamento), são necessários tempos muito longos (da ordem de 10^5 s) para que ocorra uma transformação de 50% e, portanto, a taxa de reação é muito lenta. A taxa de transformação aumenta com a diminuição da temperatura, de tal modo que a 540°C (1000°F) apenas cerca de 3 s são necessários para que a reação prossiga até 50% da sua conclusão.

Esse comportamento taxa-temperatura é uma aparente contradição da Eq. 10.3, que estipula que a taxa *aumenta* em função de um aumento de temperatura. A razão para essa disparidade é que ao longo dessa faixa de temperaturas (isto é, 540 a 727°C), a taxa de transformação é controlada pela taxa de nucleação da perlita, e a taxa de nucleação diminui com o aumento da temperatura (isto é, menos super-resfriamento). Esse comportamento pode ser explicado pela Eq. 10.3, na qual a energia de ativação Q para a nucleação é uma função da elevação da temperatura e aumenta com essa elevação. Iremos descobrir que a temperaturas mais baixas a transformação de decomposição da austenita é controlada pela difusão e que o comportamento da taxa se processa de acordo com o previsto pela Eq. 10.3, com uma energia de ativação para a difusão independente da temperatura.

Diversas limitações são impostas ao uso de diagramas como o da Fig. 10.4. Em primeiro lugar, esse gráfico em particular é válido somente para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide; para outras composições, as curvas terão configurações diferentes. Além disso, esses gráficos são precisos somente para os casos de transformações em que a temperatura da liga é mantida constante ao longo de toda a duração da reação. As condições de temperatura constante são conhecidas por *isotérmicas*; dessa forma, gráficos como os da Fig. 10.4 são conhecidos por diagramas de transformações isotérmicas ou, algumas vezes, por gráficos *transformação tempo-temperatura* (ou *T-T-T*).

A Fig. 10.5 mostra uma curva real de um tratamento térmico isotérmico (*ABCD*) que está superposta ao diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide. Um resfriamento muito rápido da austenita até uma dada temperatura está indicado pela curva *AB*, que é praticamente vertical, enquanto o tratamento isotérmico nessa temperatura está representado pelo segmento horizontal *BCD*. Obviamente, o tempo aumenta da esquerda para a direita ao longo dessa linha. A

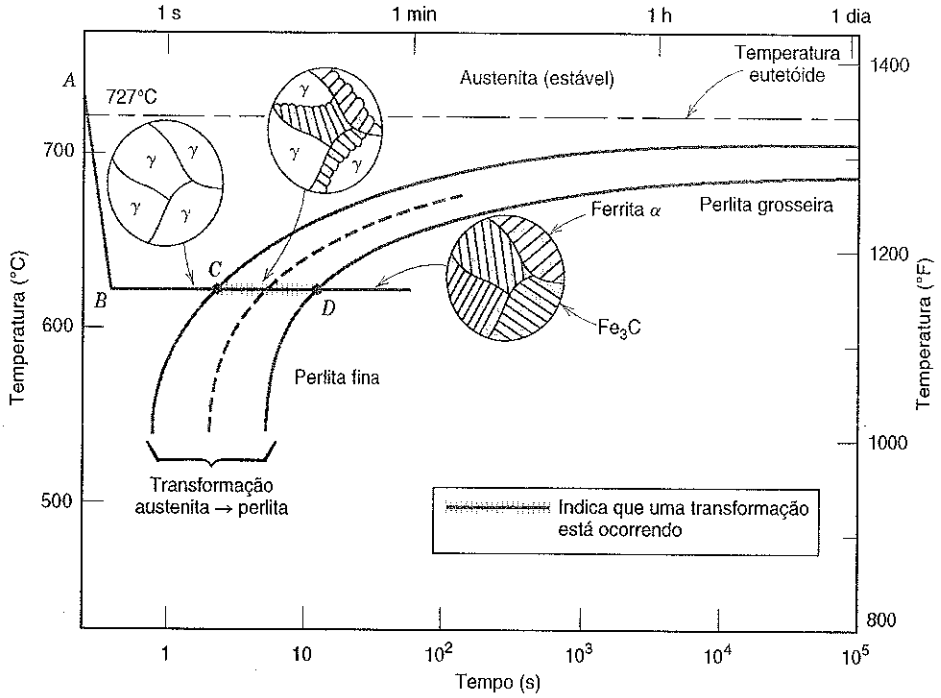


Fig. 10.5 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide, mostrando a superposição da curva para um tratamento térmico isotérmico (*ABCD*). As microestruturas antes, durante e após a transformação da austenita em perlita estão mostradas. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 28.)

transformação da austenita em perlita tem seu início na interseção, ponto *C* (após aproximadamente 3,5 s), e atinge a sua conclusão após transcorridos aproximadamente 15 s, o que corresponde ao ponto *D*. A Fig. 10.5 também mostra representações esquemáticas das microestruturas a vários instantes no tempo durante a progressão da reação.

A razão entre as espessuras das camadas de ferrita e de cementita na perlita é de aproximadamente 8 para 1. Contudo, a espessura absoluta da camada depende da temperatura na qual é permitido o prosseguimento da transformação isotérmica. A temperaturas imediatamente abaixo da temperatura eutetóide, são produzidas camadas relativamente espessas, tanto para a fase ferrita α como para a fase Fe_3C; essa microestrutura é conhecida por **perlita grosseira**, e a região na qual ela se forma está indicada à direita da curva de conclusão na Fig. 10.5. A essas temperaturas, as taxas de difusão são relativamente elevadas, de tal modo que durante a transformação ilustrada na Fig. 9.26 os átomos de carbono podem se difundir ao longo de distâncias relativamente longas, o que resulta na formação de lamelas grossas. Com a diminuição da temperatura, a taxa de difusão do carbono diminui, e as camadas se tornam progressivamente mais finas. A estrutura com camadas finas que é produzida na vizinhança de 540°C é conhecida por **perlita fina**; esta também está indicada na Fig. 10.5. A dependência das propriedades mecânicas em relação à espessura das lamelas será discutida na Seção 10.7. A Fig. 10.6 apresenta fotomicrografias da perlita grosseira e da perlita fina para uma composição eutetóide.

Para ligas ferro-carbono com outras composições, uma fase proeutetóide (ou ferrita ou cementita) coexistirá com a perlita, como foi discutido na Seção 9.14. Dessa forma, também devem ser incluídas no diagrama de transformação isotérmica as curvas adicionais que correspondem a uma transformação proeutetóide. Uma parte de um desses diagramas, para uma liga com 1,13%p C, está mostrada na Fig. 10.7.

BAINITA

A partir da discussão da seção anterior, pareceria razoável esperar que as lamelas alternadas com ferrita e cementita se tornassem mais finas à medida que a temperatura da transformação isotérmica fosse reduzida para abaixo daquela na qual a perlita fina se forma. Mas este não é o caso; outros microconstituintes que são produtos da transformação austenítica são encontrados a essas temperaturas mais baixas. Um desses microconstituintes é conhecido por **bainita**. Além disso, dependendo da temperatura da transformação, dois tipos gerais de bainita têm sido observados: a bainita superior e a bainita inferior. Como ocorre com a perlita, a microestrutura de cada uma dessas bainitas consiste nas fases ferrita e cementita; entretanto, seus arranjos são diferentes da estrutura lamelar alternada encontrada na perlita.

Para temperaturas entre aproximadamente 300 e 540°C, a bainita se forma como uma série de ripas paralelas (isto é, tiras finas e estreitas) ou agulhas de ferrita que se encontram separadas por partículas alongadas da fase cementita. Tal estrutura é conhecida por *bainita superior*, e seus detalhes microestruturais são tão finos que a sua resolução só é possível com o auxílio de um microscópio eletrônico. A Fig. 10.8*a* mostra uma micrografia eletrônica de um grão de bainita superior (posicionada diagonalmente do canto inferior esquerdo para o canto superior direito); as diferentes fases nessa micrografia foram identificadas na figura. Ademais, a fase que está em volta da bainita é a martensita, que será o tópico de uma próxima seção. Além do mais, nenhuma fase proeutetóide se forma com a bainita.

A temperaturas mais baixas, entre aproximadamente 200 e 300°C, a *bainita inferior* é o produto da transformação. Para a bainita inferior, a fase ferrita existe na forma de placas finas (em vez de ripas, como ocorre para a bainita superior), e partículas estreitas de cementita (na forma de bastões ou lâminas muito finas) se formam no interior dessas placas de ferrita. A Fig. 10.8*b* mostra uma micrografia eletrônica da bainita inferior; nessa

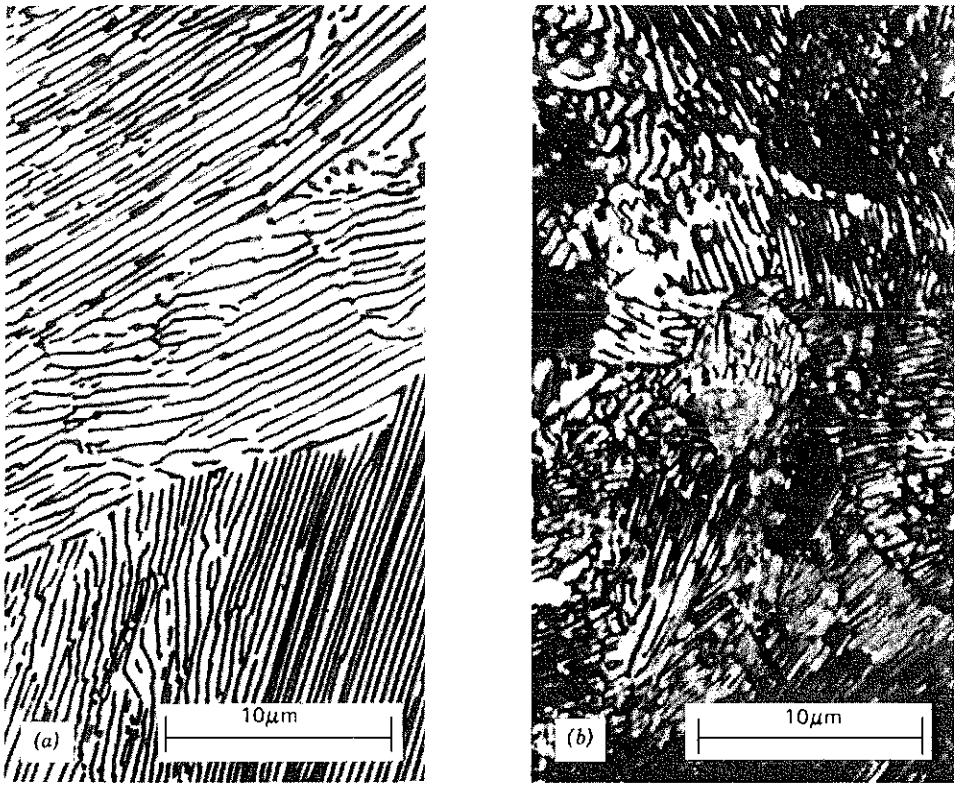


Fig. 10.6 Fotomicrografias de amostras de (*a*) perlita grosseira e (*b*) perlita fina. Ampliação de 3000×. (De K. M. Ralls, et al., *An Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 361. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

micrografia, as placas de bainita aparecem como estruturas com a forma de agulhas, enquanto a fase que as circunda é composta por martensita. Além disso, as partículas de cementita dentro dessas placas de bainita são tão pequenas que não é possível a sua resolução na micrografia; o detalhe esquemático mostrado com essa micrografia representa a estrutura detalhada dessas placas.

A dependência tempo-temperatura da transformação da bainita também pode ser representada no diagrama de transformação isotérmica. Ela ocorre a temperaturas abaixo daquelas nas quais a perlita se forma. As curvas para o início, final e meio da reação são apenas extensões daquelas para a transformação perlítica, como está mostrado na Fig. 10.9, que exibe o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide que foi estendido para temperaturas mais baixas. Todas as três curvas apresentam formato em C e possuem um "joelho" no ponto *N*, onde a taxa de transformação possui um valor máximo. Como pode ser observado, enquanto a perlita se forma acima

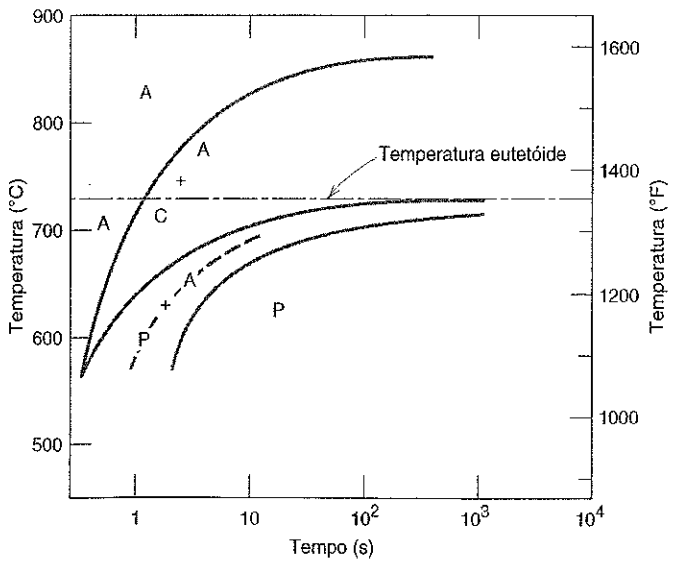


Fig. 10.7 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com 1,13%p C: A, austenita; C, cementita proeutetóide; P, perlita. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 33.)

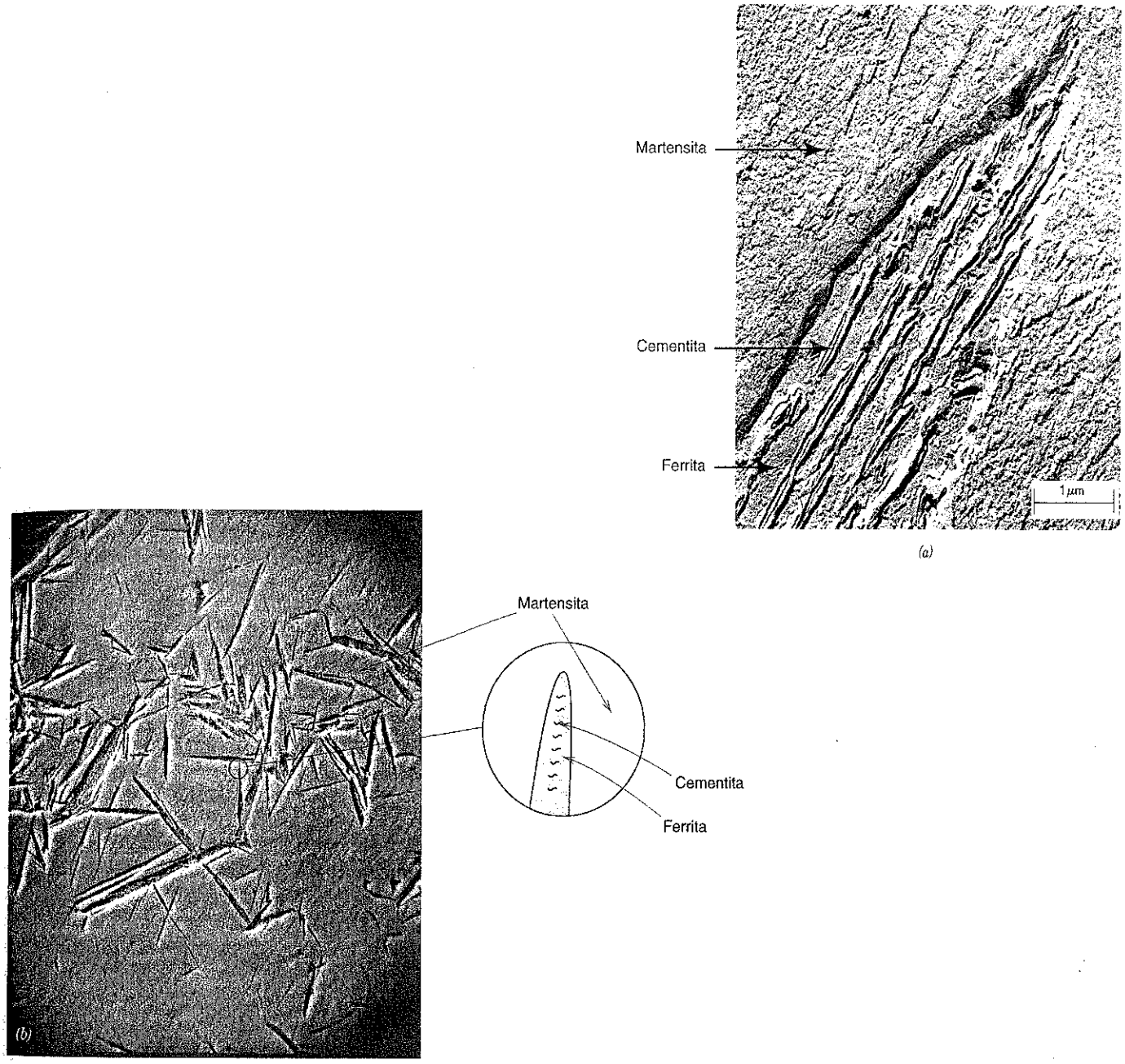


Fig. 10.8 (*a*) Micrografia eletrônica de transmissão de réplica que mostra a estrutura da bainita superior. Um grão de bainita passa do canto inferior esquerdo para o canto superior direito da figura, e este consiste em partículas de Fe_3C alongadas e em forma de agulha, no interior de uma matriz de ferrita. A fase que circunda a bainita é a martensita. (Reproduzido com permissão de *Metals Handbook*, Vol. 8, 8th edition, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1973.) (*b*) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a bainita inferior em uma matriz de martensita para um aço AISI que foi transformado isotermicamente a uma temperatura de 300°C. O detalhe mostra a extremidade de um grão de bainita inferior. Ampliação de 2300×. (De John D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, p. 502. Copyright © 1975 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

do joelho, isto é, ao longo da faixa de temperaturas entre aproximadamente 540 e 727°C (1000 a 1341°F), em tratamentos isotérmicos realizados a temperaturas entre aproximadamente 215 e 540°C (420 e 1000°F) o produto da transformação é a bainita. Os regimes de temperatura ao longo dos quais a bainita superior e a bainita inferior se formam estão indicados na Fig. 10.9.

Também deve ser observado que as transformações perlítica e bainítica são, na realidade, concorrentes uma com a outra, de tal modo que uma vez que uma dada fração de uma liga tenha se transformado em perlita ou bainita, a transformação no outro microconstituinte não é possível sem que haja um reaquecimento para formar austenita.

A propósito, deve ser mencionado que a cinética da transformação da bainita (abaixo do joelho na Fig. 10.9) obedece à Eq. 10.3; isto é, a taxa ($1/t_{0,5}$, Eq. 10.2) aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Além disso, as cinéticas de muitas transformações em estado sólido são representadas por essa curva característica com forma de C.

CEMENTITA GLOBULIZADA

Se uma liga de aço que possui uma microestrutura perlítica ou bainítica for aquecida e deixada a uma temperatura abaixo da temperatura eutetóide durante um período suficientemente lon-

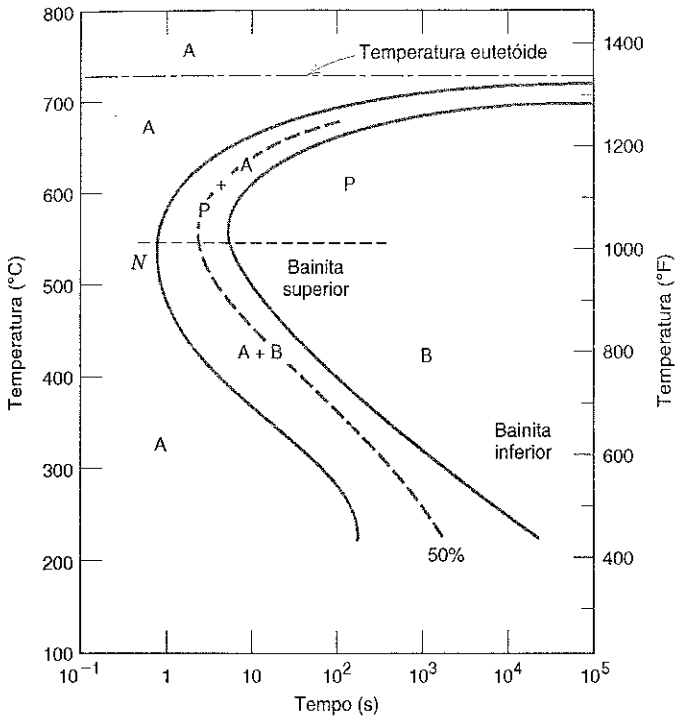


Fig. 10.9 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide, incluindo as transformações da austenita em perlita (A-P) e da austenita em bainita (A-B). (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 28.)

go, por exemplo, a aproximadamente 700°C (1700°F) por entre 18 e 24 horas, uma outra microestrutura irá se formar.* Ela é conhecida por **cementita globulizada** (Fig. 10.10). Em lugar das lamelas alternadas de ferrita e cementita (perlita), ou das microestruturas observadas para as bainitas superior e inferior, a fase Fe_3C aparece como partículas com aspecto esférico que estão encerradas em uma matriz contínua da fase α. Essa transformação ocorreu mediante uma difusão adicional de carbono, sem qualquer alteração nas composições ou quantidades relativas das fases ferrita e cementita. A fotomicrografia na página inicial desse capítulo mostra um aço perlítico que se transformou parcialmente em cementita globulizada. A força motriz para essa transformação é a redução na área de contornos entre as fases α e Fe_3C. A cinética da formação da cementita globulizada não está incluída nos diagramas de transformação isotérmica.

MARTENSITA

Ainda um outro microconstituinte, ou fase, conhecido por **martensita** é formado quando ligas ferro-carbono austenitizadas são resfriadas rapidamente (ou temperadas) até uma temperatura relativamente baixa (na vizinhança da temperatura ambiente). A martensita é uma estrutura monofásica que não se encontra em equilíbrio, resultante de uma transformação sem difusão da austenita. Ela pode ser considerada como sendo um produto da transformação que compete com a perlita e a bainita. A transformação martensítica ocorre quando a taxa de têmpera é rápida o suficiente para prevenir a difusão do carbono. Qualquer difusão que porventura venha a ocorrer resultará na formação das fases ferrita e cementita.

*Este tratamento térmico é conhecido como recozimento subcrítico. (N. do R.)

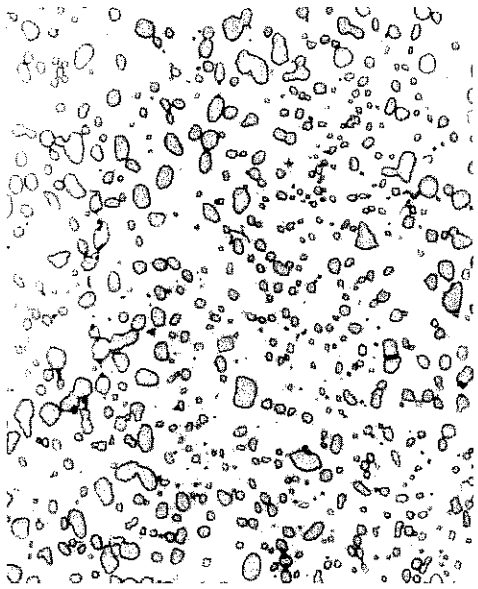


Fig. 10.10 Fotomicrografia de um aço que possui uma microestrutura de cementita globulizada. As partículas pequenas são de cementita; a fase contínua consiste em ferrita α. Ampliação de 1000×. (Copyright 1971 pela United States Steel Corporation.)

A transformação martensítica não é bem compreendida. Entretanto, um grande número de átomos experimenta movimentos cooperativos, no sentido de que existe apenas um pequeno deslocamento de cada átomo em relação aos seus vizinhos. Isso ocorre de maneira tal que a austenita CFC experimenta uma transformação polimórfica em uma martensita tetragonal de corpo centrado (TCC). Uma célula unitária dessa estrutura cristalina (Fig. 10.11) consiste simplesmente em um cubo de corpo centrado que foi alongado ao longo de uma das suas dimensões; essa estrutura é muito diferente daquela para a ferrita CCC. Todos os átomos de carbono permanecem como impurezas intersticiais na martensita; como tal, eles constituem uma solução sólida supersaturada capaz de se transformar rapidamente em outras estruturas, se aquecidos a temperaturas nas quais as taxas de difusão se tornam apreciáveis. Muitos aços, no entanto, retêm quase indefinidamente a sua estrutura martensítica quando mantidos à temperatura ambiente.

A transformação martensítica não é, contudo, exclusiva das ligas ferro-carbono. Ela é encontrada em outros sistemas e é caracterizada, em parte, pela transformação com ausência de difusão.

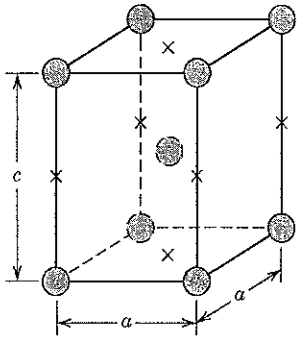


Fig. 10.11 A célula unitária tetragonal de corpo centrado (TCC) para o aço martensítico mostrando átomos de ferro (círculos) e os sítios que podem ser ocupados por átomos de carbono (cruzes). Para essa célula unitária tetragonal, $c > a$.

Uma vez que a transformação martensítica não envolve difusão, ela ocorre quase instantaneamente; os grãos de martensita nucleiam e crescem a uma taxa muito rápida, equivalente à velocidade do som no interior da matriz da austenita. Dessa forma, a taxa de transformação martensítica, para todas as finalidades práticas, é independente do tempo.

Duas microestruturas martensíticas muito diferentes são encontradas em ligas ferro-carbono: em ripas e lenticular. Para ligas que contêm menos do que cerca de 0,6%p C, os grãos de martensita se formam como ripas (isto é, placas longas e finas, tais como as lâminas de uma folha de grama), lado a lado, alinhados paralelamente uns aos outros. Além disso, essas ripas estão agrupadas em entidades estruturais maiores, conhecidas por blocos; a morfologia dessa *martensita em ripa* (ou *maciça*) está representada esquematicamente na Fig. 10.12. Os detalhes microestruturais desse tipo de martensita são muito finos para serem revelados através de microscopia ótica; portanto, devem ser empregadas técnicas de micrografia eletrônica.

A *martensita lenticular* (ou *em placas*) é encontrada tipicamente em ligas ferro-carbono que contêm concentrações de carbono superiores a aproximadamente 0,6%p C. Com essa estrutura, os grãos de martensita adquirem uma aparência em formato de agulha (isto é, lenticular) ou em formato de placas, como está indicado na fotomicrografia da Fig. 10.13. Nessa figura, os grãos de martensita lenticular são mostrados como as regiões escuras, enquanto a fase branca é composta de austenita retida, que não se transformou durante o resfriamento rápido. Os grãos em forma de agulha da martensita lenticular também podem ser observados na Prancha Colorida F.

Deve-se observar que, como já mencionado anteriormente, esses dois tipos de martensita, bem como outros microconstituintes (por exemplo, a perlita e a bainita) podem coexistir.

Sendo uma fase fora de equilíbrio, a martensita não aparece no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Fig. 9.22). A transformação da austenita em martensita está, no entanto, representada no diagrama de transformação isotérmica. Uma vez que a transformação martensítica ocorre sem difusão e é instantânea, ela não está representada nesse diagrama, como estão as reações perlítica e bainítica. O início dessa transformação está representado através de uma linha horizontal designada por *M* (início) (Fig. 10.14). Duas outras linhas horizontais e tracejadas, identificadas por *M*(50%) e *M*(90%), indicam os percentuais da transformação de austenita em martensita. As temperaturas nas quais

Fig. 10.13 Fotomicrografia mostrando a microestrutura martensítica lenticular ou em placas. Os grãos com formato de agulha são a fase martensita, enquanto as regiões em branco representam a austenita que não se transformou durante o processo de resfriamento rápido (têmpera). Ampliação de 1220×. (Essa fotomicrografia é uma cortesia da United States Steel Corporation.)

essas linhas estão localizadas variam de acordo com a composição da liga, porém, de qualquer forma, elas devem ser relativamente baixas, pois a difusão do carbono deve ser virtualmente inexistente. A natureza horizontal e linear dessas linhas indica

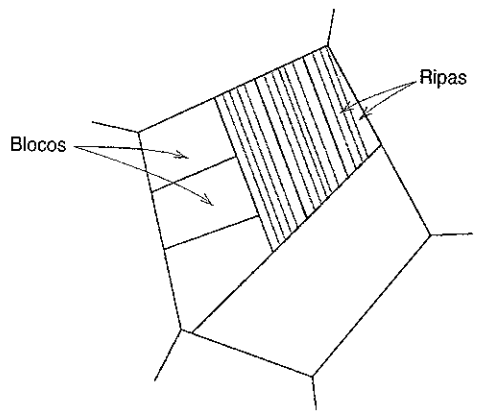


Fig. 10.12 Diagrama esquemático mostrando as características microestruturais da martensita em ripas ou martensita maciça. (Adaptado de A. R. Marder e J. I. Goldstein, Editors, *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, The Metallurgical Society of AIME, 1984.)

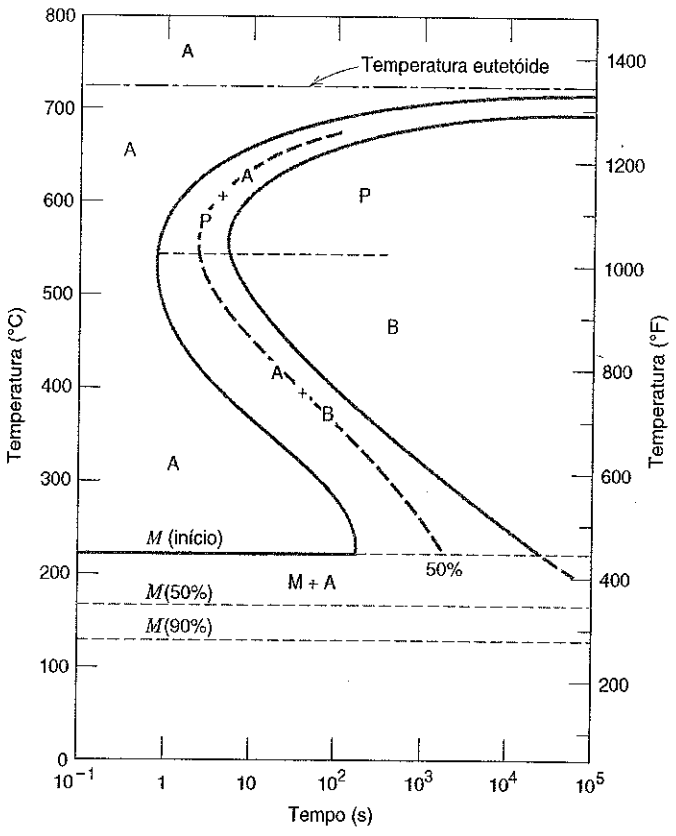


Fig. 10.14 O diagrama de transformação isotérmica completo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide: A, austenita; B, bainita; M, martensita; P, perlita.

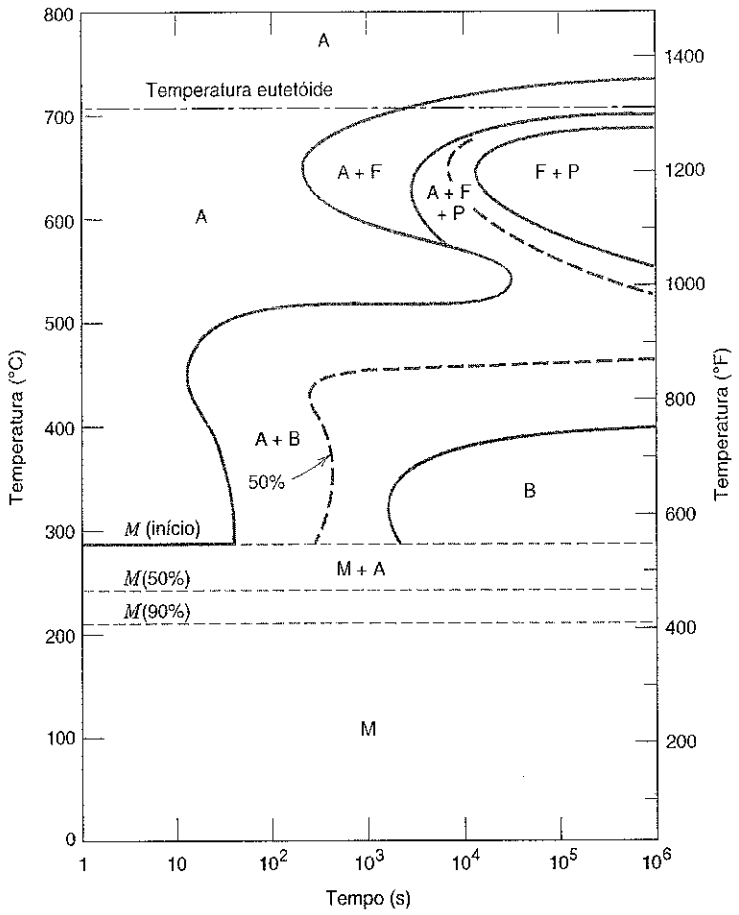


Fig. 10.15 O diagrama de transformação isotérmica para um aço-liga (tipo 4340): A, austenita; B, bainita; P, perlita; M, martensita; F, ferrita proeutetóide. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 181.)

que a transformação martensítica é independente do tempo; ela é uma função exclusivamente da temperatura para a qual a liga é resfriada rapidamente ou temperada. Uma transformação desse tipo é conhecida por **transformação atérmica**.

Considere uma liga com composição eutetóide que é resfriada muito rapidamente desde uma temperatura acima de 727°C (1341°F) até, digamos, 165°C (330°F). A partir do diagrama de transformação isotérmica (Fig. 10.14), pode-se observar que 50% da austenita irão se transformar imediatamente em martensita; e, enquanto essa temperatura for mantida, não existirá qualquer transformação adicional.

A presença de outros elementos de liga além do carbono (por exemplo, Cr, Ni, Mo e W) pode causar alterações significativas nas posições e nas formas das curvas nos diagramas de transformação isotérmica. Essas alterações incluem (1) o deslocamento do joelho da transformação da austenita em perlita para tempos mais longos (e também do joelho da fase proeutetóide, caso tal seja existente) e (2) a formação de um joelho separado para a bainita. Essas alterações podem ser observadas pela comparação entre as Figs. 10.14 e 10.15, que representam diagramas de transformação isotérmica para o aço carbono e aço-liga, respectivamente.

Os aços onde o carbono é o principal elemento de liga são conhecidos por **aço comum ao carbono**, enquanto os **aços-liga** contêm concentrações apreciáveis de outros elementos, incluindo aqueles citados no parágrafo anterior. O Cap. 12 aborda de forma mais abrangente a classificação e as propriedades das ligas ferrosas.

Problema-Exemplo 10.1

Usando o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (Fig. 10.14), especifique a natureza da microestrutura final (em termos dos microconstituintes presentes e das porcentagens aproximadas) de uma pequena amostra que foi submetida aos seguintes tratamentos tempo-temperatura. Em cada caso, suponha que a amostra se encontra inicialmente a uma temperatura de 760°C (1400°F), e que ela foi mantida a essa temperatura por um tempo suficiente para que fosse atingida uma estrutura austenítica completa e homogênea.

(a) Resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção dessa temperatura durante 10^4 s, e em seguida resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

(b) Resfriamento rápido até 250°C (480°F), manutenção dessa temperatura durante 100 s, e em seguida resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

(c) Resfriamento rápido até 650°C (1200°F), manutenção dessa temperatura durante 20 s, resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura durante 10^3 s, e em seguida resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

SOLUÇÃO

Os trajetos tempo-temperatura percorridos em todos os três tratamentos estão mostrados na Fig. 10.16. Em cada caso, o resfriamento inicial é rápido o suficiente para prevenir a ocorrência de qualquer transformação.

(a) A 350°C, a austenita se transforma isotermicamente em bainita; essa reação começa após cerca de 10 s e atinge o seu término após transcorridos aproximadamente 500 s. Portanto, passados 10^4 s, como foi estipulado nesse problema, 100% da amostra encontra-se na forma de bainita, e nenhuma transformação adicional é possível, apesar de a linha de resfriamento rápido final passar através da região no diagrama que equivale à martensita.

(b) Nesse caso, leva-se aproximadamente 150 s a 250°C para que a transformação em bainita tenha o seu início, de modo que a 100 s a amostra ainda se encontra 100% na forma de austenita. À medida que a amostra é resfriada através da região da martensita, tendo início a uma temperatura de aproximadamente 215°C, progressivamente uma maior quantidade da austenita se transforma instantaneamente em martensita. Essa transformação já está concluída no momento em que a temperatura ambiente é atingida, de tal modo que a microestrutura final consiste em 100% de martensita.

(c) Para a curva isotérmica a 650°C, a perlita começa a se formar após cerca de 7 s; depois de transcorridos 20 s, apenas cerca de 50% da amostra se transformou em perlita. O resfriamento rápido até 400°C está indicado pela linha vertical. Durante esse resfriamento, muito pouca, se é que alguma, austenita residual irá se transformar em perlita ou bainita, embora a curva de resfriamento passe através das regiões da perlita e da bainita no diagrama. A 400°C, começamos a cronometrar o tempo, essencialmente no instante zero (como está indicado na Fig. 10.16); dessa forma, após passados 10^3 segundos, todos os 50% de austenita residual terão se transformado completamente em bainita. Com o resfriamento rápido (têmpera) até a temperatura ambiente, nenhuma transformação adicional é possível, uma vez que não existe qualquer austenita residual; dessa forma, a microestrutura final à temperatura ambiente consiste em 50% de perlita e 50% de bainita.

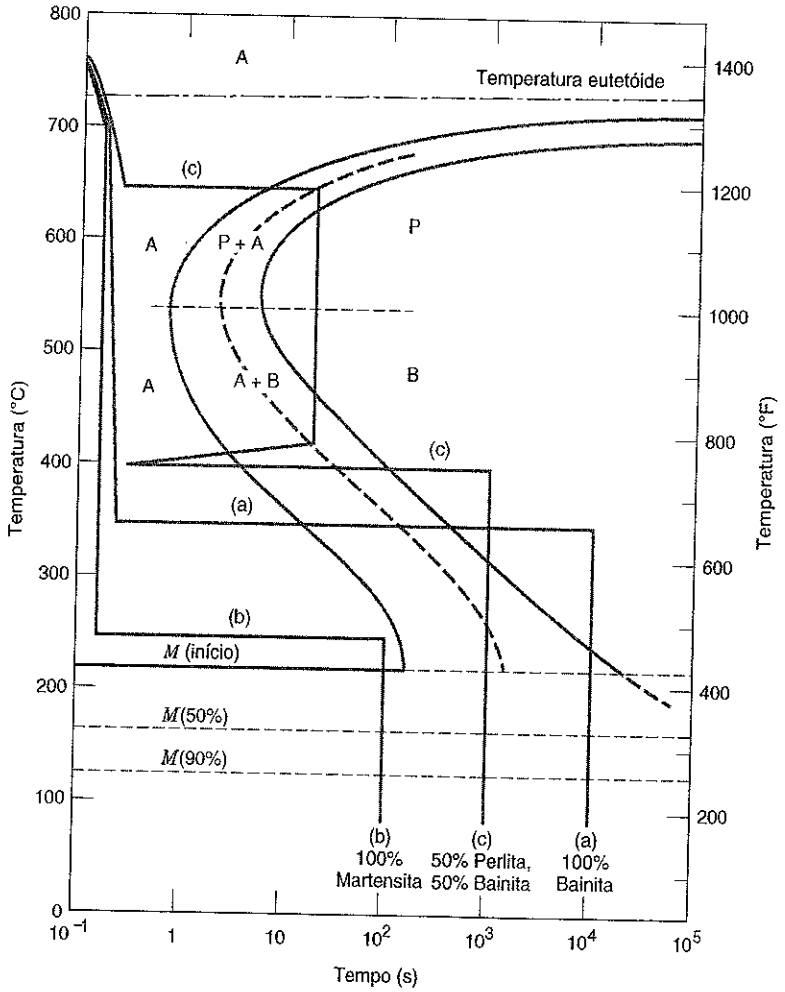


Fig. 10.16 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide e os tratamentos térmicos isotérmicos (a), (b) e (c) no Problema-Exemplo 10.1.

10.6 Diagramas de Transformação por Resfriamento Contínuo

Os tratamentos térmicos isotérmicos não são os mais práticos de serem conduzidos, pois uma liga deve ser resfriada rapidamente e mantida a uma temperatura elevada desde uma temperatura mais alta, acima da temperatura eutetóide. A maioria dos tratamentos térmicos para os aços envolve o resfriamento contínuo de uma amostra até a temperatura ambiente. Um diagrama de transformação isotérmica só é válido para condições de temperatura constante, e tal diagrama deve ser modificado para transformações que ocorrem quando a temperatura está em constante mudança. Para uma situação de resfriamento contínuo, o tempo exigido para que uma reação tenha o seu início e o seu término é retardado. Dessa forma, as curvas isotérmicas são deslocadas para tempos mais longos e para temperaturas menores, como está indicado na Fig. 10.17 para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide. Um gráfico contendo essas curvas modificadas para o início e o término da reação é conhecido por **diagrama de transformação por resfriamento contínuo** (*TRC*). Pode ser mantido algum controle sobre a taxa de variação da temperatura, dependendo do meio de resfriamento. Duas curvas de resfriamento correspondendo a uma taxa de resfriamento moderadamente rápida e a uma taxa de resfriamento lenta estão superpostas e identificadas na Fig. 10.18, novamente para um aço com composição eutetóide. A transformação tem seu início após um período de tempo que corresponde à interseção da curva de resfriamento com a curva de início da reação, e termina com o cruzamento da curva para o término da transformação. Os produtos microestruturais para as curvas da taxa de resfriamento moderadamente rápido e da taxa de resfriamento lento na Fig. 10.18 são a perlita fina e a perlita grosseira, respectivamente.

Normalmente, a bainita não irá se formar quando uma liga com composição eutetóide ou, para tal, qualquer aço comum ao carbono for resfriado continuamente até a temperatura ambiente. Isso ocorre porque toda a austenita terá se transformado em perlita pela ocasião em que a transformação em bainita se tornar possível. Dessa forma, a região que representa a transformação da austenita em perlita termina imediatamente antes do joelho (Fig. 10.18), como está indicado pela curva *AB*. Para qualquer curva de resfriamento que passe através de *AB* na Fig. 10.18, a transformação termina no ponto de interseção; com a continuidade do resfriamento, a austenita não reagida começa a se transformar em martensita ao se cruzar a linha *M*(início).

Em relação à representação da transformação martensítica, as linhas *M*(início), *M*(50%) e *M*(90%) ocorrem a temperaturas idênticas tanto no diagrama de transformação isotérmica como no diagrama de transformação por resfriamento contínuo. Isso pode ser verificado para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide mediante comparação entre as Figs. 10.14 e 10.17.

Para o resfriamento contínuo de uma liga de aço, existe uma taxa de têmpera crítica, que representa a taxa mínima de têmpe-

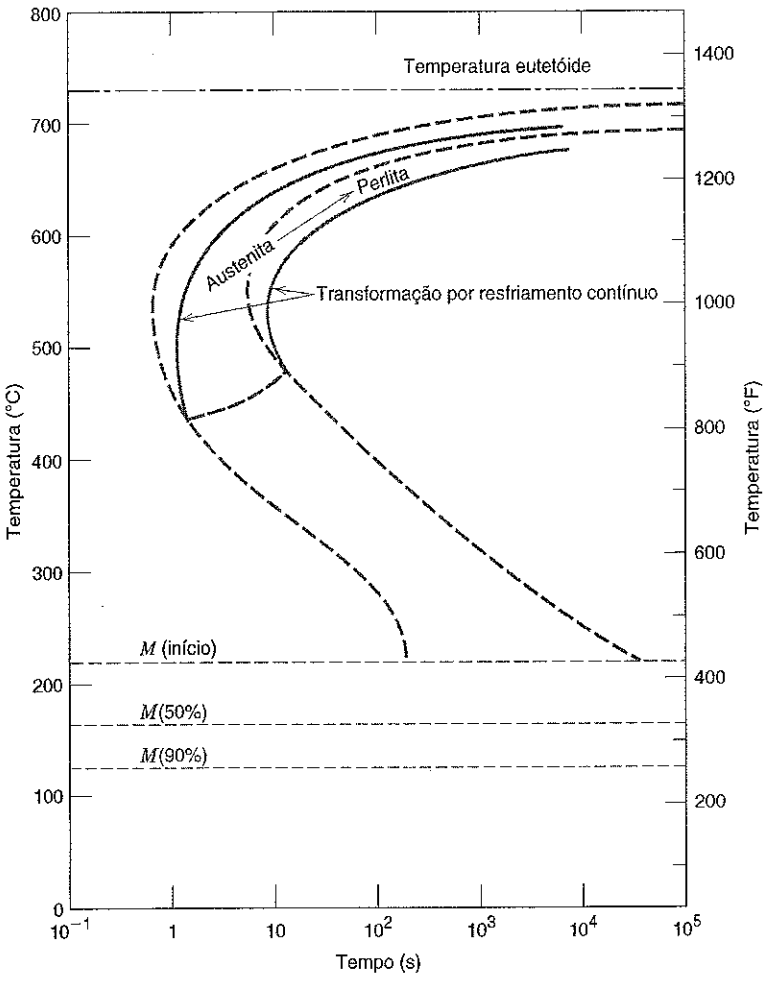


Fig. 10.17 Superposição dos diagramas de transformação isotérmica e transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 376.)

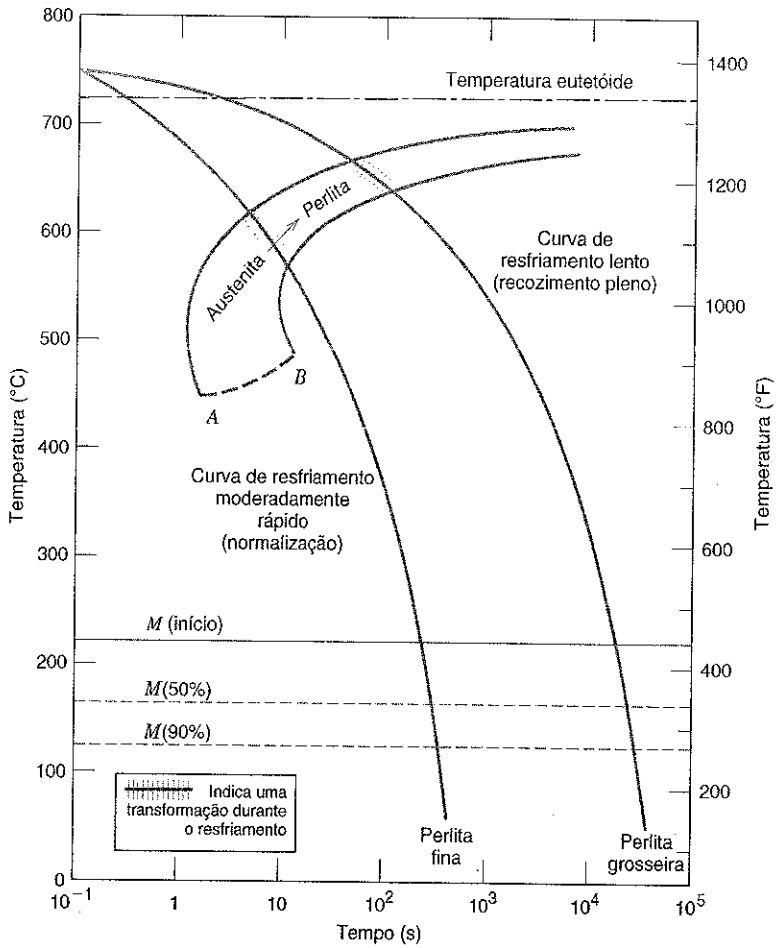


Fig. 10.18 Curvas de resfriamento moderadamente rápido e de resfriamento lento superpostas sobre um diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide.

ra que irá produzir uma estrutura totalmente martensítica. Essa taxa de resfriamento crítica, quando incluída no diagrama de transformação por resfriamento contínuo, irá desencontrar por pouco do joelho no qual a transformação em perlita tem início, como está ilustrado na Fig. 10.19. Como mostra a figura, apenas a martensita irá existir para taxas de resfriamento rápido superiores à crítica; além disso, existirá uma faixa de taxas ao longo da qual tanto a perlita como a martensita serão produzidas. Finalmente, uma estrutura totalmente perlítica se desenvolve para baixas taxas de resfriamento.

O carbono e outros elementos de liga também deslocam os joelhos da perlita (bem como a fase proeutetóide) e da bainita para tempos mais longos, dessa forma diminuindo a taxa de resfriamento crítica. De fato, uma das razões para adicionar elementos de liga aos aços consiste em se facilitar a formação da martensita, de modo que estruturas totalmente martensíticas possam se desenvolver em seções retas relativamente espessas. A Fig. 10.20 mostra o diagrama de transformação por resfriamento contínuo para o mesmo aço-liga cujo diagrama de transformação isotérmica está apresentado na Fig. 10.15. A presença do joelho da bainita é responsável pela possibilidade da formação da bainita durante um tratamento térmico por resfriamento contínuo. Várias curvas de resfriamento superpostas na Fig. 10.20 indicam a taxa de resfriamento crítica, e também como o comportamento da transformação e a microestrutura final são influenciados pela taxa de resfriamento.

Bastante interessante é o fato de que a taxa de resfriamento crítica é diminuída até mesmo pela presença de carbono. De fato, ligas ferro-carbono que contêm menos do que cerca de 0,25%p de carbono não são normalmente tratadas termicamente para formar a martensita, uma vez que são necessárias taxas de têmpera muito rápidas para serem utilizadas na prática. Outros elementos de liga especialmente efetivos em tornar os aços tratáveis termicamente são o cromo, o níquel, a molibdênio, o manganês, o silício e o tungstênio; contudo, esses elementos devem se encontrar na forma de uma solução sólida com a austenita quando do procedimento de têmpera.

Em resumo, os diagramas de transformação isotérmica e por resfriamento contínuo são, em um sentido, diagramas de fases onde o parâmetro tempo é introduzido. Cada um deles é determinado experimentalmente para uma liga com uma composição específica, onde as variáveis são a temperatura e o tempo. Esses diagramas permitem prever a microestrutura após um dado intervalo de tempo em tratamentos térmicos a temperatura constante e por resfriamento contínuo, respectivamente.

10.7 Comportamento Mecânico de Ligas Ferro-Carbono

Agora iremos discutir o comportamento mecânico de ligas ferro-carbono que contêm as microestruturas que foram discutidas até o momento, quais sejam, as perlitas fina e grosseira, a cementita globulizada, a bainita e a martensita. Para todas as microestruturas, com exceção da martensita, duas fases estão presentes

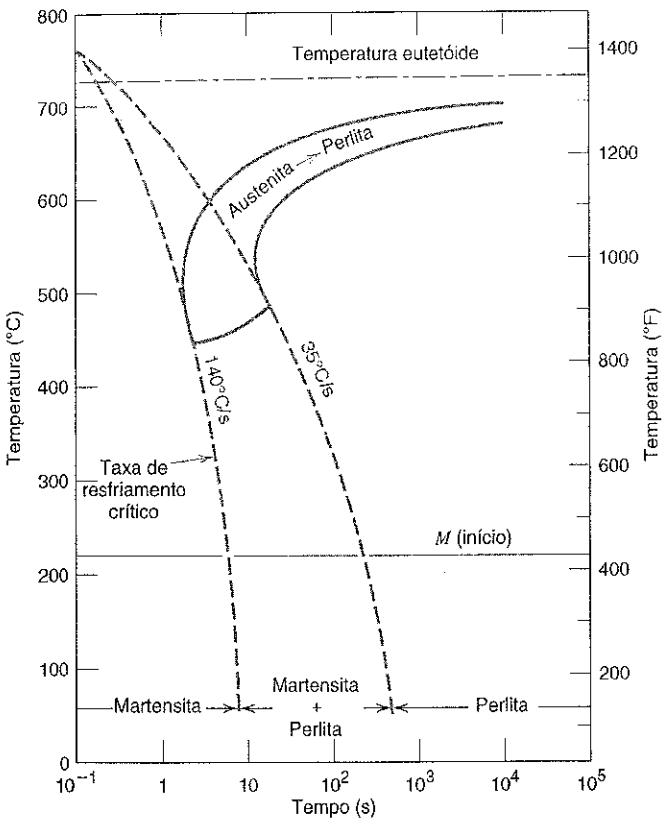


Fig. 10.19 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide e a superposição das curvas de resfriamento, demonstrando a dependência da microestrutura final em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento.

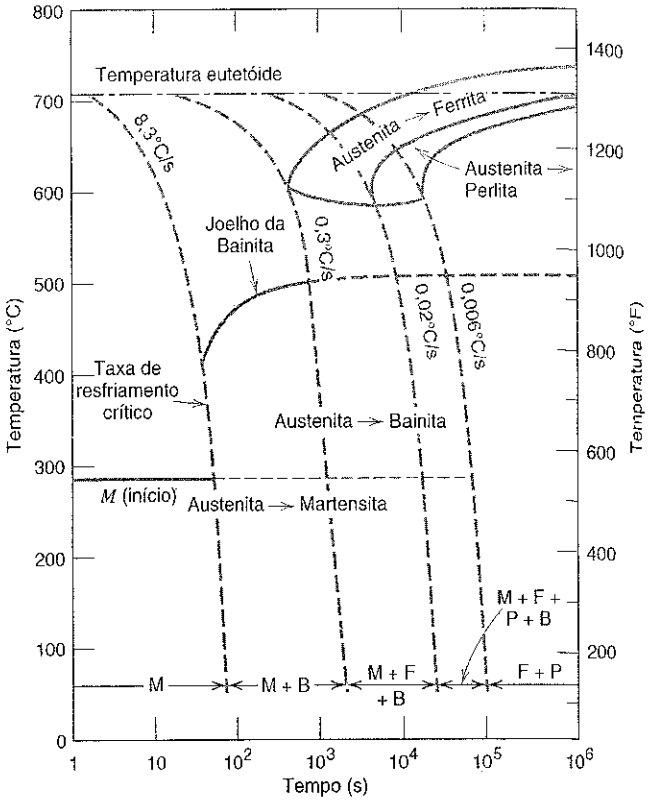


Fig. 10.20 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para um aço-liga (tipo 4340) e a superposição de várias curvas de resfriamento, demonstrando a dependência da microestrutura final dessa liga em relação às transformações que ocorrem durante o resfriamento. (Adaptado de H. E. Mc Gannon, Editor, *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 9th edition, United States Steel Corporation, Pittsburgh, 1971, p. 1096.)

(isto é, a ferrita e a cementita); e assim, está proporcionada uma oportunidade para se explorar várias relações propriedade mecânica-microestrutura que são existentes para essas ligas.

PERLITA

A cementita é muito mais dura, porém muito mais frágil do que a ferrita. Dessa forma, aumentando a fração de Fe_3C em uma liga de aço enquanto se mantém outros elementos microestruturais constantes irá resultar em um material mais duro e mais resistente. Isso está demonstrado na Fig. 10.21*a*, onde os limites de resistência à tração e de escoamento, bem como o índice de dureza Brinell, estão plotados como uma função da porcentagem em peso de carbono (ou, de maneira equivalente, como a porcentagem de Fe_3C) para aços compostos por perlita fina. Todos os três parâmetros aumentam com o aumento da concentração de carbono. Uma vez que a cementita é mais frágil, o aumento do seu teor resultará em uma diminuição tanto na dutilidade como na tenacidade (ou energia de impacto). Esses efeitos estão mostrados na Fig. 10.21*b* para os mesmos aços perlíticos.

A espessura da camada de cada fase — ferrita e cementita — na microestrutura também influencia o comportamento mecânico do material. A perlita fina é mais dura e mais resistente do que a perlita grosseira, como está demonstrado na Fig. 10.22*a*, que mostra o gráfico da dureza em função da concentração de carbono.

As razões para esse comportamento estão relacionadas com fenômenos que ocorrem nos contornos entre fases α-Fe_3C. Em primeiro lugar, existe um elevado grau de aderência entre as duas fases através do contorno. Portanto, a fase cementita, forte e rígida, restringe severamente a deformação da fase ferrita, mais macia, nas regiões adjacentes ao contorno; dessa forma, pode-se dizer que a cementita reforça a ferrita. O grau desse reforço é substancialmente maior na perlita fina, devido à maior área de contornos de fases por unidade de volume do material. Ademais, os contornos de fases servem como barreiras ao movimento das discordâncias, da mesma maneira que os contornos de grãos (Seção 7.8). Para a perlita fina existem mais contornos através dos quais uma discordância deve passar durante a deformação plástica. Dessa forma, o maior reforço e a maior restrição ao movimento das discordâncias na perlita fina são responsáveis pela sua maior dureza e resistência.

A perlita grosseira é mais dútil do que a perlita fina, como está ilustrado na Fig. 10.22*b*, onde está mostrada a redução de área em função da concentração de carbono para os dois tipos de microestrutura. Esse comportamento resulta da maior restrição à deformação plástica na perlita fina.

CEMENTITA GLOBULIZADA

Outros elementos da microestrutura estão relacionados à forma e à distribuição das fases. Nesse sentido, a fase cementita possui formas e arranjos muito diferentes nas microestruturas da perlita e da cementita globulizada (Figs. 10.6 e 10.10). As ligas que contêm microestrutura perlítica possuem uma maior resistência e maior dureza do que aquelas que possuem microestrutura de cementita globulizada. Isso está demonstrado na Fig. 10.22*a*, onde são comparadas as durezas em função da porcentagem em peso de carbono da cementita globulizada com os dois outros tipos de estrutura da perlita. Esse comportamento é novamente

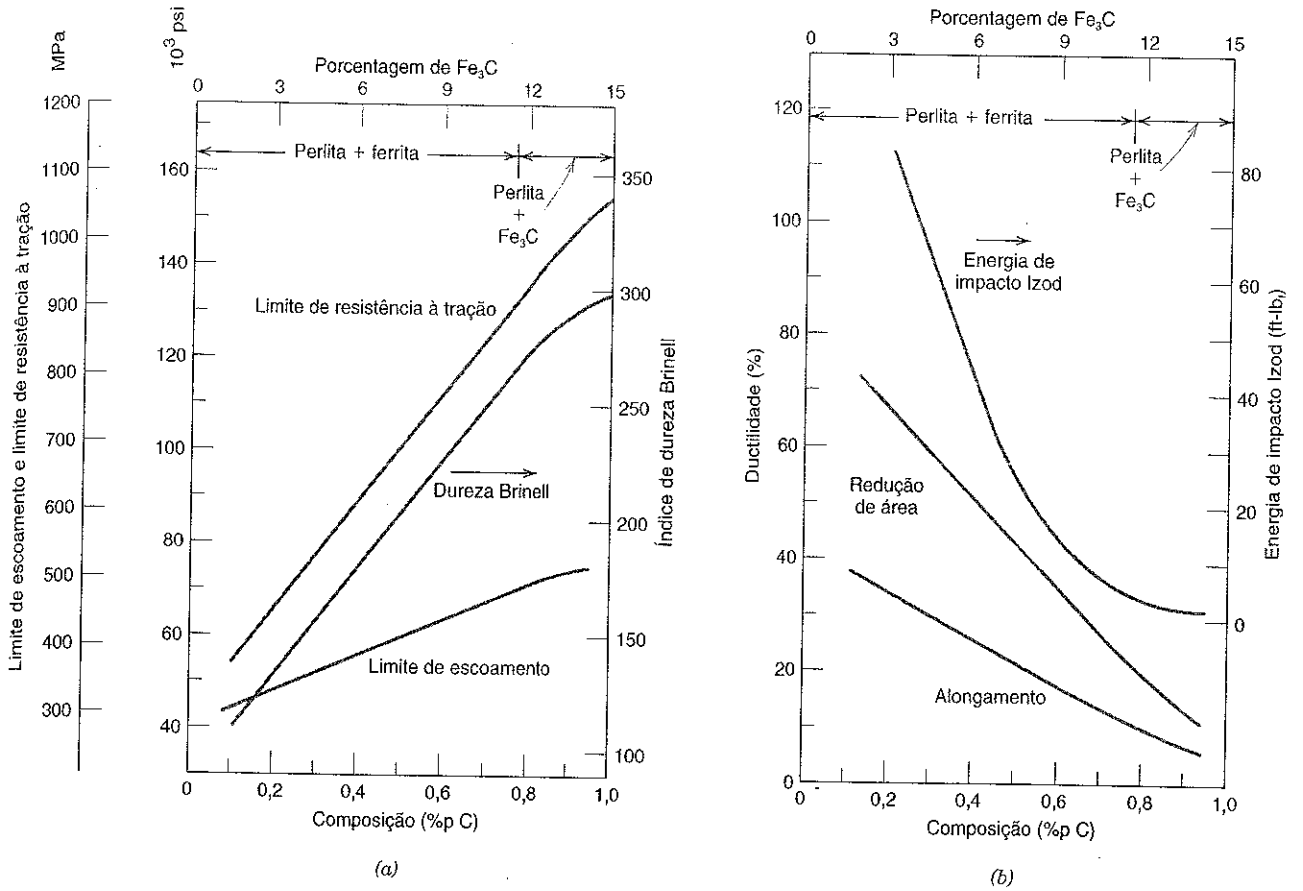


Fig. 10.21 (*a*) Limite de escoamento, limite de resistência à tração e índice de dureza Brinell em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem microestruturas compostas por perlita fina. (*b*) Dutilidade (%AL e %RA) e a energia de impacto Izod em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem suas microestruturas compostas por perlita fina. (Dados obtidos de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9th edition, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, p. 9.)

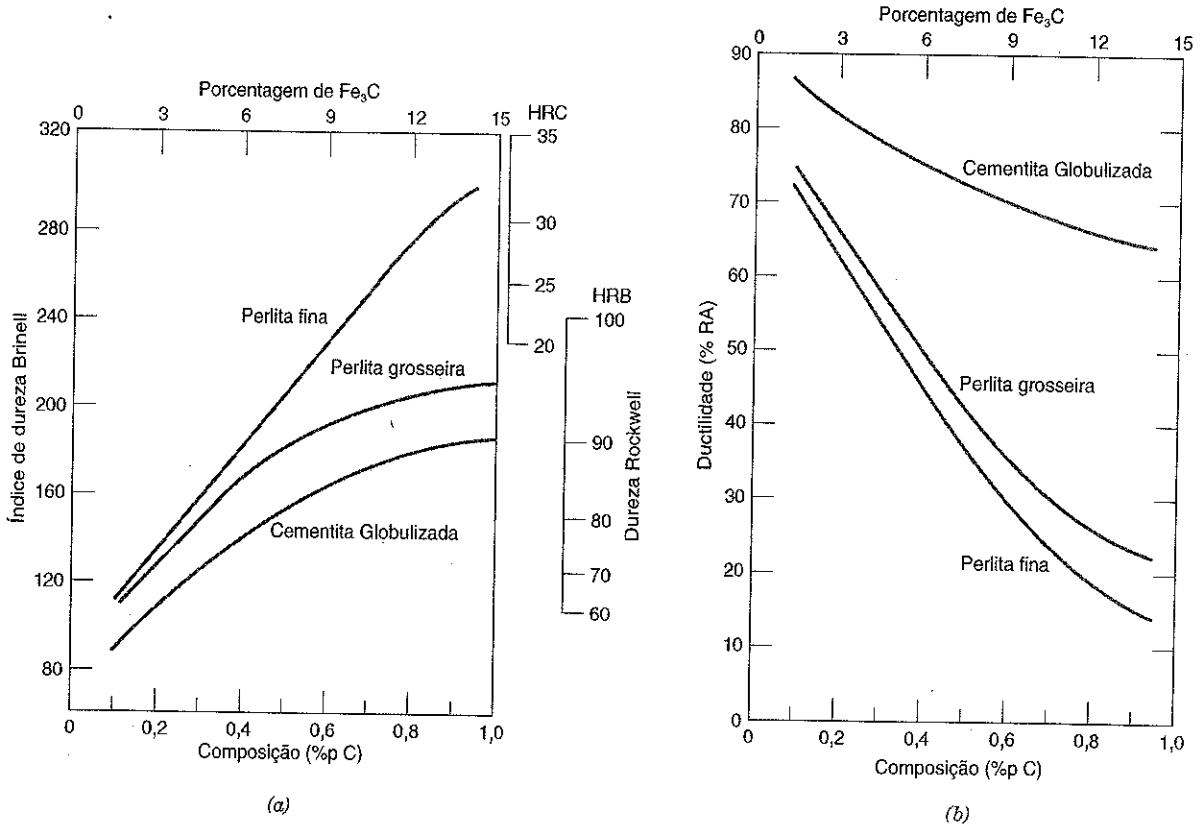


Fig. 10.22 (*a*) Durezas Brinell e Rockwell em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem microestruturas de perlitas fina e grosseira, bem como de cementita globulizada. (*b*) Dutilidade (%RA) em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem microestruturas de perlitas fina e grosseira, bem como de cementita globulizada. (Dados obtidos de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9th edition, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, pp. 9 e 17.)

explicado em termos do reforço e da restrição ao movimento das discordâncias através dos contornos entre as fases ferrita e cementita, como foi discutido acima. Existe uma menor área de contornos por unidade de volume na cementita globulizada e, conseqüentemente, a deformação plástica não está tão restrita, o que dá origem a um material relativamente macio e fraco. De fato, de todas as ligas de aço, aquelas que são as mais macias e mais fracas possuem uma microestrutura de cementita globulizada.

Como seria esperado, os aços esferoiditizados são extremamente dúcteis, muito mais do que a perlita fina ou a perlita grosseira (Fig. 10.22*b*). Além disso, eles são notavelmente tenazes, pois qualquer trinca pode encontrar apenas uma fração muito pequena das partículas frágeis de cementita à medida que ela se propaga através da dúctil matriz de ferrita.

BAINITA

Uma vez que os aços bainíticos possuem uma estrutura mais fina (isto é, partículas de ferrita α e Fe_3C menores), eles são, em geral, mais resistentes e mais duros do que os aços perlíticos; porém, ainda assim eles exibem uma combinação desejável de resistência e ductilidade. A Fig. 10.23 exibe a influência da temperatura de transformação sobre o limite de resistência à tração e à dureza para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide. As faixas de temperatura ao longo das quais a perlita e a bainita se formam (de maneira coerente com o diagrama de transformação isotérmica para essa liga, Fig. 10.9) estão anotadas na parte superior da Fig. 10.23.

MARTENSITA

Das várias microestruturas que podem ser produzidas para uma dada liga de aço, a martensita é a mais dura, a mais resistente e, além disso, a mais frágil; ela possui, na realidade, uma ductilidade desprezível. A sua dureza depende do teor de carbono, até aproximadamente 0,6%p, como está demonstrado na Fig. 10.24, na qual está plotada a dureza da martensita e da perlita fina em função da porcentagem em peso de carbono. Em contraste com os aços perlíticos, acredita-se que a resistência e a dureza da martensita não estão relacionadas com a microestrutura. Em vez disso, essas propriedades são atribuídas à eficiência dos átomos de carbono intersticiais em restringir o movimento das discordâncias (na forma de um efeito de solução sólida, Seção 7.9), bem como ao número relativamente pequeno de sistemas de escorregamento (ao longo dos quais as discordâncias se movem) para a estrutura TCC.

A austenita é ligeiramente mais densa do que a martensita, portanto, durante a transformação de fases que tem lugar com o processo de têmpera, existe um aumento líquido no volume. Conseqüentemente, peças relativamente grandes que são temperadas rapidamente podem trincar como resultado de tensões internas; isso se torna um problema, especialmente quando o teor de carbono é maior do que cerca de 0,5%p.

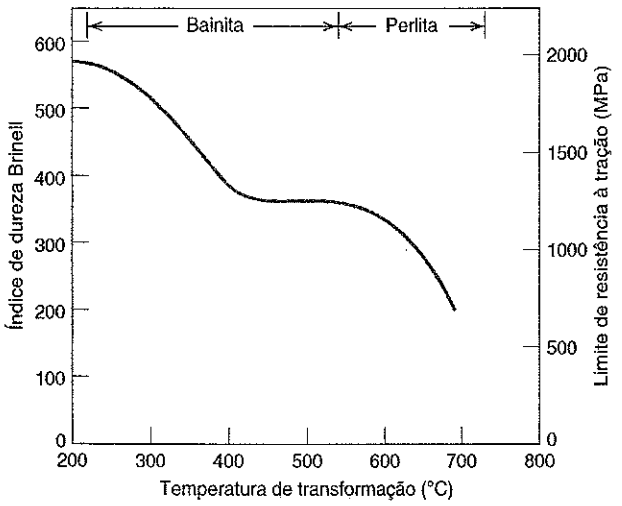


Fig. 10.23 A dureza Brinell e o limite de resistência à tração como uma função da temperatura de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide, tomados ao longo da faixa de temperaturas na qual as microestruturas bainítica e perlítica se formam. (Adaptado de E. S. Davenport, "Isothermal Transformation in Steels", *Trans. ASM*, **27**, 1939, p. 847. Reimpresso sob permissão da ASM International.)

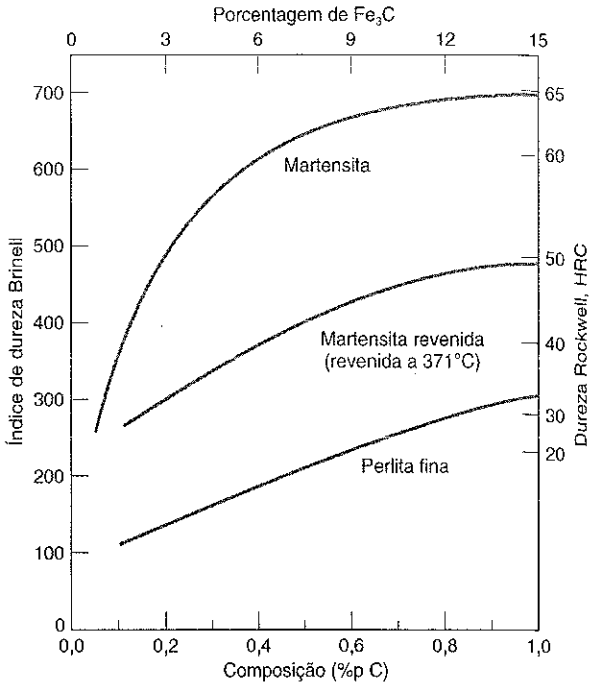


Fig. 10.24 A dureza como uma função da concentração de carbono para um aço comum ao carbono martensítico, um aço martensítico revenido [revenido a 371°C (700°F)] e um aço perlítico. (Adaptado de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 36; e R. A. Grange, C. R. Hribal, e L. F. Porter: *Metall. Trans. A*, Vol. 8A, p. 1776.)

10.8 Martensita Revenida

No estado "como temperado", a martensita, além de ser muito dura, é tão frágil que não pode ser usada para a maioria das aplicações; além disso, quaisquer tensões internas que possam ter sido introduzidas durante a têmpera possuem um efeito de enfraquecimento. A dutilidade e a tenacidade da martensita podem ser aprimoradas e essas tensões internas podem ser aliviadas através de um tratamento térmico conhecido por *revenido*.

O revenido é conseguido através do aquecimento de um aço martensítico até uma temperatura abaixo da temperatura eutetóide durante um intervalo de tempo específico. Normalmente, o revenido é realizado a temperaturas entre 250 e 650°C (480 e 1200°F); as tensões internas, no entanto, podem ser aliviadas a temperaturas que são tão baixas quanto 200°C (390°F). Esse tratamento térmico de revenimento permite, através de

processos de difusão, a formação da **martensita revenida**, de acordo com a reação

$$\underset{\text{(TCC, monofásica)}}{\text{martensita}} \rightarrow \underset{\text{(fases } \alpha + Fe_3C)}{\text{martensita revenida}} \qquad (10.4)$$

onde a martensita TCC monofásica, que está supersaturada com carbono, se transforma na martensita revenida, composta pelas fases estáveis ferrita e cementita, como está indicado no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro.

A microestrutura da martensita revenida consiste em partículas de cementita extremamente pequenas e uniformemente dispersas, embutidas no interior de uma matriz contínua de ferrita. Essa estrutura é semelhante à microestrutura da cementita globulizada, exceto pelo fato de que as partículas de cementita são muito, muito menores. A Fig. 10.25 apresenta, sob uma ampliação muito grande, uma micrografia eletrônica mostrando a microestrutura da martensita revenida.

A martensita revenida pode ser quase tão dura e resistente quanto a martensita, porém com uma dutilidade e uma tenacidade substancialmente aprimoradas. Por exemplo, no gráfico que mostra a dureza em função da porcentagem em peso de carbono (Fig. 10.24), está incluída uma curva para a martensita revenida. A dureza e a resistência podem ser explicadas pela grande área de contornos por unidade de volume que existe entre as fases ferrita e cementita, para as numerosas e muito finas partículas de cementita. Novamente, a fase cementita, dura, reforça a matriz de ferrita ao longo dos contornos, e esses contornos também atuam como barreiras ao movimento das discordâncias durante a deformação plástica. A fase ferrita, contínua, também é muito dútil e relativamente tenaz, o que responde pela melhoria nessas duas propriedades para a martensita revenida.

O tamanho das partículas de cementita influencia o comportamento mecânico da martensita revenida; o aumento no tamanho das partículas diminui a área de contornos entre as fases ferrita e cementita e, conseqüentemente, resulta em um material mais macio e mais fraco, porém ainda assim um material que é mais tenaz e mais dúctil. Além do mais, o tratamento térmico de revenimento determina o tamanho das partículas de cementita. As variáveis do tratamento térmico são a temperatura e o tempo, e a maioria dos tratamentos consiste em processos que são realizados a uma temperatura constante. Uma vez que a difusão do carbono está envolvida na transformação da martensita em martensita revenida, o aumento da temperatura irá acelerar o processo de difusão, a taxa de crescimento das partículas de cementita e, subseqüentemente, a taxa de amolecimento. A dependência do limite de resistência à tração e do limite de escoamento, bem como da ductilidade, em relação à temperatura de revenido para um aço-liga está mostrada na Fig. 10.26. Antes do revenido, o material foi temperado em óleo para produzir a estrutura martensítica; o tempo de revenimento a cada temperatura foi de 1 h. Esse tipo de informação de revenido é normalmente fornecido pelo fabricante do aço.

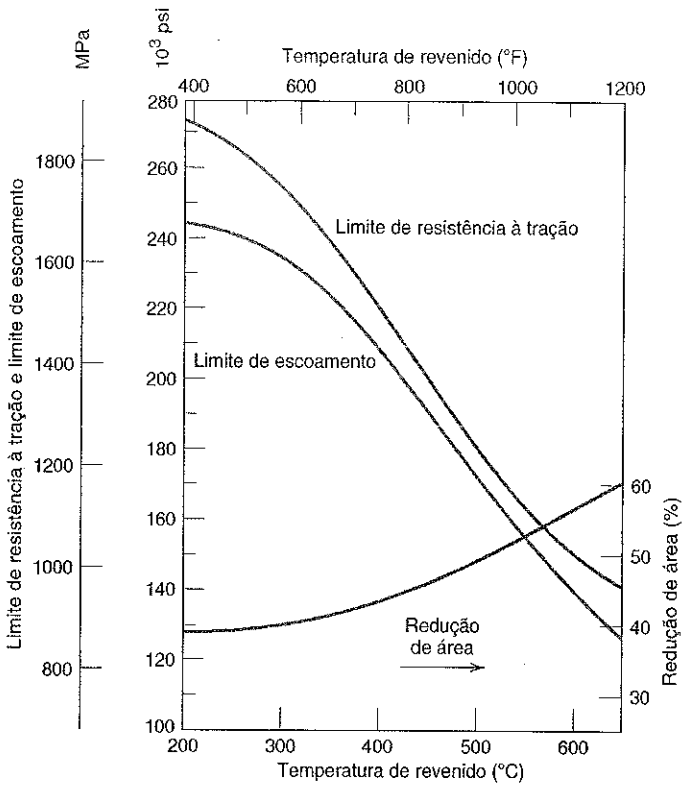


Fig. 10.26 Os limites de resistência à tração e de escoamento, e a ductilidade (%RA) em função da temperatura de revenido para um aço-liga (tipo 4340) temperado em óleo. (Adaptado da figura fornecida por cortesia da Republic Steel Corporation.)

A dependência da dureza em relação ao tempo para um aço com composição eutetóide que foi temperado em água está apresentada na Fig. 10.27 para várias temperaturas diferentes; a escala do tempo é logarítmica. Com o aumento do tempo, a dureza diminui, o que corresponde ao crescimento e à coalescência das partículas de cementita. Em temperaturas que se aproximam da eutetóide [700°C (1300°F)] e após várias horas, a microestrutura terá se tornado composta de cementita globulizada (Fig. 10.10), com grandes esferóides de cementita embutidos no interior da fase contínua de ferrita. De maneira correspondente, a martensita com excesso de revenido é relativamente macia e dúctil.

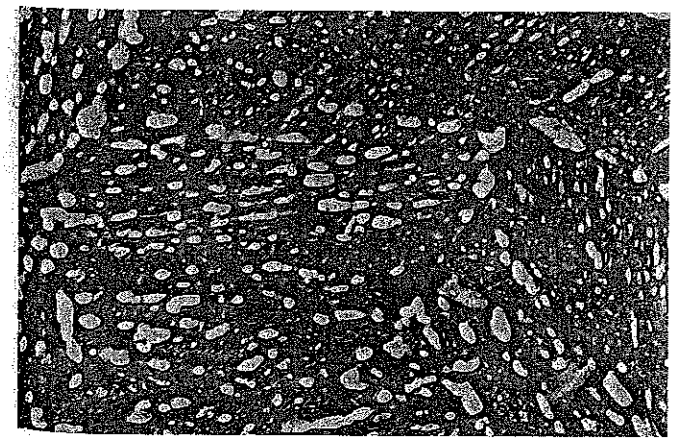


Fig. 10.25 Micrografia eletrônica da martensita revenida. O revenido foi realizado a 594°C (1100°F). As partículas pequenas são compostas pela fase cementita; a fase matriz é composta por ferrita α. Ampliação de 9300×. (Copyright 1971 pela United States Steel Corporation.)

FRAGILIZAÇÃO POR REVENIDO

O revenido de alguns aços pode resultar em uma redução na tenacidade, conforme medidas por ensaios de impacto (Seção 8.6); isso é conhecido por *fragilização por revenido*. O fenômeno ocorre quando o aço é revenido a uma temperatura acima de aproximadamente 575°C (1070°F), seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente, ou quando o revenido é realizado entre aproximadamente 375 e 575°C (700 e 1070°F). Foi determinado que as ligas de aço que são suscetíveis a fragilização por revenido contêm concentrações apreciáveis dos elemen-

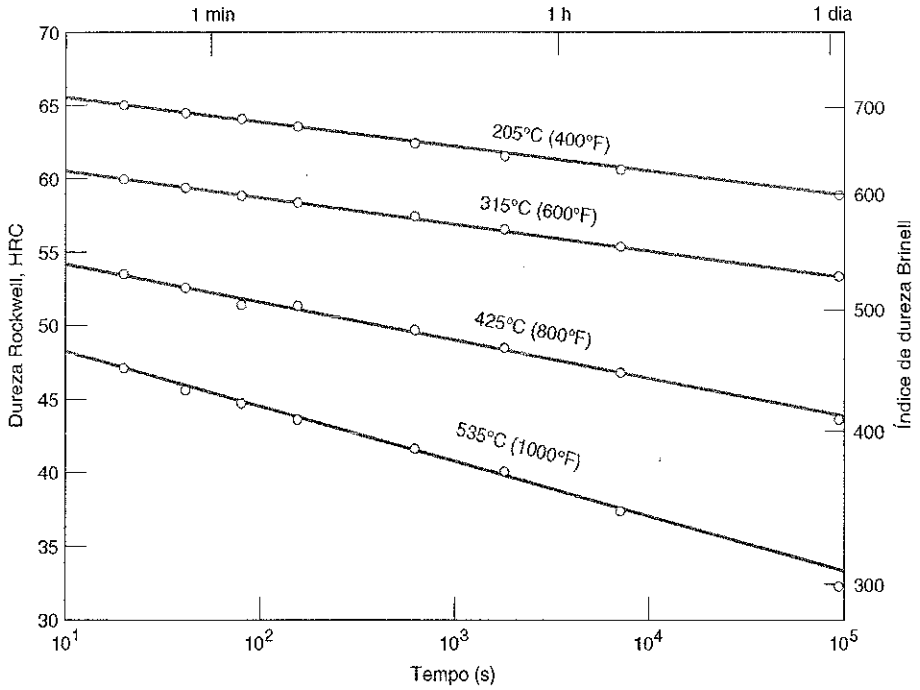


Fig. 10.27 A dureza em função do tempo de revenido para um aço comum ao carbono (1080) com composição eutetóide que foi temperado em água. (Adaptado de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 233.)

tos de liga manganês, níquel ou cromo e, adicionalmente, um ou mais dos elementos antimônio, fósforo, arsênio e estanho, na forma de impurezas e em concentrações relativamente baixas. A presença desses elementos de liga e das impurezas desloca a transição dúctil-frágil para temperaturas significativamente mais elevadas; a temperatura ambiente reside, assim, abaixo dessa transição no regime de fragilidade. Foi observado que a propagação de trincas nesses materiais fragilizados é intergranular; isto é, a trajetória da fratura se dá ao longo dos contornos dos grãos da fase austenítica precursora. Além disso, foi determinado que os elementos de liga e as impurezas se segregam preferencialmente nessas regiões.

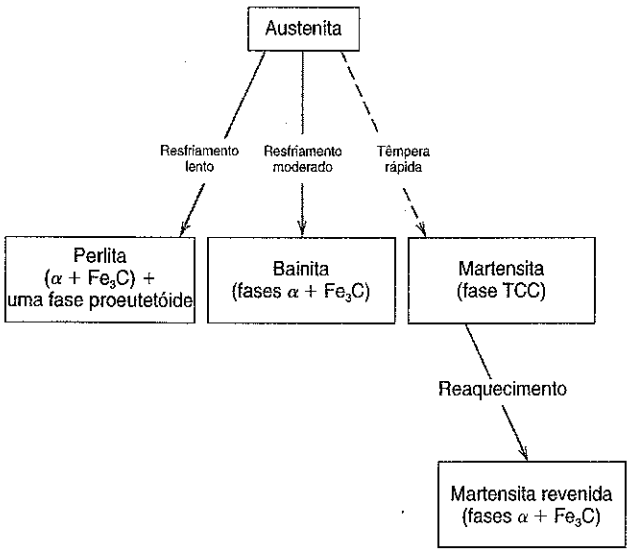


Fig. 10.28 Possíveis transformações envolvendo a decomposição da austenita. As setas contínuas representam transformações que envolvem difusão; a seta tracejada envolve uma transformação onde a difusão está ausente.

A fragilização por revenido pode ser evitada (1) por controle da composição e/ou (2) por revenido a uma temperatura acima de 575°C ou abaixo de 375°C, seguido pelo resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Além disso, a tenacidade de aços que foram fragilizados pode ser aprimorada de maneira significativa através do aquecimento até uma temperatura de aproximadamente 600°C (1100°F), seguido por um resfriamento rápido até abaixo de 300°C (570°F).

10.9 Revisão das Transformações de Fases para Ligas Ferro-Carbono

Neste capítulo, foram discutidas várias microestruturas diferentes que podem ser produzidas em ligas ferro-carbono, dependendo do tratamento térmico. A Fig. 10.28 resume as trajetórias das transformações que produzem essas várias microestruturas. Aqui, supõe-se que a perlita, a bainita e a martensita resultam de tratamentos por resfriamento contínuo; além disso, a formação da bainita só é possível para os aços-liga (não para os aços comuns ao carbono), como citado acima.

RESUMO

Os temas deste capítulo foram as transformações de fases em metais (as modificações na estrutura da fase ou na microestrutura) e como elas afetam as propriedades mecânicas. Algumas transformações envolvem fenômenos de difusão, o que significa que elas progridem de uma maneira que depende do tempo. Para essas transformações, alguns dos conceitos cinéticos básicos foram explorados, incluindo a relação entre o grau de conclusão de uma reação e o tempo, a noção de taxa de transformação e como a taxa depende da temperatura.

Por uma questão prática, os diagramas de fase são muito restritos no que se refere às transformações em ligas multifásicas,

pois eles não proporcionam qualquer informação quanto às taxas de transformação das fases. O elemento tempo é incorporado tanto nos diagramas de transformação isotérmica como nos diagramas de transformação por resfriamento contínuo; a evolução da transformação em função da temperatura e a evolução da transformação em função do tempo decorrido são expressas, para uma liga específica, para os tratamentos a temperatura constante e para os tratamentos por resfriamento contínuo, respectivamente. Foram apresentados diagramas de ambos os tipos para as ligas de aço ferro-carbono, e foi discutida a utilidade desses diagramas para a previsão dos produtos microestruturais.

Vários microconstituintes são possíveis para os aços, cuja formação depende da composição e do tratamento térmico. Esses microconstituintes incluem a perlita fina e a perlita grosseira, e a bainita (superior e inferior), que são compostas pelas fases ferrita e cementita e resultam da decomposição da austenita através de processo de difusão. Uma microestrutura de cementita globulizada (que também consiste nas fases ferrita e cementita) pode ser produzida quando uma amostra de aço composta por qualquer uma das microestruturas anteriores é tratada termicamente a uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura eutetóide. As características mecânicas dos aços perlíticos, bainíticos e com cementita globulizada foram comparadas e também explicadas em termos das suas microestruturas.

A martensita, que é ainda um outro produto da transformação nos aços, surge quando a austenita é resfriada muito rapidamente. Ela consiste em uma estrutura metaestável e monofásica que pode ser produzida em aços através de uma transformação da austenita que se processa sem difusão e quase instantaneamente. Duas morfologias diferentes da martensita (em ripas e lenticular) são possíveis. O progresso da transformação depende da temperatura, e não do tempo, e pode ser representado tanto em um diagrama de transformação isotérmica como em um diagrama de transformação por resfriamento contínuo. Ademais, as adições de elementos de liga retardam a taxa da formação da perlita e da bainita, dessa forma tornando a transformação martensítica mais competitiva. Mecanicamente, a martensita é extremamente dura; entretanto, a sua aplicação está limitada pela sua fragilidade. Um tratamento térmico de revenido aumenta a ductilidade com algum sacrifício da resistência e da dureza. Durante o revenimento, a martensita se transforma em martensita revenida, a qual consiste nas fases de equilíbrio ferrita e cementita. A fragilização de algumas ligas de aço ocorre quando elementos específicos de liga e impurezas estão presentes e mediante o revenido dentro de uma faixa de temperaturas definida.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Aço comum ao carbono
Aço-liga
Bainita
Cementita globulizada
Cinética
Diagrama de transformação isotérmica
Diagrama de transformação por resfriamento contínuo
Martensita
Martensita revenida
Nucleação
Perlita fina
Perlita grosseira
Sobreaquecimento
Super-resfriamento
Taxa de transformação
Transformação atérmica
Transformação de fase
Transformação termicamente ativada

REFERÊNCIAS

Atkins, M., *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*, British Steel Corporation, Sheffield, England, 1980.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.

Brooks, C. R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

Brophy, J. H., R. M. Rose, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. II, *Thermodynamics of Structure*, John Wiley & Sons, New York, 1964. Reimpresso por Books on Demand, Ann Arbor, MI.

Porter, D. A. and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Workingham, Berkshire, England, 1981. Reimpresso por Chapman and Hall, New York, 1992.

Shewmon, P. G., *Transformations in Metals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969. Reimpresso por Williams Book Company, Tulsa, OK.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time–Temperature Diagrams for Irons and Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time–Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

10.1 Cite os dois estágios envolvidos na formação de partículas de uma nova fase. Descreva sucintamente cada um.

10.2 Para uma dada transformação que possui uma cinética que obedece à equação de Avrami (Eq. 10.1), tem-se conhecimento de que o parâmetro n possui um valor de 1,7. Se depois de transcorridos 100 s a reação encontra-se 50% concluída, quanto tempo (tempo total) será necessário para que a transformação atinja 99% da sua evolução?

10.3 Calcule a taxa de uma dada reação que obedece à cinética de Avrami, supondo que as constantes n e k têm valores de 3,0 e 7×10^{-3}, respectivamente, com o tempo expresso em segundos.

10.4 Sabe-se que a cinética da recristalização de uma dada liga obedece à equação de Avrami e que o valor de n na exponencial é de 2,5. Se a uma dada temperatura a fração de material recristalizado equivale a 0,40 depois de transcorridos 200 min de processo, determine a taxa de recristalização a essa temperatura.

10.5 A cinética da transformação da austenita em perlita obedece à relação de Avrami. Usando os dados fornecidos abaixo para a fração transformada em função do tempo,

determine o tempo total exigido para que 95% da austenita se transforme em perlita:

Fração Transformada	*Tempo (s)*
0,2	12,6
0,8	28,2

10.6 Abaixo estão tabulados os dados referentes à fração recristalizada em função do tempo para um processo de recristalização realizado a 600°C com um aço previamente deformado. Assumindo que a cinética desse processo obedece à relação de Avrami, determine a fração de material recristalizado após um tempo total de 22,8 min.

Fração Recristalizada	*Tempo (min)*
0,20	13,1
0,70	29,1

10.7 **(a)** A partir das curvas mostradas na Fig. 10.2 e usando a Eq. 10.2, determine a taxa de recristalização para o cobre puro nas diversas temperaturas.
(b) Faça um gráfico do ln(taxa) (logaritmo natural da taxa) em função do inverso da temperatura (em K^{-1}), e determine a energia de ativação para esse processo de recristalização. (Ver a Seção 5.5.)
(c) Por extrapolação, estime o tempo necessário para que se processe 50% da recristalização a temperatura ambiente, 20°C (293 K).

10.8 Em termos do tratamento térmico e do desenvolvimento da microestrutura, quais são as duas principais limitações do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro?

10.9 **(a)** Descreva sucintamente os fenômenos de sobreaquecimento e do super-resfriamento.
(b) Por que eles ocorrem?

10.10 Suponha que um aço com composição eutetóide seja resfriado desde 760°C (1400°F) até uma temperatura de 550°C (1020°F) em menos de 0,5 s e que então ele seja mantido nessa temperatura.
(a) Quanto tempo será necessário para que a reação de transformação da austenita em perlita atinja 50% da sua conclusão? E para que atinja 100% da conclusão?
(b) Estime a dureza da liga que se transformou completamente em perlita.

10.11 Explique sucintamente por que a taxa de reação para a transformação da austenita em perlita, conforme determinado pela Fig. 10.5 e com o uso da Eq. 10.2, diminui com o aumento da temperatura, em aparente contradição com a Eq. 10.3.

10.12 Cite resumidamente as diferenças que existem entre a perlita, a bainita e a cementita globulizada em relação às suas microestruturas e propriedades mecânicas.

10.13 Qual é a força motriz para a formação da cementita globulizada?

10.14 Usando o diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (Fig. 10.14), especifique a natureza da microestrutura final (em termos dos microconstituintes presentes e das porcentagens aproximadas de cada) para uma pequena amostra que foi submetida aos seguintes tratamentos tempo-temperatura. Para cada caso, suponha que a amostra se encontra inicialmente a uma temperatura de 760°C (1400°F) e que ela tenha sido mantida a essa temperatura por tempo suficiente para que atingisse uma completa e homogênea estrutura austenítica.
(a) Resfriamento rápido até 700°C (1290°F), manutenção dessa temperatura por 10^4 s, e então resfriamento rápido até a temperatura ambiente.
(b) Reaquecimento da amostra na parte (a) até 700°C (1290°F) e manutenção dessa temperatura por 20 h.
(c) Resfriamento rápido até 600°C (1110°F), manutenção dessa temperatura por 4 s, resfriamento rápido até 450°C (840°F), manutenção dessa temperatura por 10 s, e então resfriamento rápido até a temperatura ambiente.
(d) Resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 2 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(e) Resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 20 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(f) Resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 200 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(g) Resfriamento rápido até 575°C (1065°F), manutenção dessa temperatura por 20 s, resfriamento rápido até 350°C (660°F), manutenção dessa temperatura por 100 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(h) Resfriamento rápido até 250°C (480°F), manutenção dessa temperatura por 100 s, e então têmpera em água até a temperatura ambiente. Reaquecimento até 315°C (600°F) e manutenção dessa temperatura por 1 h, seguido pelo resfriamento lento até a temperatura ambiente.

10.15 Faça uma cópia do diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (Fig. 10.14) e em seguida esboce e identifique sobre esse diagrama tempo-temperatura as trajetórias utilizadas para produzir as seguintes microestruturas:
(a) 100% perlita grosseira.
(b) 100% martensita revenida.
(c) 50% perlita grosseira, 25% bainita e 25% martensita.

10.16 Usando o diagrama de transformação isotérmica para uma liga de aço com 0,45%p C (Fig. 10.29), determine a microestrutura final (em termos somente dos microconstituintes presentes) de uma pequena amostra que foi submetida aos seguintes tratamentos tempo-temperatura. Para cada caso, suponha que a amostra se encontra inicialmente a uma temperatura de 845°C (1550°F) e que ela tenha sido mantida a essa temperatura por tempo suficiente para que fosse atingida uma estrutura austenítica completa e homogênea.
(a) Resfriamento rápido até 250°C (480°F), manutenção dessa temperatura por 10^3 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(b) Resfriamento rápido até 700°C (1290°F), manutenção dessa temperatura por 30 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(c) Resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 500 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.

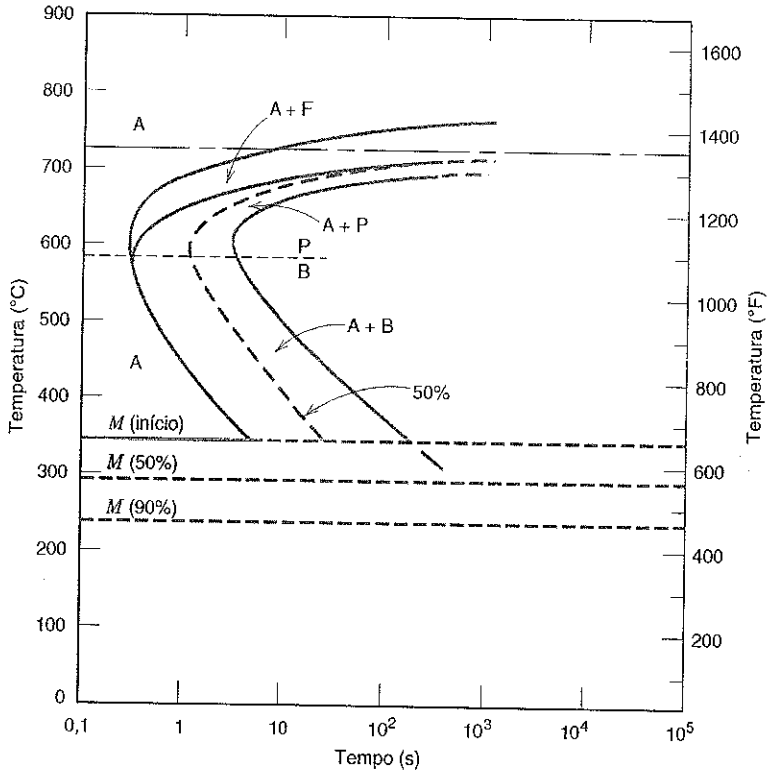


Fig. 10.29 Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com 0,45%p C: A, austenita; B, bainita; F, ferrita proeutetóide; M, martensita; P, perlita. (Adaptado do *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*, G. F. Vander Voort, Editor, 1991. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

(d) Resfriamento rápido até 700°C (1290°F), manutenção dessa temperatura por 10^5 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(e) Resfriamento rápido até 650°C (1200°F), manutenção dessa temperatura por 3 s, resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 10 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(f) Resfriamento rápido até 450°C (840°F), manutenção dessa temperatura por 10 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(g) Resfriamento rápido até 625°C (1155°F), manutenção dessa temperatura por 1 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.
(h) Resfriamento rápido até 625°C (1155°F), manutenção dessa temperatura por 10 s, resfriamento rápido até 400°C (750°F), manutenção dessa temperatura por 5 s, e então têmpera até a temperatura ambiente.

10.17 Para as partes a, c, d, f e h do Problema 10.16, determine as porcentagens aproximadas dos microconstituintes que foram formados.

10.18 Faça uma cópia do diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com 0,45%p C (Fig. 10.29) e em seguida esboce e identifique sobre esse diagrama tempo-temperatura as trajetórias utilizadas para produzir as seguintes microestruturas:
(a) 42% ferrita proeutetóide e 58% perlita grosseira.
(b) 50% perlita fina e 50% bainita.
(c) 100% martensita.
(d) 50% martensita e 50% austenita.

10.19 Cite os produtos microestruturais de amostras de ligas ferro-carbono com composição eutetóide que são, em primeiro lugar, completamente transformadas em austenita e depois resfriadas até a temperatura ambiente, de acordo com as seguintes taxas: **(a)** 200°C/s, **(b)** 100°C/s, e **(c)** 20°C/s.

10.20 A Fig. 10.30 mostra o diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com 1,13%p C. Faça uma cópia dessa figura e em seguida esboce e identifique as curvas de resfriamento contínuo utilizadas para produzir as seguintes microestruturas:

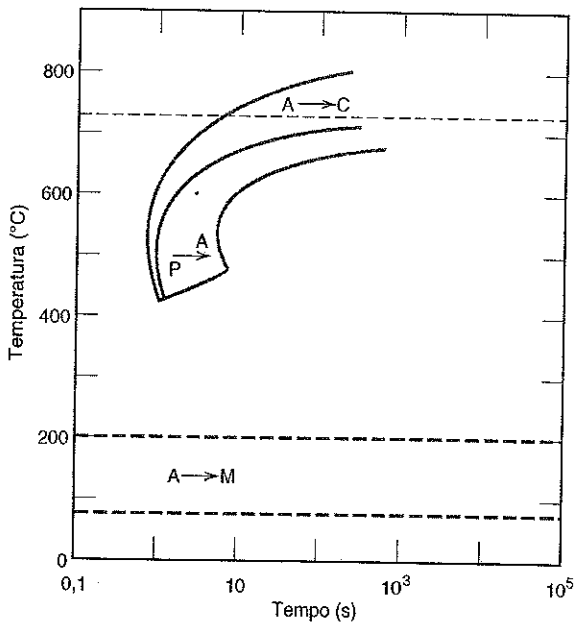


Fig. 10.30 Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com 1,13%p C.

(a) Perlita fina e cementita proeutetóide.
(b) Martensita.
(c) Martensita e cementita proeutetóide.
(d) Perlita grosseira e cementita proeutetóide.
(e) Martensita, perlita fina e cementita proeutetóide.

10.21 Cite duas diferenças principais entre as transformações martensítica e perlítica.

10.22 Cite duas diferenças importantes entre os diagramas de transformação por resfriamento contínuo para aços comuns ao carbono e aços-liga.

10.23 Explique sucintamente por que não existe uma região de transformação bainítica no diagrama de transformação por resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide.

10.24 Cite os produtos microestruturais de amostras de aço-liga 4340 que são em primeiro lugar completamente transformadas em austenita e depois resfriadas até a temperatura ambiente de acordo com as seguintes taxas: **(a)** 10°C/s, **(b)** 1°C/s, **(c)** 0,1°C/s, e **(d)** 0,01°C/s.

10.25 Descreva sucintamente o procedimento de tratamento térmico por resfriamento contínuo mais simples que pode ser utilizado para converter um aço 4340 de uma microestrutura em outra:
(a) (Martensita + bainita) em (ferrita + perlita).
(b) (Martensita + bainita) em cementita globulizada.
(c) (Martensita + bainita) em (martensita + bainita + ferrita).

10.26 Com base em considerações de difusão, explique por que a perlita fina se forma quando existem condições moderadas de resfriamento da austenita através da temperatura eutetóide, enquanto a perlita grosseira é o produto quando as taxas de resfriamento são relativamente lentas.

10.27 **(a)** Qual microestrutura é mais estável, a perlítica ou aquela com cementita globulizada?
(b) Por quê?

10.28 Explique sucintamente por que a perlita fina é mais dura e mais resistente do que a perlita grosseira, que por sua vez é mais dura e mais resistente do que a cementita globulizada.

10.29 Cite duas razões pelas quais a martensita é tão dura e frágil.

10.30 Classifique as seguintes ligas ferro-carbono e as microestruturas associadas em ordem decrescente de limite de resistência à tração: **(a)** 0,25%p C com cementita globulizada, **(b)** 0,25%p C com perlita grosseira, **(c)** 0,6%p C com perlita fina, e **(d)** 0,6%p C com perlita grosseira. Justifique essa classificação.

10.31 Sucintamente, explique por que a dureza da martensita revenida diminui com o tempo de revenido (a temperatura constante) e com o aumento da temperatura (com tempo de revenido constante).

10.32 Descreva sucintamente o procedimento de tratamento térmico mais simples que pode ser utilizado para converter um aço com 0,76%p C de uma microestrutura para outra, como se segue:
(a) Cementita globulizada em martensita revenida.
(b) Martensita revenida em perlita.
(c) Bainita em martensita.
(d) Martensita em perlita.
(e) Perlita em martensita revenida.
(f) Martensita revenida em perlita.
(g) Bainita em martensita revenida.
(h) Martensita revenida em cementita globulizada.

10.33 **(a)** Descreva sucintamente a diferença microestrutural entre a cementita globulizada e a martensita revenida.
(b) Explique por que a martensita revenida é muito mais dura e mais resistente.

10.34 Estime as durezas Rockwell para amostras de uma liga ferro-carbono com composição eutetóide que foram submetidas aos tratamentos térmicos descritos nas partes b, d, f, g e h do Problema 10.14.

10.35 Estime as durezas Brinell para amostras de uma liga ferro-carbono com 0,45%p C que foram submetidas aos tratamentos térmicos descritos nas partes a, d e h do Problema 10.16.

10.36 Determine os limites de resistência à tração aproximados para amostras de uma liga ferro-carbono com composição eutetóide que experimentaram os tratamentos térmicos descritos nas partes a e c do Problema 10.19.

10.37 Para um aço com composição eutetóide, descreva os tratamentos térmicos isotérmicos que seriam exigidos para produzir amostras com as seguintes durezas Rockwell: **(a)** 93 HRB, **(b)** 40 HRC, e **(c)** 27 HRC.

10.38 Os limites de resistência à tração à temperatura ambiente para o cobre puro e para a prata pura são de 209 MPa e 125 MPa, respectivamente.
(a) Faça um gráfico esquemático do limite de resistência à tração à temperatura ambiente em função da composição para todas as composições entre o cobre puro e a prata pura.
(b) Nesse mesmo gráfico, plote esquematicamente o limite de resistência à tração em função da composição, para uma temperatura de 600°C.
(c) Explique as formas dessas duas curvas, bem como quaisquer diferenças que existam entre elas.

Problemas de Projeto

10.P1 Dizer se é possível produzir uma liga ferro-carbono com composição eutetóide que possua uma dureza mínima de 90 HRB e uma ductilidade mínima de 35%RA. Se isso for possível, descreva o tratamento térmico por resfriamento contínuo ao qual a liga deve ser submetida para atingir essas propriedades. Caso isso não seja possível, explique por quê.

10.P2 Dizer se é possível produzir uma liga ferro-carbono com limite de resistência à tração mínimo de 690 MPa (100.000 psi), juntamente com uma ductilidade mínima de 40%RA. Se isso for possível, quais serão a sua composição e a sua microestrutura (as perlitas grosseira e fina, e a cementita globulizada são alternativas)? Se isso não for possível, explique por quê.

10.P3 Deseja-se produzir uma liga ferro-carbono com uma dureza mínima de 175 HB, juntamente com uma ductilidade mínima de 52%RA. Dizer se tal liga é possível. Se esse for o caso, quais serão a sua composição e a sua

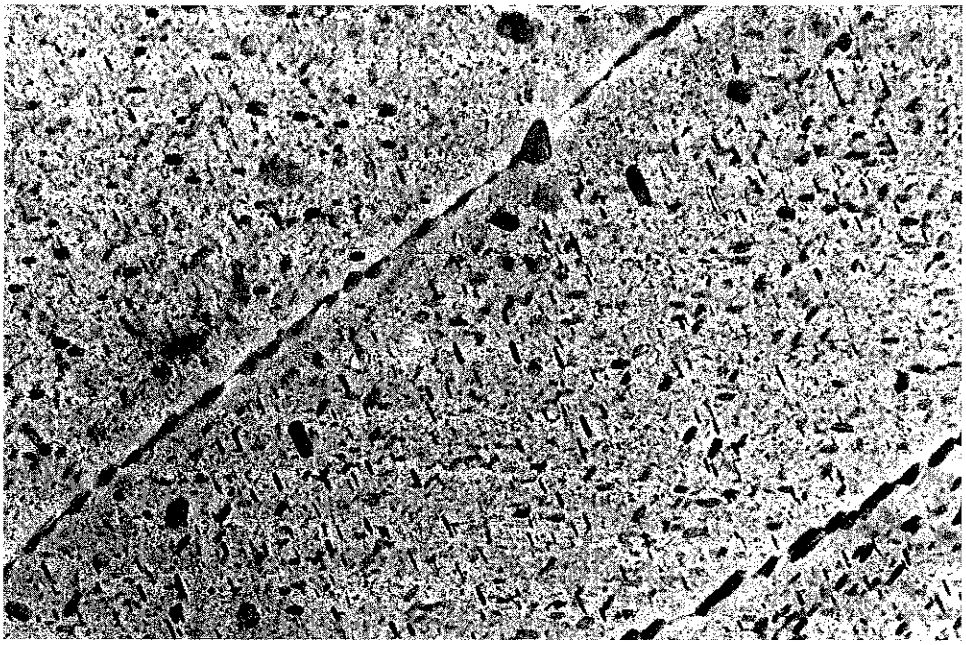
microestrutura (as perlitas grosseira e fina, e a cementita globulizada são alternativas)? Se isso não for possível, explique por quê.

10.P4 **(a)** Para um aço 1080 que foi temperado em água, estime o tempo de revenido a 425°C (800°F) para atingir uma dureza de 50 HRC.
(b) Qual será o tempo de revenido a 315°C (600°F) necessário para atingir essa mesma dureza?

10.P5 Um aço-liga (4340) deve ser usado em uma aplicação que exige um limite de resistência à tração mínimo de 1380 MPa (200.000 psi), juntamente com uma ductilidade mínima de 43%RA. Um processo de têmpera em óleo seguido por revenido deve ser usado. Descreva sucintamente o tratamento térmico de revenido.

10.P6 Dizer se é possível produzir um aço 4340 temperado em óleo e revenido que possua um limite de escoamento mínimo de 1400 MPa (203.000 psi), bem como uma ductilidade de pelo menos 42%RA. Se isso for possível, descreva o tratamento térmico de revenido. Se isso não for possível, explique por quê.

Capítulo 11 / Processamento Térmico de Ligas Metálicas



Em cima: Uma aeronave Boeing 767 em vôo. (A fotografia é uma cortesia da Boeing Commercial Airplane Company.) *Embaixo:* Uma micrografia eletrônica de transmissão mostrando a microestrutura da liga de alumínio que é usada para as camadas superiores da asa, de partes das estruturas internas da asa e de áreas selecionadas da fuselagem do Boeing 767 acima. Esta é uma liga 7150-T651 (6,2Zn, 2,3Cu, 2,3Mg, 0,12Zr, sendo o restante Al) que foi submetida a endurecimento por precipitação. A fase matriz, mais clara na micrografia, consiste em uma solução sólida de alumínio. A maior parte das partículas precipitadas escuras com formato de pequenas placas consiste em uma fase de transição η', sendo o restante constituído pela fase de equilíbrio η ($MgZn_2$). Observe que os contornos dos grãos estão "decorados" por algumas dessas partículas. Ampliação de 80.475×. (A micrografia eletrônica é uma cortesia de G. H. Narayanan e A. G. Miller, Boeing Commercial Airplane Company.)

Por que Estudar o *Processamento Térmico de Ligas Metálicas*?

É importante compreender que técnicas de processamento térmico (além daquelas discutidas no Cap. 10) também estão disponíveis para a produção, em ligas metálicas, de certos estados mecânicos que são exigidos para aplicações específicas. Além disso, é essencial uma compreensão dos mecanismos, das dependências em relação ao tempo e à temperatura, e das conseqüências desses tratamentos. Uma razão para isso consiste no fato de que as propriedades mecânicas de uma liga que foi submetida previamente a um tratamento térmico podem ser alteradas de maneira significativa se essa liga for posteriormente aquecida (como em uma operação de soldagem).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Declarar os objetivos e descrever os procedimentos para os seguintes tratamentos térmicos: recozimento intermediário, recozimento para o alívio de tensões, normalização, recozimento pleno e recozimento subcrítico.
2. Definir *endurecibilidade*.
3. Gerar um perfil de dureza para uma amostra de aço cilíndrica que foi austenitizada e em seguida temperada, sendo dada a curva de endurecibilidade para a liga específica em questão, bem como informações a respeito da taxa de têmpera em função do diâmetro da barra.
4. Usando um diagrama de fases, descrever e explicar os dois tratamentos térmicos usados para endurecer uma liga metálica por precipitação.
5. Construir um gráfico esquemático da resistência (ou do endurecimento) à temperatura ambiente em função do logaritmo do tempo para um tratamento térmico por precipitação a temperatura constante. Explicar a forma dessa curva em termos do mecanismo de endurecimento por precipitação.

11.1 Introdução

Nos capítulos anteriores foram discutidos vários fenômenos que ocorrem em metais e ligas a temperaturas elevadas, por exemplo, a recristalização e a decomposição da austenita. Esses fenômenos são eficazes na alteração das características mecânicas quando são empregados tratamentos térmicos ou processos térmicos apropriados. De fato, o uso de tratamentos térmicos em ligas comerciais consiste em uma prática extremamente comum. Portanto, consideramos os detalhes de alguns desses processos, incluindo os procedimentos de recozimento, tratamento térmico de aços e o endurecimento por precipitação.

PROCESSOS DE RECOZIMENTO

O termo **recozimento** se refere a um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura elevada por um período de tempo prolongado, sendo ele então resfriado lentamente. Normalmente, o recozimento é realizado com os objetivos de (1) aliviar tensões; (2) tornar o material mais mole, dúctil e tenaz; e/ou (3) produzir uma microestrutura específica. É possível realizar diferentes tratamentos térmicos de recozimento; eles são caracterizados pelas mudanças que são induzidas, as quais muitas vezes são microestruturais, e que são responsáveis pela alteração das propriedades mecânicas.

Qualquer processo de recozimento consiste em três estágios, quais sejam: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) manutenção ou "encharcamento" naquela temperatura, e (3) resfriamento, geralmente até a temperatura ambiente. O tempo é um parâmetro importante nesses procedimentos. Durante o aquecimento e o resfriamento, existem gradientes de temperatura entre as partes de fora e de dentro da peça; as suas magnitudes dependem do tamanho e da geometria da peça. Se a taxa de variação de temperatura for muito grande, podem ser induzidos gradientes de temperatura e tensões internas que podem levar ao empenamento ou até mesmo ao trincamento. Ainda, o tempo real de recozimento deve ser longo o suficiente para permitir quaisquer reações de transformação necessárias. A temperatura de recozimento também é um importante fator a ser considerado; o recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura, uma vez que normalmente estão envolvidos processos de difusão.

11.2 Recozimento Intermediário

O **recozimento intermediário** consiste em um tratamento térmico usado para anular os efeitos da deformação plástica a frio, isto é, para amolecer e aumentar a dutilidade de um metal que tenha sido previamente submetido a um processo de encruamento. Ele é utilizado geralmente durante procedimentos de fabricação que exigem uma extensa deformação plástica, de modo a permitir uma continuidade da deformação sem haver ocorrência de fratura ou um excessivo consumo de energia. É permitida a ocorrência de processos de recuperação e de recristalização. Normalmente, deseja-se obter uma microestrutura com grãos finos, portanto, o tratamento térmico é encerrado antes que se tenha um crescimento de grão apreciável. A oxidação da superfície ou escamação pode ser prevenida ou minimizada mediante um processo de recozimento a uma temperatura relativamente baixa (porém acima da temperatura de recristalização) ou em uma atmosfera não-oxidante.

11.3 Alívio de Tensão

Tensões residuais internas podem se desenvolver em peças metálicas em resposta ao seguinte: (1) processos de deformação plástica, tais como usinagem e lixamento; (2) resfriamento não-uniforme de uma peça que foi processada ou fabricada a uma temperatura elevada, tal como em uma solda ou uma fundição; e (3) uma transformação de fases que seja induzida mediante um resfriamento onde as fases de origem e de produto possuem densidades diferentes. Distorção e empenamento podem ocorrer se essas tensões residuais não forem removidas. Essas tensões residuais podem ser eliminadas através de um tratamento térmico de recozimento para o **alívio de tensões**, onde a peça é aquecida até a temperatura recomendada, mantida a essa temperatura por um tempo suficiente para se atingir uma temperatura uniforme, e finalmente resfriada ao ar até a temperatura ambiente. A temperatura de recozimento é normalmente uma temperatura relativamente baixa, de tal modo que os efeitos que resultam da deformação plástica a frio e de outros tratamentos térmicos não sejam afetados.

11.4 Recozimento de Ligas Ferrosas

Diversos procedimentos de recozimento diferentes são empregados para melhorar as propriedades de ligas de aço. Entretanto, antes de esses métodos serem discutidos, torna-se necessário fazer alguns comentários em relação à identificação das fronteiras entre as fases. A Fig. 11.1 mostra a parte do diagrama de fases ferro-carbeto de ferro na vizinhança do eutetóide. A linha horizontal na temperatura eutetóide, identificada por convenção como A_1, é conhecida por **temperatura crítica inferior**, abaixo da qual, sob condições de equilíbrio, toda a austenita terá se transformado nas fases ferrita e cementita. As fronteiras entre fases que estão identificadas por A_3 e A_{cm} representam as linhas que compõem a **temperatura crítica superior** para os aços hipoeutetóides e hipereutetóides, respectivamente. Para temperaturas e composições acima dessas fronteiras, somente a fase austenita irá prevalecer. Como foi explicado anteriormente na Seção 9.15, outros elementos de liga irão deslocar o eutetóide e as posições dessas linhas de fronteira de fases.

NORMALIZAÇÃO

Aços que foram deformados plasticamente mediante, por exemplo, uma operação de laminação, são compostos por grãos de perlita (e, muito provavelmente, uma fase proeutetóide), que possuem um formato irregular e que são relativamente grandes, mas que variam substancialmente em tamanho. Um tratamento térmico de recozimento conhecido por **normalização** é usado para refinar os grãos (isto é, para diminuir o tamanho médio do grão) e produzir uma distribuição de tamanhos mais uniforme e desejável; aços perlíticos com grãos finos são mais tenazes do que aços perlíticos com grãos mais grosseiros. A normalização é obtida mediante o aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 55 a 85°C (100 a 150°F) acima da temperatura crítica superior, que é, obviamente, dependente da composição, como está indicado na Fig. 11.1. Após ser dado tempo suficiente para que a liga seja completamente transformada em austenita, no que se constitui um procedimento que é conhecido por **austenitização**, o tratamento é encerrado pelo resfriamento ao ar. Uma curva de resfriamento de normalização está superposta ao diagrama de transformação por resfriamento contínuo mostrado na Fig. 10.18.

RECOZIMENTO PLENO

Um tratamento térmico conhecido por **recozimento pleno** é usado com freqüência em aços com teores baixos e médios de carbono que serão submetidos a usinagem ou que irão experimentar uma extensa deformação plástica durante uma operação de conformação. A liga é austenitizada pelo seu aquecimento a até 15 a 40°C (30 a 70°F) acima das linhas A_3 ou A_1, conforme indicado na Fig. 11.1, até que seja atingida uma condição de equilíbrio. A liga é então resfriada no próprio forno; isto é, o forno de tratamento térmico é desligado e tanto o forno como o aço resfriam até a temperatura ambiente à mesma taxa, um processo que demanda várias horas de resfriamento. O produto microestrutural desse recozimento é uma perlita grosseira (além de qualquer fase proeutetóide), relativamente mole e dúctil. O procedimento de resfriamento em um recozimento pleno (também mostrado na Fig. 10.18) demanda tempo; entretanto, tem-se como resultado uma microestrutura que possui grãos pequenos e uma estrutura granular uniforme.

RECOZIMENTO SUBCRÍTICO

Aços que contêm teores médios e altos de carbono e que possuem uma microestrutura composta por perlita grosseira uniforme podem ainda ser muito duros para serem convenientemente usinados ou deformados plasticamente. Esses aços, e na realidade de qualquer aço, podem ser termicamente tratados ou recozidos para desenvolver a estrutura da cementita globulizada, conforme descrito na Seção 10.5. Os aços que sofrem recozimento subcrítico são moles, possuem um máximo de ductilidade, e são facilmente usinados ou deformados. O tratamento térmico de **recozimento subcrítico** consiste em se aquecer a liga até uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura eutetóide [linha A_1 na Fig. 11.1, ou até aproximadamente 700°C (1300°F)] na região $\alpha + Fe_3C$ do diagrama de fases. Se a microestrutura original contiver perlita, os tempos de recozimento subcrítico irão ficar, em geral, na faixa entre 15 e 25 h. Durante esse recozimento,

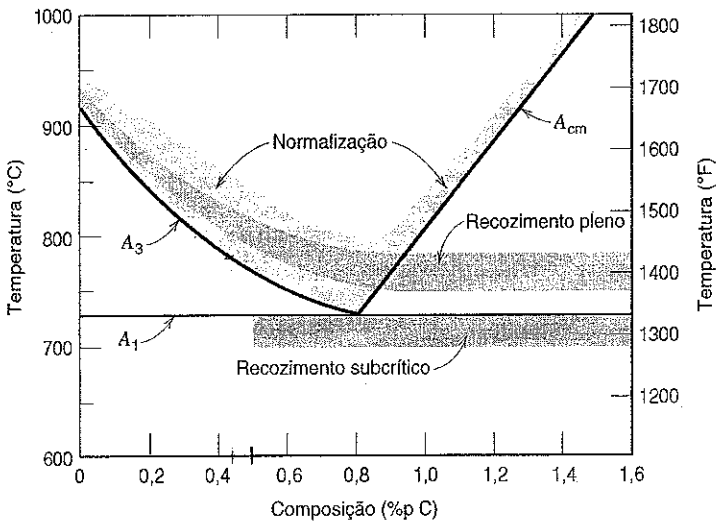


Fig. 11.1 O diagrama de fases ferro-carbeto de ferro na vizinhança do eutetóide, indicando as faixas de temperatura do tratamento térmico para aços comuns ao carbono. (Adaptado de *Metals Handbook*, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1948, p. 661.)

existe uma coalescência do Fe_3C para formar as partículas globulizadas (ver a página inicial do capítulo anterior).

Ainda outros tipos de tratamento de recozimento são possíveis. Por exemplo, os vidros são recozidos, como será descrito na Seção 14.4, com o objetivo de remover tensões internas residuais que tornam o material excessivamente fraco. Além disso, alterações microestruturais e as conseqüentes modificações das propriedades mecânicas de ferros fundidos, como será discutido na Seção 12.6, resultam do que são, em certo sentido, tratamentos de recozimento.

TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇOS

Os procedimentos convencionais de tratamento térmico para produção de aços martensíticos envolvem normalmente o resfriamento rápido e contínuo de uma amostra austenitizada em algum tipo de meio de resfriamento, tal como a água, o óleo ou o ar. As propriedades ótimas de um aço que foi submetido a um processo de têmpera e depois de revenimento podem ser obtidas somente se durante o tratamento térmico por têmpera a amostra tiver sido convertida para conter um elevado teor de martensita; a formação de qualquer perlita e/ou bainita irá resultar em uma combinação outra que não a melhor combinação de características mecânicas. Durante o tratamento de têmpera, é impossível resfriar a amostra a uma taxa uniforme ao longo de toda a sua extensão; as regiões na superfície irão sempre resfriar mais rapidamente do que as regiões no interior. Portanto, a austenita irá se transformar ao longo de uma faixa de temperaturas, produzindo uma possível variação nas microestruturas e propriedades em função da posição no interior de uma amostra.

O sucesso de um tratamento térmico de aços para produzir uma estrutura predominantemente martensítica ao longo de toda a seção reta do material depende principalmente de três fatores: (1) da composição da liga, (2) do tipo e da natureza do meio de resfriamento e (3) do tamanho e da forma da amostra. A influência de cada um desses fatores será agora discutida.

11.5 ENDURECIBILIDADE

A influência da composição da liga sobre a habilidade de uma liga de aço em se transformar em martensita para um tratamento de têmpera específico está relacionada a um parâmetro que é conhecido por **endurecibilidade**. Para cada liga de aço diferente existe uma relação específica entre as propriedades mecânicas e a taxa de resfriamento. "Endurecibilidade" é um termo usado para descrever a habilidade de uma liga de ser endurecida pela formação de martensita como resultado de um dado tratamento térmico. A endurecibilidade não é o mesmo que "dureza", significando esta última uma resistência à impressão; ao contrário, a endurecibilidade é uma medida qualitativa da taxa segundo a qual a dureza cai em função da distância ao se penetrar no interior de uma amostra como resultado do menor teor de martensita. Uma liga de aço que possui uma endurecibilidade elevada é uma liga que endurece, ou forma martensita, não apenas na sua superfície, mas em elevado grau também ao longo de todo o seu interior.

O ENSAIO JOMINY DA EXTREMIDADE TEMPERADA

Um procedimento padrão amplamente utilizado para determinar a endurecibilidade consiste no **ensaio Jominy da extremidade temperada**.[1] Com esse procedimento, à exceção da composição da liga, todos os demais fatores que podem influenciar a profundidade até a qual uma peça endurece (isto é, o tamanho e a forma da amostra, e o tratamento por têmpera) são mantidos constantes. Um corpo de prova cilíndrico com 25,4 mm (1,0 pol.) de diâmetro e 100 mm (4 pol.) de comprimento é austenitizado a uma temperatura predeterminada durante um período de tempo predeterminado. Após a remoção do forno, ele é rapidamente montado sobre um suporte, como está mostrado esquematicamente na Fig. 11.2*a*. A extremidade inferior é resfriada rapidamente mediante a ação de um jato de água com vazão e temperatura específicas. Dessa forma, a taxa de resfriamento assume um valor máximo na extremidade que está sendo temperada, diminuindo em função da posição desde esse ponto e ao longo do comprimento do corpo de prova. Após a peça ter resfriado até a temperatura ambiente, chanfros achatados com 0,4 mm (0,015 pol.) de profundidade são cortados ao longo do comprimento do corpo de provas, e são realizadas medições de dureza Rockwell para os primeiros 50 mm (2 pol.) ao longo de cada chanfro achatado (Fig. 11.2*b*); para os primeiros 12,8 mm (0,5 pol.), as leituras de dureza são tiradas em intervalos de 1,6 mm (1/16 pol.), enquanto para os demais 38,4 mm (1,5 pol.) as leituras são tomadas a cada 3,2 mm (1/8 pol.). Uma curva de endurecibilidade é produzida quando a dureza é plotada como uma função da posição a partir da extremidade temperada.

CURVAS DE ENDURECIBILIDADE

Uma curva de endurecibilidade típica está representada na Fig. 11.3. A extremidade temperada é resfriada mais rapidamente e exibe a maior dureza; para a maioria dos aços, o produto nessa posição é 100% de martensita. A taxa de resfriamento diminui em função do aumento da distância até a extremidade resfriada, e a dureza também diminui, como está indicado na figura. Com a diminuição da taxa de resfriamento, mais tempo fica disponível para a difusão do carbono e a formação de uma maior proporção da perlita, mais mole, que pode estar misturada com martensita e bainita. Dessa forma, um aço que é muito endurecível irá reter grandes valores de dureza ao longo de distâncias relativamente longas; um aço pouco endurecível não irá reter grandes valores de dureza. Além disso, cada liga de aço possui a sua própria e exclusiva curva de endurecibilidade.

Algumas vezes, torna-se conveniente relacionar a dureza à taxa de resfriamento, em vez de relacioná-la à localização até a extremidade temperada de um corpo de prova Jominy típico. A taxa de resfriamento [tomada a 700°C (1300°F)] é mostrada geralmente no eixo horizontal superior de um diagrama de endurecibilidade; essa escala está incluída junto aos gráficos de endurecibilidade aqui apresentados. Essa correlação entre a posição e a taxa de resfriamento é a mesma para o aço comum ao carbono e para muitos aços-liga, uma vez que a taxa de transferência de calor é praticamente independente da composição. Ocasionalmente, a taxa de resfriamento ou a posição até a extremidade temperada é especificada em termos da distância Jominy, sendo a unidade de distância Jominy equivalente a 1,6 mm (1/16 pol.).

Pode ser desenvolvida uma correlação entre a posição ao longo do corpo de prova Jominy e as transformações por resfria-

[1] Norma ASTM A255, "Método de Ensaio Padronizado para Ensaio da Extremidade Temperada para a Endurecibilidade de Aços" (*"Standard Test Method for End-Quench Test for Hardenability of Steel"*).

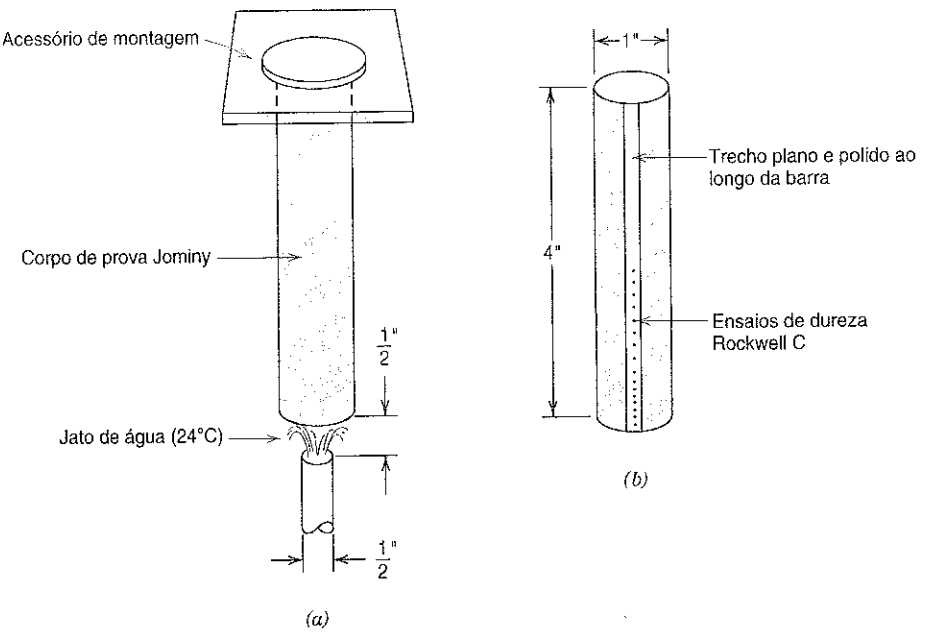


Fig. 11.2 Diagrama esquemático de um corpo de prova para ensaio Jominy da extremidade temperada (*a*) montado durante a têmpera e (*b*) após ensaio de dureza a partir da extremidade temperada ao longo de um trecho plano e polido. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*. Copyright 1978 by McGraw-Hill Book Company, New York.)

mento contínuo. Por exemplo, a Fig. 11.4 representa um diagrama de resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide sobre o qual estão superpostas as curvas de resfriamento para quatro posições Jominy diferentes, bem como as microestruturas correspondentes que resultam para cada. A curva de endurecibilidade para essa liga também está incluída.

As curvas de endurecibilidade para cinco ligas de aço diferentes, todas com 0,40%p C porém contendo quantidades diferentes de outros elementos de liga, estão mostradas na Fig. 11.5. Uma das amostras consiste em um aço comum ao carbono (1040); as outras quatro amostras (4140, 4340, 5140 e 8640) consistem em aços-liga. As composições dos quatro aços-liga estão dadas junto à figura. O significado dos números de designação da liga (por exemplo, 1040) será explicado no Cap. 12. É importante observar vários detalhes nessa figura. Em primeiro lugar, todas as cinco ligas possuem durezas idênticas na extremidade temperada (57 HRC); essa dureza é função exclusivamente do teor de carbono, o qual é o mesmo para todas essas ligas.

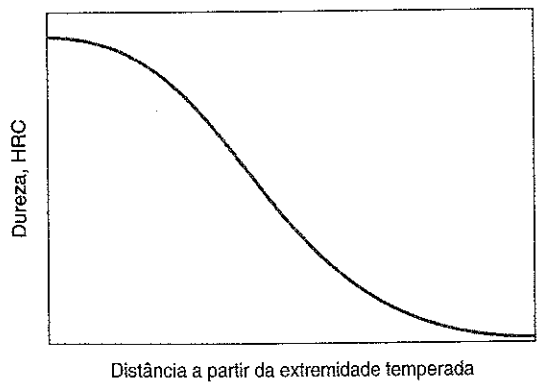


Fig. 11.3 Gráfico típico da endurecibilidade de dureza Rockwell C em função da distância até a extremidade temperada.

Provavelmente, a característica mais significativa dessas curvas é o seu formato, que se relaciona com a endurecibilidade. A endurecibilidade do aço comum ao carbono 1040 é baixa, pois a dureza decai de maneira brusca (até aproximadamente 30 HRC) após uma distância Jominy relativamente curta (6,4 mm, 1/4 pol.). De maneira contrária, as reduções na dureza para os outros quatro aços-liga são distintamente mais graduais. Por exemplo, a uma distância Jominy de 50 mm (2 pol.), as durezas das ligas 4340 e 8640 são de aproximadamente 50 e 32 HRC, respectivamente. Dessa forma, comparando essas duas ligas, a liga 4340 é mais endurecível. Um corpo de prova construído a partir de aço comum ao carbono 1040, quando resfriado com água, irá endurecer somente até uma distância pouco profunda além da superfície, enquanto no caso dos corpos de prova construídos a partir dos outros quatro aços-liga a dureza temperada mais alta irá persistir até uma profundidade muito maior.

Os perfis de dureza mostrados na Fig. 11.5 são indicativos da influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura. Na extremidade temperada, onde a taxa de resfriamento é de aproximadamente 600°C/s (1100°F/s), 100% de martensita está presente em todas as cinco ligas. Para taxas de resfriamento inferiores a cerca de 70°C/s (125°F/s) ou distâncias Jominy maiores do que aproximadamente 6,4 mm (1/4 pol.), a microestrutura do aço 1040 é predominantemente perlítica, contendo alguma ferrita proeutetóide. Entretanto, as microestruturas dos quatro aços-liga consistem principalmente em uma mistura de martensita e bainita; o teor de bainita aumenta em função da diminuição da taxa de resfriamento.

Essa disparidade no comportamento da endurecibilidade para as cinco ligas da Fig. 11.5 é explicada pela presença de níquel, cromo e molibdênio nos aços-liga. Esses elementos de liga retardam as reações de transformação da austenita em perlita e/ou bainita, como foi explicado acima; isso permite que mais martensita se forme para uma taxa de resfriamento específica, produzindo uma maior dureza. O eixo da direita na Fig. 11.5 mos-

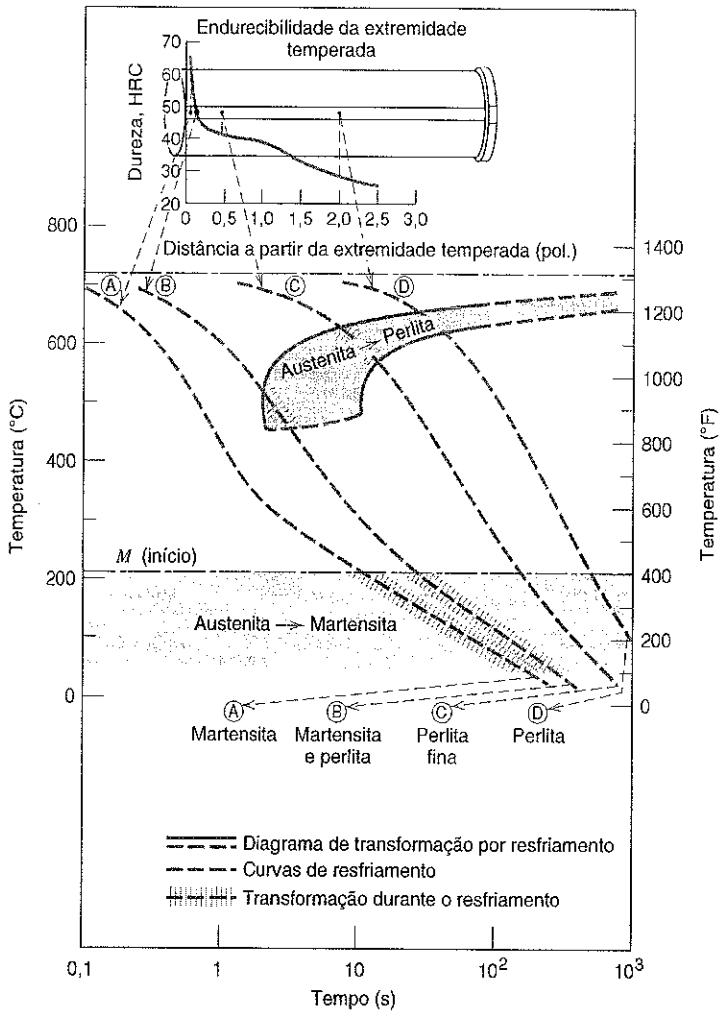


Fig. 11.4 Correlação de informações sobre a endurecibilidade e o resfriamento contínuo para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 376.)

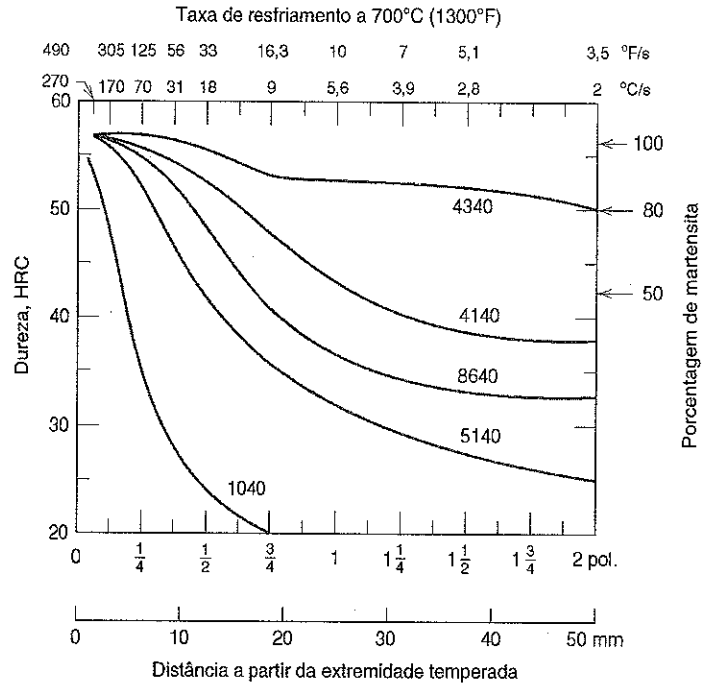


Fig. 11.5 Curvas de endurecibilidade para cinco ligas de aço diferentes, cada uma contendo 0,4%p C. As composições (em %p) aproximadas das ligas são as seguintes: 4340–1,85 Ni, 0,80 Cr e 0,25 Mo; 4140–1,0 Cr e 0,20 Mo; 8640–0,55 Ni, 0,50 Cr e 0,20 Mo; 5140– 0,85 Cr; 1040 é um aço sem elementos de liga. (Adaptado de figura fornecida por cortesia da Republic Steel Corporation.)

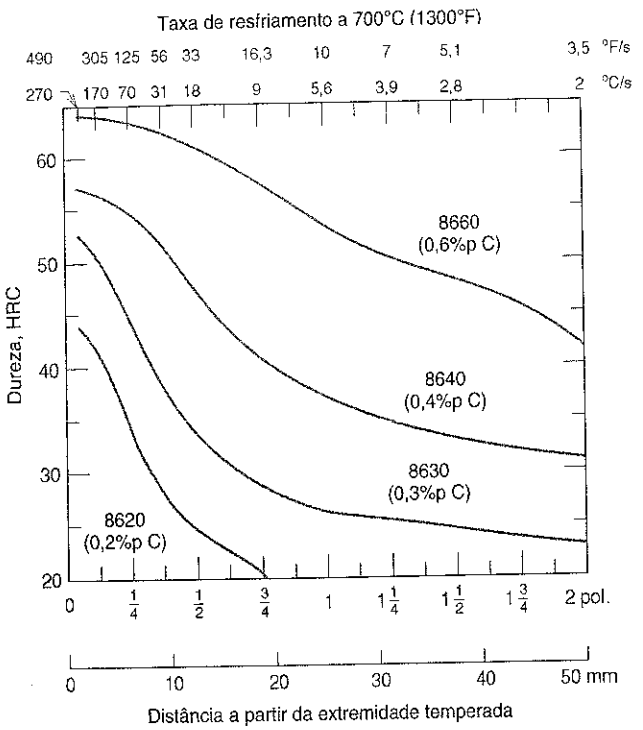


Fig. 11.6 Curvas de endurecibilidade para quatro ligas da série 8600 contendo a concentração de carbono indicada. (Adaptado de figura fornecida por cortesia da Republic Steel Corporation.)

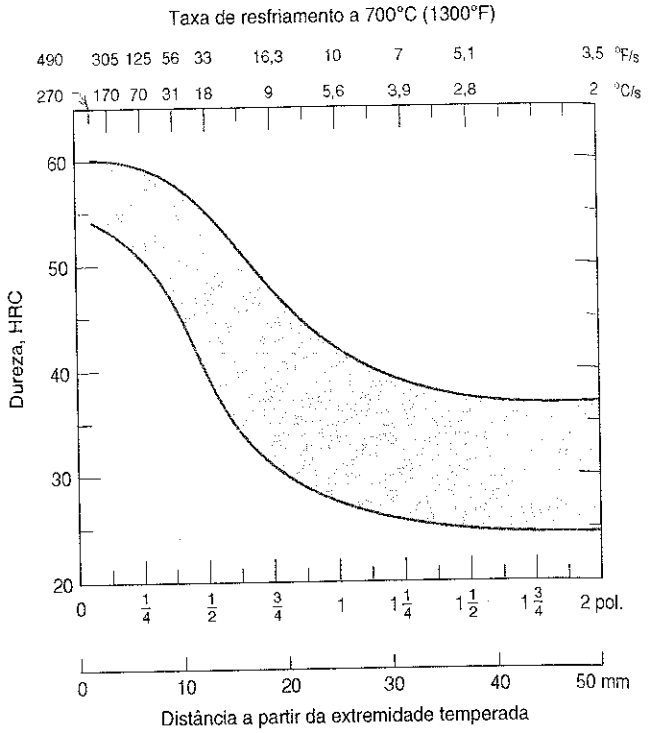


Fig. 11.7 A banda de endurecibilidade para um aço 8640 indicando os limites máximo e mínimo. (Adaptado de figura fornecida por cortesia da Republic Steel Corporation.)

tra a porcentagem aproximada de martensita que está presente em diferentes durezas para essas ligas.

As curvas de endurecibilidade também dependem do teor de carbono. Esse efeito está demonstrado na Fig. 11.6 para uma série de aços-liga onde somente a concentração de carbono é variada. A dureza em qualquer posição Jominy aumenta em função do aumento da concentração de carbono.

Ainda, durante a produção industrial de aço, existe sempre uma ligeira e inevitável variação na composição e no tamanho médio do grão de uma batelada para outra. Isso resulta em algum espalhamento nos dados de medição da endurecibilidade, os quais são freqüentemente plotados na forma de uma banda ou faixa que representa os valores máximo e mínimo que seriam esperados para a liga específica. Tal banda de endurecibilidade está plotada na Fig. 11.7 para um aço 8640. Uma letra H após a designação de especificação de uma liga (por exemplo, 8640H) indica que a composição e as características da liga são tais que a sua curva de endurecibilidade irá se encontrar no interior de uma banda específica.

11.6 Influência do Meio de Resfriamento, do Tamanho e da Geometria da Amostra

O tratamento anterior da endurecibilidade discutiu a influência tanto da composição da liga como da taxa de resfriamento ou de têmpera sobre a dureza. A taxa de resfriamento de uma amostra depende da taxa de extração de energia térmica, a qual, por sua vez, é uma função das características do meio de resfriamento que está em contato com a superfície da amostra, bem como do tamanho e da geometria da amostra.

A "severidade da têmpera" é um termo usado com freqüência para indicar a taxa de resfriamento; quanto mais rápido for o resfriamento, mais severa será a têmpera. Dos três meios de resfriamento mais comuns — água, óleo e ar —, a água produz o resfriamento mais severo, seguida pelo óleo, que por sua vez é mais eficaz do que o ar. O grau de agitação de cada meio também influencia a taxa de remoção de calor. O aumento da velocidade do meio de resfriamento ao longo da superfície da amostra melhora a eficácia da têmpera. As têmperas realizadas em óleo são adequadas para o tratamento térmico de muitos aços-liga. De fato, para aços com maiores teores de carbono, uma têmpera em água é muito severa, pois podem ser produzidas trincas ou empenamento. O resfriamento ao ar de aços comuns ao carbono austenitizados produz, normalmente, uma estrutura que é quase que exclusivamente perlítica.

Durante a têmpera de uma amostra de aço, a energia térmica deve ser transportada para a superfície antes que ela possa ser dissipada para o interior do meio de resfriamento. Como conseqüência, a taxa de resfriamento dentro e ao longo de todo o interior de uma estrutura de aço varia de acordo com a posição e depende da geometria e do tamanho do material. As Figs. 11.8*a* e 11.8*b* mostram a taxa de resfriamento [a 700°C (1300°F)] para barras cilíndricas como uma função do diâmetro, em quatro posições radiais diferentes (na superfície, a três quartos do raio, na metade do raio e no centro). A têmpera se processa em água (Fig. 11.8*a*) e em óleo (Fig. 11.8*b*) com agitação moderada; a taxa de resfriamento também está expressa em termos da distância Jominy equivalente, uma vez que esses dados são usados com freqüência em conjunção com as curvas de endurecibilidade. Diagramas semelhantes àqueles mostrados na Fig. 11.8 também foram gerados para outras geometrias que não uma geometria cilíndrica (por exemplo, para chapas planas).

Uma utilidade de tais diagramas está na previsão da dureza transversalmente ao longo da seção reta de uma amostra. Por exemplo, a Fig. 11.9*a* compara as distribuições radiais de dureza em amostras cilíndricas de aço comum ao carbono (1040) e

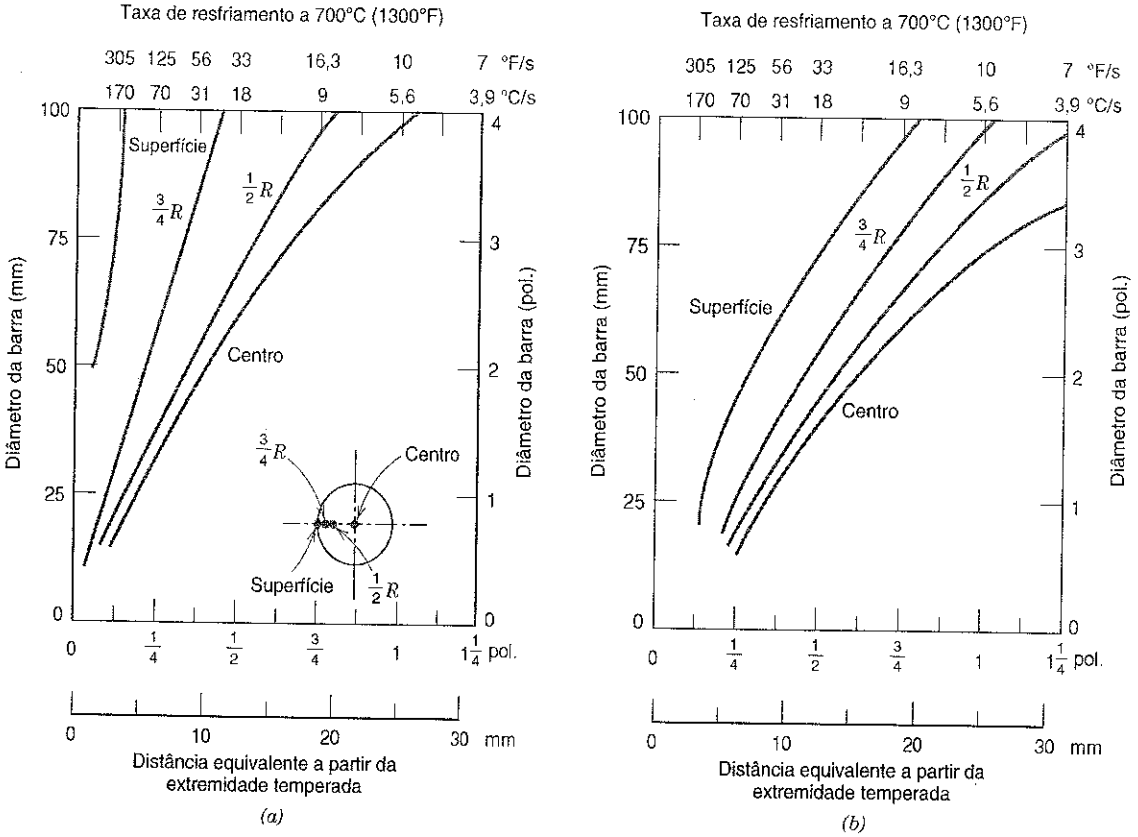


Fig. 11.8 Taxa de resfriamento como uma função do diâmetro em posições na superfície, a três quartos do raio (3/4*R*), na metade do raio (1/2*R*) e no centro para barras cilíndricas temperadas em (*a*) água e (*b*) óleo em meio moderadamente agitado. As posições de Jominy equivalentes estão incluídas ao longo do eixo inferior. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 492.)

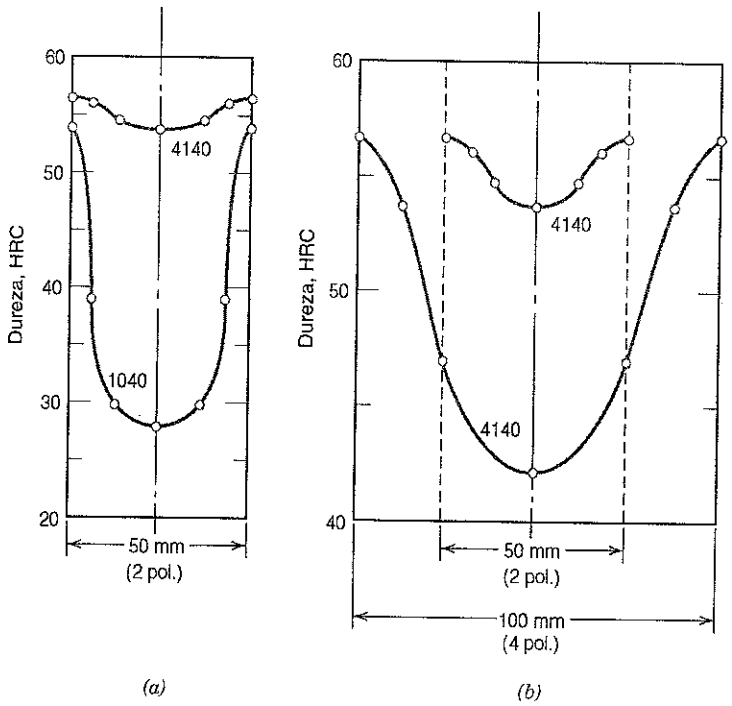


Fig. 11.9 Perfis radiais de dureza para (*a*) amostras cilíndricas de aço 1040 e aço 4140 com diâmetro de 50 mm (2 pol.) temperadas em água moderadamente agitada, e (*b*) amostras cilíndricas de aço 4140 com diâmetros de 50 mm e 100 mm (2 e 4 pol.) temperadas em água moderadamente agitada.

de aço-liga (4140); ambas possuem um diâmetro de 50 mm (2 pol.) e são temperadas em água. A diferença na endurecibilidade fica evidente a partir desses dois perfis. O diâmetro da amostra também influencia a distribuição de dureza, como está demonstrado na Fig. 11.9*b*, que plota os perfis de dureza para cilindros de aço 4140 temperados em água, em 50 e 100 mm (2 e 4 pol.) de diâmetro. O Problema-Exemplo 11.1 ilustra como esses perfis de dureza são determinados.

No que se refere à forma da amostra, uma vez que a energia térmica é dissipada para o meio de resfriamento na superfície da amostra, a taxa de resfriamento para um tratamento de têmpera em particular depende da razão da área superficial sobre a massa da amostra. Quanto maior for essa razão, mais rápida será a taxa de resfriamento e, conseqüentemente, mais profundo será o efeito de endurecimento. Formas irregulares com arestas e cantos possuem razões superfície-massa maiores do que formas regulares e arredondadas (por exemplo, esferas e cilindros), e são, portanto, mais acessíveis ao endurecimento por têmpera.

Existe uma grande variedade de aços que são suscetíveis a um tratamento térmico martensítico, e um dos critérios mais importantes no processo de seleção é a endurecibilidade. As curvas de endurecibilidade, quando utilizadas em conjunção com gráficos tais como aqueles mostrados na Fig. 11.8 para vários meios de resfriamento, podem ser usadas para garantir a adequação de uma liga de aço específica para uma dada aplicação. Ou, de maneira contrária, pode ser determinada a adequação de um procedimento de têmpera para uma liga. Para peças que devem ser envolvidas em aplicações que incluem tensões relativamente elevadas, um mínimo de 80% de martensita deve ser produzido ao longo de todo o interior do material como conseqüência do procedimento de têmpera. Uma condição mínima de apenas de 50% de martensita é exigida para peças que são submetidas a tensões moderadas.

Problema-Exemplo 11.1

Determine o perfil radial de dureza em uma amostra cilíndrica de um aço 1040 com 50 mm (2 pol.) de diâmetro que foi temperada em água sob agitação moderada.

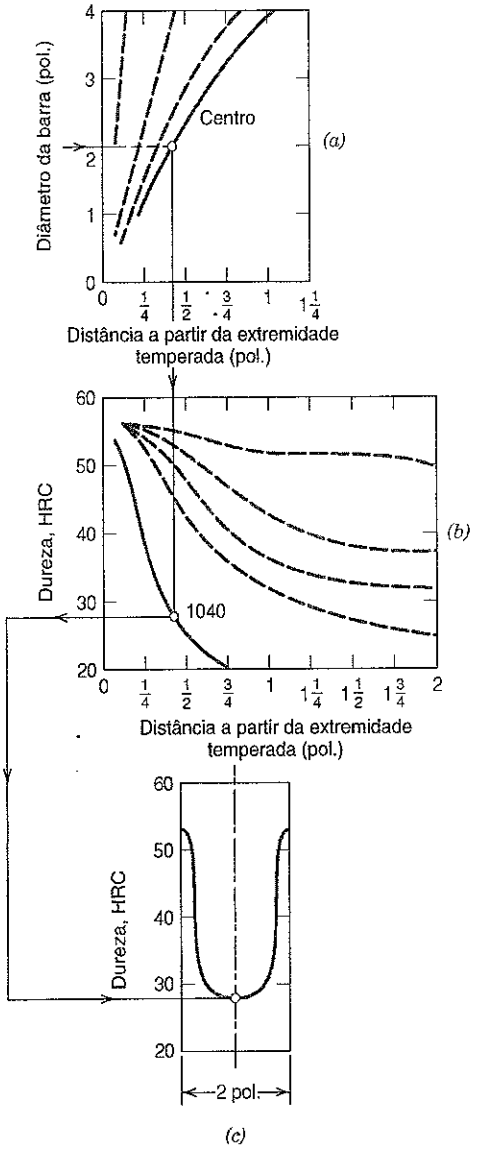


Fig. 11.10 Uso de dados de endurecibilidade para a geração de perfis de dureza. (*a*) A taxa de resfriamento no centro de um corpo de prova com 50 mm (2 pol.) de diâmetro que foi temperado em água é determinada. (*b*) A taxa de resfriamento é convertida em uma dureza HRC para um aço 1040. (*c*) A dureza Rockwell é plotada no perfil radial de durezas.

SOLUÇÃO

Em primeiro lugar, avalie a taxa de resfriamento (em termos da distância a partir da extremidade temperada no ensaio Jominy) em posições radiais localizadas no centro, na superfície, na metade do raio e a três quartos do raio da amostra cilíndrica. Isso é conseguido com o uso do gráfico da taxa de resfriamento em função do diâmetro da barra para o meio de resfriamento apropriado, nesse caso, a Fig. 11.8*a*. Então, converta a taxa de resfriamento em cada uma dessas posições radiais em um valor de dureza de um gráfico de endurecibilidade para a liga específica em questão. Finalmente, determine o perfil de dureza plotando a dureza como uma função da posição radial.

Esse procedimento está demonstrado na Fig. 11.10 para a posição central. Observe que para um cilindro resfriado com água com 50 mm (2 pol.) de diâmetro, a taxa de resfriamento no centro é equivalente àquela encontrada a aproximadamente 9,5 mm (3/8 pol.) da extremidade temperada de um corpo de prova Jominy (Fig. 11.10*a*). Isso corresponde a uma dureza de aproximadamente 28 HRC, conforme observado no gráfico de endurecibilidade para a liga de aço 1040 (Fig. 11.10*b*). Finalmente, esse ponto de dados está plotado no perfil de dureza apresentado na Fig. 11.10*c*.

As durezas na superfície, na metade do raio e a três quartos do raio seriam determinadas de maneira semelhante. Um perfil completo foi incluído, e os dados que foram usados estão tabulados abaixo.

Posição Radial	*Distância Equivalente da Extremidade Temperada [mm (pol.)]*	*Dureza HRC*
Centro	9,5 (3/8)	28
Metade do raio	8 (5/16)	30
Três quartos do raio	4,8 (3/16)	39
Superfície	1,6 (1/16)	54

EXEMPLO DE PROJETO 11.1

É necessário selecionar uma liga de aço para ser usada em um eixo de saída de uma caixa de engrenagens. O projeto pede um eixo cilíndrico com diâmetro de 25,4 mm (1 pol.), que apresente uma dureza superficial de pelo menos 38 HRC, bem como uma dutilidade mínima de 12%AL. Especifique uma liga e um tratamento que atendam esses critérios.

SOLUÇÃO

Em primeiro lugar, o custo é também, muito provavelmente, uma importante consideração de projeto. Certamente isso iria eliminar os aços relativamente caros, tais como os aços inoxidáveis e aqueles que são endurecíveis por precipitação. Portanto, vamos começar pelo exame do aço comum ao carbono e de aços baixa liga, bem como pelos tratamentos que estão disponíveis para alterar as suas características mecânicas.

É improvável que uma simples deformação plástica a frio de um desses aços venha a produzir a combinação desejada de dureza e ductilidade. Por exemplo, a partir da Fig. 6.19, uma dureza de 38 HRC corresponde a um limite de resistência à tração de 1200 MPa (175.000 psi). O limite de resistência à tração como uma função da porcentagem de deformação plástica a frio para um aço 1040 está representado na Fig. 7.19*b*. Nela pode-se observar que para uma condição de 50%DF, será obtido um limite de resistência à tração de somente aproximadamente 900 MPa (130.000 psi); além disso, a ductilidade correspondente é de aproximadamente 10%AL (Fig. 7.19*c*). Assim, essas duas propriedades são insuficientes para atingir as condições de projeto especificadas; ademais, a deformação plástica a frio de outros aços comuns ao carbono ou de aços baixa liga provavelmente também não iria atingir os valores mínimos exigidos.

Uma outra possibilidade seria a execução de uma série de tratamentos térmicos onde o aço seria austenitizado, temperado (para formar martensita), e finalmente submetido a tratamento de revenimento. Vamos agora examinar as proprieda-

Tabela 11.1 Durezas Superficiais para Cilindros de Aço 1060 Temperados com Óleo Possuindo Diferentes Diâmetros

Diâmetro (pol.)	*Dureza Superficial (HRC)*
0,5	59
1	34
2	30,5
4	29

des mecânicas de vários aços comuns ao carbono e aços baixa liga que foram submetidos a tratamento térmico dessa maneira. Para começar, a dureza superficial do material temperado (que por fim afeta a dureza do material após o revenimento) dependerá tanto do teor de liga como do diâmetro do eixo, como foi discutido nas duas seções anteriores. Por exemplo, o grau segundo o qual a dureza superficial diminui em função do diâmetro está representado na Tabela 11.1 para um aço 1060 que foi submetido à têmpera ao óleo. Além do mais, a dureza superficial após o revenimento também dependerá da temperatura e do tempo de revenimento.

Os dados de dureza e de dutilidade para as condições como temperado e revenido foram coletadas para um aço comum ao carbono (AISI/SAE 1040) e para vários aços baixa liga mais comuns e facilmente disponíveis. Os dados para esses aços estão na Tabela 11.2. O meio de resfriamento (óleo ou água) está indicado para temperaturas de revenimento de 540°C (1000°F), 595°C (1100°F) e 650°C (1200°F). Como pode ser observado, as únicas combinações liga-tratamento térmico que atendem aos critérios estipulados são: 4150/óleo-revenimento a 540°C, 4340/óleo-revenimento a 540°C e 6150/óleo-revenimento a 540°C. Os dados para essas ligas/tratamentos térmicos encontram-se destacados em negrito na tabela. Os custos desses três materiais são provavelmente comparáveis; contudo, deve-se proceder a uma análise de custos. Além disso, a liga 6150 possui a maior dutilidade (por uma pequena margem), o que daria a essa liga uma pequena vantagem no processo de seleção.

Tabela 11.2 Valores para a Dureza Rockwell C (Superficial) e o Alongamento Percentual para Cilindros com 25,4 mm (1 pol.) de Diâmetro, Feitos a partir de Seis Ligas de Aço Diferentes, na Condição Temperada e para Vários Tratamentos Térmicos por Revenimento

	Após a Têmpera	*Revenimento a 540°C (1000°F)*		*Revenimento a 595°C (1100°F)*		*Revenimento a 650°C (1200°F)*	
Designação da Liga/ Meio de Resfriamento	*Dureza (HRC)*	*Dureza (HRC)*	*Ductilidade (%AL)*	*Dureza (HRC)*	*Ductilidade (%AL)*	*Dureza (HRC)*	*Ductilidade (%AL)*
1040/óleo	23	(12,5)[a]	26,5	(10)[a]	28,2	(5,5)[a]	30,0
1040/água	50	(17,5)[a]	23,2	(15)[a]	26,0	(12,5)[a]	27,7
4130/água	51	31	18,5	26,5	21,2	—	—
4140/óleo	55	33	15,5	30	19,5	27,5	21,0
4150/óleo	62	**38**	**14,0**	35,5	15,7	30	18,7
4340/óleo	57	**38**	**14,2**	35,5	16,5	29	20,0
6150/óleo	60	**38**	**14,5**	33	16,0	31	18,7

[a]Esses valores de dureza são apenas aproximados, pois são inferiores a 20 HRC.

ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

A resistência e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de partículas extremamente pequenas e uniformemente dispersas de uma segunda fase no interior da matriz da fase original; isso deve ser obtido mediante tratamentos térmicos apropriados. O processo é conhecido por **endurecimento por precipitação**, pois as pequenas partículas da nova fase são conhecidas por "precipitados". O termo "endurecimento por envelhecimento" também é usado para designar esse procedimento, pois a resistência se desenvolve ao longo do tempo ou à medida que a liga envelhece. Exemplos de ligas que são endurecidas por tratamentos de precipitação incluem as ligas alumínio-cobre, cobre-berílio, cobre-estanho e magnésio-alumínio; algumas ligas ferrosas também são endurecíveis por precipitação.

O endurecimento por precipitação e o tratamento de aços para formar martensita revenida são fenômenos totalmente diferentes, embora os procedimentos do tratamento térmico sejam semelhantes. Dessa forma, os processos não devem ser confundidos. A principal diferença está nos mecanismos segundo os quais o endurecimento e o aumento de resistência são obtidos. Esses devem ficar evidentes à medida que o endurecimento por precipitação for sendo explicado.

11.7 Tratamentos Térmicos

Uma vez que o endurecimento por precipitação resulta do desenvolvimento de partículas de uma nova fase, a explicação do procedimento desse tratamento térmico fica facilitada pelo uso de um diagrama de fases. Embora, na prática, muitas ligas endurecíveis por precipitação contenham dois ou mais elementos de liga, a discussão fica simplificada quando se faz referência a um sistema binário. O diagrama de fases deve possuir a forma mostrada para o sistema hipotético A-B que está representado na Fig. 11.11.

Duas características obrigatórias devem ser exibidas pelos diagramas de fases dos sistemas da liga para que ocorra o endurecimento por precipitação: deve haver uma solubilidade máxima apreciável de um componente no outro, da ordem de vários pontos percentuais, e deve haver um limite de solubilidade que diminua rapidamente com a concentração do componente principal em função de uma redução na temperatura. Essas duas condições são satisfeitas por esse diagrama de fases hipotético (Fig. 11.11). A solubilidade máxima corresponde à composição no ponto *M*. Além disso, a fronteira do limite de solubilidade entre os campos de fases α e $\alpha + \beta$ diminui desde essa concentração máxima até um teor muito baixo de B em A no ponto *N*. Depois, a composição de uma liga endurecível por precipitação deve ser inferior à solubilidade máxima. Essas condições são necessári-

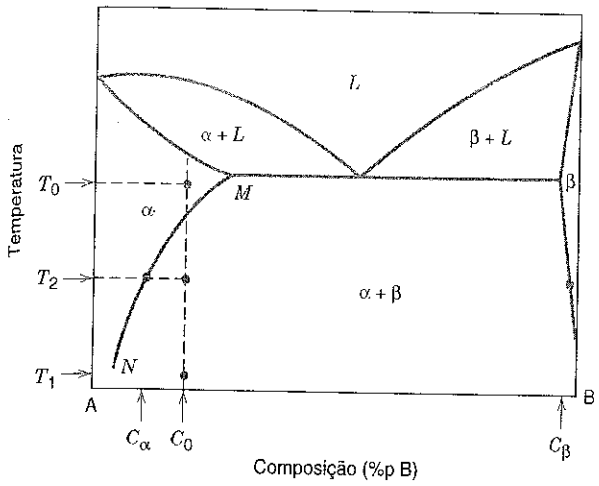


Fig. 11.11 Diagrama de fases hipotético para uma liga endurecível por precipitação com composição C_0.

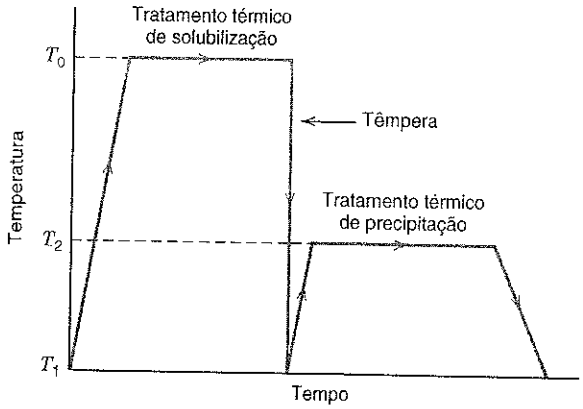


Fig. 11.12 Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação para o processo de endurecimento por precipitação.

as, porém *não* suficientes para que ocorra o endurecimento por precipitação em um sistema de ligas. Uma exigência adicional será discutida abaixo.

TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

O endurecimento por precipitação é obtido mediante dois tratamentos térmicos diferentes. O primeiro consiste em um tratamento térmico por solubilização, no qual todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica. Na Fig. 11.11, considere uma liga com composição C_0. O tratamento consiste em se tratar a liga até uma temperatura dentro de campo de fases α, — por exemplo a uma temperatura T_0 — e aguardar até que toda a fase β que possa ter estado presente seja completamente dissolvida. Nesse ponto, a liga consiste apenas em uma fase α, cuja composição é C_0. Esse procedimento é seguido pelo resfriamento rápido, ou têmpera, até a temperatura T_1, a qual para muitas ligas é a temperatura ambiente, no sentido de que qualquer difusão e a conseqüente formação de qualquer fração de fase β é prevenida. Dessa forma, existe uma situação de ausência de equilíbrio, onde somente a solução sólida na fase α, supersaturada com átomos de B, está presente à temperatura T_1; nesse estado, a liga é relativamente mole e fraca. Ademais, para a maioria das ligas, as taxas de difusão a essa temperatura T_1 são extremamente baixas, de tal modo que a essa temperatura a fase α é mantida com exclusividade por longos períodos de tempo.

TRATAMENTO TÉRMICO DE PRECIPITAÇÃO

Para o segundo, ou **tratamento térmico de precipitação**, a solução sólida α supersaturada é normalmente aquecida até uma temperatura intermediária T_2 (ver a Fig. 11.11), localizada dentro da região bifásica $\alpha + \beta$, a cuja temperatura as taxas de difusão se tornam apreciáveis. A fase β precipitada começa a se formar na forma de partículas finamente dispersas com composição C_β, em um processo que é algumas vezes conhecido por "envelhecimento". Após o tempo de envelhecimento apropriado à temperatura T_2, a liga é resfriada até a temperatura ambiente; normalmente, essa taxa de resfriamento não é uma consideração importante. Tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação estão representados no gráfico da temperatura em função do tempo que está mostrado na Fig. 11.12. A natureza dessas partículas β, e subseqüentemente a resistência e a dureza da liga, dependem tanto da temperatura de precipitação T_2 como do tempo de envelhecimento a essa temperatura. Para algumas ligas, o envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de períodos de tempo prolongados.

A dependência do crescimento das partículas β precipitadas em relação ao tempo e à temperatura, sob condições de um tratamento térmico isotérmico, pode ser representada através de curvas em forma de C semelhantes àquelas que foram mostradas na Fig. 10.9 para a transformação eutetóide em aços. Contudo, torna-se mais útil e conveniente apresentar os dados na forma de limite de resistência à tração, limite de escoamento ou dureza à temperatura ambiente como uma função do logaritmo do tempo de envelhecimento, à temperatura constante T_2. O comportamento para uma típica liga endurecível por precipitação está representado na Fig. 11.13. Com o aumento do tempo, a resistência ou a dureza aumenta, atinge um valor máximo e finalmente diminui. Essa redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo é conhecida por **superenvelhecimento**. A influência da temperatura é incorporada pela superposição, em um único gráfico, das curvas a uma variedade de temperaturas.

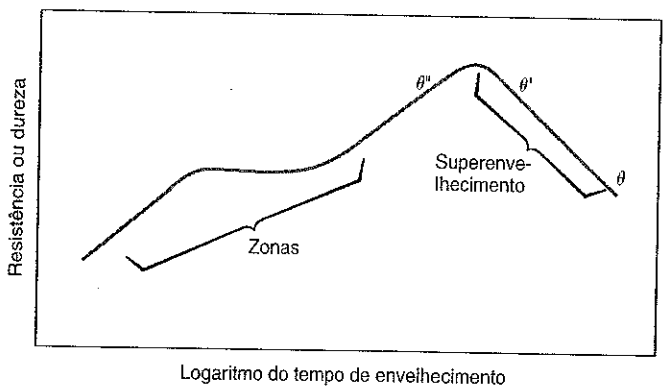


Fig. 11.13 Diagrama esquemático mostrando a resistência e a dureza como uma função do logaritmo do tempo de envelhecimento a uma temperatura constante durante o tratamento térmico de precipitação.

11.8 Mecanismo de Endurecimento

O endurecimento por precipitação é empregado comumente em ligas de alumínio de alta resistência. Embora um grande número dessas ligas possua diferentes proporções e combinações de elementos de liga, o mecanismo do endurecimento foi talvez mais extensivamente estudado para as ligas alumínio-cobre. A Fig. 11.14 apresenta a região rica em alumínio do diagrama de fases para o sistema alumínio-cobre. A fase α consiste em uma solução sólida substitucional do cobre no alumínio, onde o composto intermetálico $CuAl_2$ é designado por fase θ. Para uma liga alumínio-cobre com composição de, por exemplo, 96%p Al-4%p Cu, no desenvolvimento dessa fase θ de equilíbrio durante um tratamento térmico por precipitação várias fases de transição são formadas em uma seqüência específica em um primeiro estágio. As propriedades mecânicas são influenciadas pela natureza das partículas dessas fases de transição. Durante o estágio inicial de endurecimento (para intervalos de tempo curtos, Fig. 11.13), os átomos de cobre se aglomeram na forma de discos muito pequenos e delgados, com espessura de apenas um ou dois átomos e aproximadamente 25 átomos de diâmetro; esses aglomerados se formam em incontáveis posições no interior da fase α. Os aglomerados, algumas vezes chamados de zonas, são tão pequenos que não são realmente considerados como sendo partículas distintas de precipitado. Entretanto, com o passar do tempo e a subseqüente difusão de átomos de cobre, as zonas se tornam partículas à medida que aumentam de tamanho. Essas partículas de precipitado passam então através de duas fases de transição (representadas como θ'' e θ'), antes da formação da fase de equilíbrio θ (Fig. 11.15*c*). As partículas da fase de transição para uma liga de alumínio 7150 submetida a um processo de endurecimento por precipitação estão mostradas na micrografia eletrônica apresentada na página inicial deste capítulo.

Os efeitos de aumento de resistência e de endurecimento que estão mostrados na Fig. 11.13 resultam das inumeráveis partículas dessas fases de transição metaestáveis. Como observado na figura, a resistência máxima coincide com a formação da fase θ'', que pode ser preservada através do resfriamento da liga até a temperatura ambiente. Um superenvelhecimento resulta de uma continuidade do crescimento das partículas e do desenvolvimento das fases θ' e θ.

O processo de aumento de resistência é acelerado à medida que a temperatura é aumentada. Isso está demonstrado na Fig. 11.16*a*, um gráfico que mostra o limite de resistência à tração em função do logaritmo do tempo para uma liga de alumínio 2014 a várias temperaturas de precipitação diferentes. De maneira ideal, a temperatura e o tempo para o tratamento térmico de precipitação devem ser projetados de modo a produzir uma dureza ou uma resistência nas vizinhanças dos valores máximos. Uma redução na dutilidade está associada ao aumento da resistência. Isso está demonstrado para essa mesma liga de alumínio 2014 a várias temperaturas na Fig. 11.16*b*.

Nem todas as ligas que satisfazem as condições acima citadas em relação à composição e à configuração do diagrama de fases são suscetíveis ao endurecimento por precipitação. Além disso, devem ser estabelecidas deformações da rede cristalina na interface precipitado-matriz. Para ligas alumínio-cobre, existe uma distorção da estrutura da rede cristalina em torno e dentro das vizinhanças das partículas dessas fases de transição (Fig. 11.15*b*). Durante a deformação plástica, os movimentos das discordâncias são efetivamente dificultados como resultado dessas distorções e, conseqüentemente, a liga se torna mais dura e mais resistente. À medida que a fase θ se forma, o superenvelhecimento resultante (amolecimento e enfraquecimento) é explicado como uma redução na resistência ao escorregamento que é proporcionado por essas partículas precipitadas.

As ligas que experimentam um endurecimento por precipitação apreciável à temperatura ambiente e após intervalos de tempo relativamente curtos devem ser temperadas e armazenadas sob condições refrigeradas. Várias ligas de alumínio que são usadas como rebite exibem esse comportamento. Elas são posicionadas e usadas enquanto ainda estão moles, e então são deixadas à temperatura ambiente normal para que sofram o endurecimento por envelhecimento. Esse processo é conhecido por **envelhecimento natural**; o **envelhecimento artificial** é realizado a temperaturas elevadas.

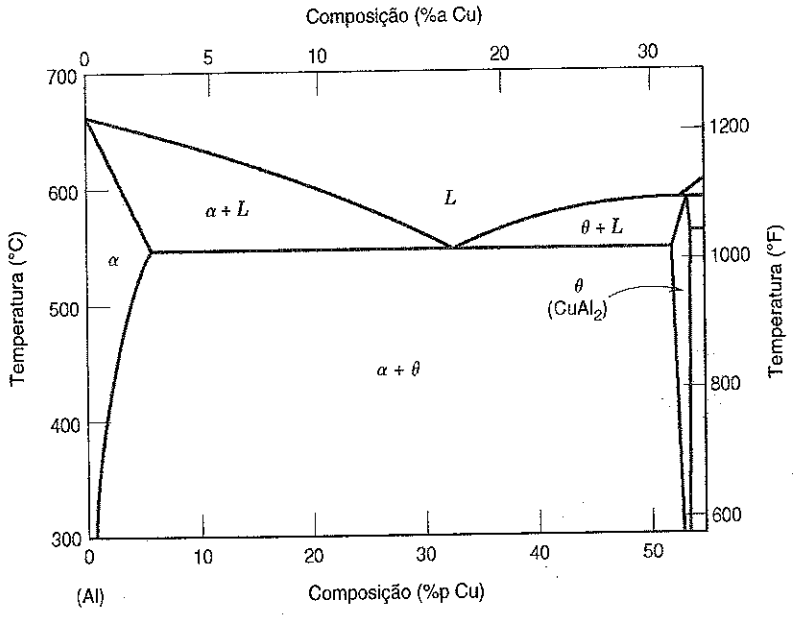


Fig. 11.14 A região rica em alumínio do diagrama de fases alumínio-cobre. (Adaptado de J. L. Murray, *International Metals Review*, **30**, 5, 1985. Reimpresso sob permissão da ASM International.)

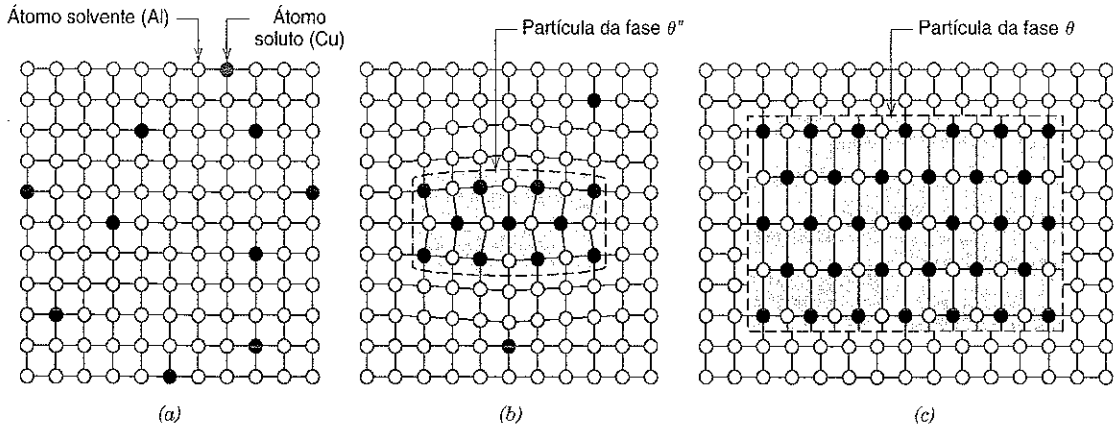
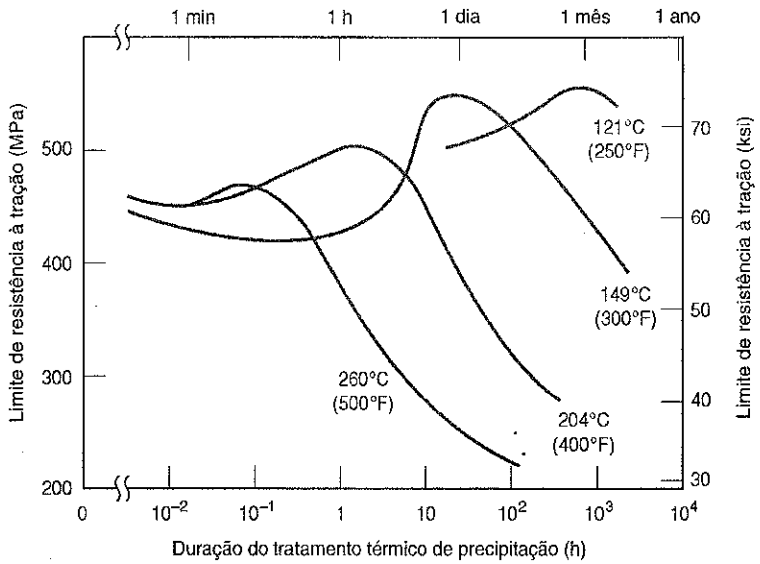


Fig. 11.15 Representação esquemática de vários estágios do processo de formação da fase precipitada (θ) de equilíbrio. (*a*) Uma solução sólida α supersaturada. (*b*) Uma fase precipitada, θ', de transição. (*c*) A fase θ de equilíbrio, dentro da fase α matriz. Os tamanhos reais das partículas da fase θ são muito maiores do que os mostrados aqui.



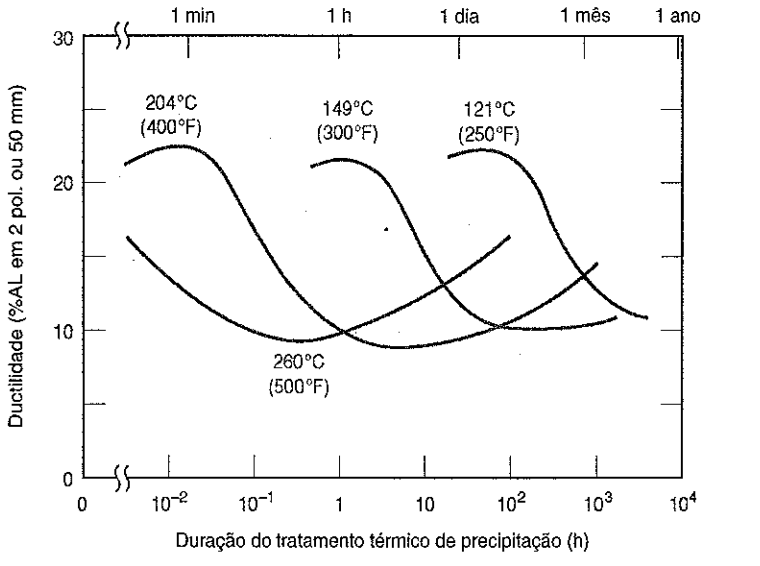


Fig. 11.16 As características do endurecimento por precipitação de uma liga de alumínio 2014 (0,9%p Si, 4,4%p Cu, 0,8%p Mn, 0,5%p Mg) para quatro temperaturas de envelhecimento diferentes: (*a*) limite de resistência à tração e (*b*) ductilidade (%AL). (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 41.)

11.9 Considerações Gerais

Os efeitos combinados de encruamento e endurecimento por precipitação podem ser empregados em ligas de alta resistência. A ordem desses procedimentos de endurecimento é importante na produção de ligas que possuem a combinação ótima de propriedades mecânicas. Normalmente, a liga é tratada termicamente por solubilização e então temperada. Isso é seguido por deformação plástica a frio e, finalmente, pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação. No tratamento final, uma pequena perda de resistência é experimentada como resultado da recristalização. Se a liga for endurecida por precipitação antes de ser submetida a uma deformação plástica a frio, mais energia deverá ser gasta na sua deformação; adicionalmente também poderão ocorrer trincas devido a uma redução na ductilidade que acompanha o processo de endurecimento por precipitação.

A maioria das ligas submetidas a endurecimento por precipitação está limitada pelas suas temperaturas máximas de serviço. A exposição a temperaturas nas quais ocorre o envelhecimento pode levar a uma perda de resistência devido a superenvelhecimento.

RESUMO

Alguns dos tratamentos térmicos usados para moldar as propriedades mecânicas de ligas metálicas foram discutidos nesse capítulo. O processo de exposição a uma temperatura elevada por um período de tempo prolongado seguido pelo resfriamento até a temperatura ambiente a uma taxa relativamente lenta é conhecido por recozimento; vários tratamentos específicos de recozimento foram discutidos de maneira sucinta. Durante o recozimento intermediário, uma peça que foi submetida a uma deformação plástica a frio é tornada mais mole, porém também mais dútil, como conseqüência da recristalização. Tensões internas residuais que tenham sido introduzidas no material são eliminadas durante um recozimento para o alívio de tensões. No caso de ligas ferrosas, a normalização é usada para refinar e aprimorar a estrutura dos grãos. As características de fabricação também podem ser melhoradas mediante tratamentos de recozimento pleno e recozimento subcrítico, os quais produzem microestruturas que consistem em perlita grosseira e cementita globulizada, respectivamente.

Para aços com elevada resistência, a melhor combinação de características mecânicas pode ser obtida se uma microestrutura predominantemente martensítica for desenvolvida ao longo de toda a sua seção reta; essa microestrutura é convertida em martensita revenida durante um tratamento térmico de revenimento. A endurecibilidade é um parâmetro usado para avaliar a influência da composição sobre a suscetibilidade à formação de uma estrutura predominantemente martensítica durante um tratamento térmico específico. A determinação da endurecibilidade é conseguida através do ensaio Jominy da extremidade temperada, que é padronizado, a partir do qual as curvas de endurecibilidade são geradas.

Outros fatores também influenciam o grau segundo o qual a martensita irá se formar. Dentre os meios de resfriamento mais comuns, a água consiste no meio mais eficiente, sendo seguida pelo óleo e pelo ar, nessa ordem. As relações entre a taxa de resfriamento e o tamanho e a geometria da amostra para um meio de resfriamento específico são expressas freqüentemente na forma de ábacos empíricos; dois desses ábacos foram introduzidos para amostras cilíndricas. Esses podem ser usados em combinação com dados de endurecibilidade para gerar perfis de dureza ao longo de uma seção reta.

Algumas ligas são suscetíveis ao endurecimento por precipitação, isto é, ao aumento da resistência pela formação de partículas muito pequenas de uma segunda fase, ou fase precipitada. O controle do tamanho da partícula, e subseqüentemente da resistência, é conseguido mediante dois tratamentos térmicos. Para o segundo tratamento térmico, ou tratamento de precipitação a uma temperatura constante, a resistência aumenta ao longo do tempo, até atingir um valor máximo, e então diminui durante uma fase de superenvelhecimento. Esse processo é acelerado com o aumento da temperatura. O fenômeno de aumento da resistência pode ser explicado em termos da criação de uma maior resistência ao movimento das discordâncias pelas deformações da rede cristalina, as quais são estabelecidas na vizinhança dessas partículas precipitadas microscopicamente pequenas.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Alívio de tensões
Austenitização
Endurecibilidade
Endurecimento por precipitação
Ensaio Jominy da extremidade temperada
Envelhecimento artificial
Envelhecimento natural
Normalização
Recozimento
Recozimento intermediário
Recozimento pleno
Recozimento subcrítico
Superenvelhecimento
Tratamento térmico de precipitação
Tratamento térmico de solubilização
Temperatura crítica inferior
Temperatura crítica superior

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 4, *Heat Treating*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Brooks, C. R., *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1982.

Brooks, C. R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Grossmann, M. A. and E. C. Bain, *Principles of Heat Treatment*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1964.

Heat Treater's Guide: Standard Practices and Procedures for Irons and Steels, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Krauss, G., *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

11.1 Nas suas próprias palavras, descreva os seguintes procedimentos de tratamento térmico para aços e, para cada um deles, a microestrutura final que se pretende obter: recozimento completo, normalização, têmpera e revenimento.

11.2 Cite três fontes de tensões internas residuais em componentes metálicos. Quais são as duas possíveis conseqüências adversas dessas tensões?

11.3 Dê as faixas de temperaturas ao longo das quais é possível austenitizar cada uma das seguintes ligas ferro-carbono durante um tratamento térmico por normalização: **(a)** 0,20%p C, **(b)** 0,76%p C e **(c)** 0,95%p C.

11.4 Dê as faixas de temperaturas ao longo das quais é desejável austenitizar cada uma das seguintes ligas ferro-carbono durante um tratamento térmico de recozimento pleno: **(a)** 0,25%p C, **(b)** 0,45%p C, **(c)** 0,85%p C e **(d)** 1,10%p C.

11.5 Qual é o propósito de um tratamento térmico de recozimento subcrítico? Para quais classes de ligas esse tratamento é normalmente utilizado?

11.6 Explique sucintamente a diferença entre dureza e endurecibilidade.

11.7 Qual a influência que a presença de elementos de liga (outros além do carbono) têm sobre a forma de uma curva de endurecibilidade? Explique sucintamente esse efeito.

11.8 Como você espera que uma diminuição no tamanho de grão da austenita afete a endurecibilidade de uma liga de aço? Por quê?

11.9 **(a)** Cite os três fatores que influenciam o grau segundo o qual a martensita é formada ao longo de toda a seção reta de uma amostra de aço.
(b) Para cada fator, diga como a extensão da formação de martensita pode ser aumentada.

11.10 Cite duas propriedades térmicas de um meio líquido que irão influenciar a sua eficácia em um processo de têmpera.

11.11 Construa perfis radiais de dureza para os seguintes materiais:
(a) Uma amostra cilíndrica com 50 mm (2 pol.) de diâmetro de uma liga de aço 8640 que foi temperada em óleo sob agitação moderada.
(b) Uma amostra cilíndrica com 75 mm (3 pol.) de diâmetro de uma liga de aço 5140 que foi temperada em óleo sob agitação moderada.
(c) Uma amostra cilíndrica com 65 mm (2 1/2 pol.) de diâmetro de uma liga de aço 8620 que foi temperada em água sob agitação moderada.
(d) Uma amostra cilíndrica com 70 mm (2 3/4 pol.) de diâmetro de uma liga de aço 1040 que foi temperada em água sob agitação moderada.

11.12 Compare a eficácia de uma têmpera em água sob agitação moderada com uma têmpera em óleo sob agitação moderada, colocando em um mesmo gráfico os perfis radiais de dureza para amostras cilíndricas com 65 mm (2 1/2 pol.) de diâmetro de um aço 8630 que foi temperado em ambos os meios.

11.13 Compare o endurecimento por precipitação (Seções 11.7 e 11.8) com o endurecimento de um aço por têmpera e revenimento (Seções 10.5, 10.6 e 10.8) em relação aos seguintes aspectos:
(a) O procedimento completo de tratamento térmico.
(b) As microestruturas que se desenvolvem.
(c) Como as propriedades mecânicas variam durante os vários estágios do tratamento térmico.

11.14 Qual a principal diferença entre os processos de envelhecimento natural e artificial?

Problemas de Projeto

11.P1 Uma peça cilíndrica de aço com 25 mm (1,0 pol.) de diâmetro deve ser temperada em óleo sob agitação moderada. As durezas superficial e no centro da peça devem ser de pelo menos 55 e 50 HRC, respectivamente. Quais das seguintes ligas irão satisfazer essas exigências: 1040, 5140, 4340, 4140 e 8640? Justifique a sua seleção.

11.P2 Uma peça cilíndrica de aço com 75 mm (3 pol.) de diâmetro deve ser austenitizada e temperada de tal modo que uma dureza mínima de 40 HRC seja produzida ao longo de toda a peça. Dentre as ligas 8660, 8640, 8630 e 8620, quais irão se qualificar se o meio de resfriamento for **(a)** água sob agitação moderada e **(b)** óleo sob agitação moderada? Justifique a sua seleção.

11.P3 Uma peça cilíndrica de aço com 38 mm (1 1/2 pol.) de diâmetro deve ser austenitizada e temperada de tal modo que uma microestrutura que consista em pelo menos 80% de martensita seja produzida ao longo de toda a peça. Dentre as ligas 4340, 4140, 8640, 5140 e 1040, quais irão se qualificar se o meio de resfriamento for **(a)** óleo sob agitação moderada e **(b)** água sob agitação moderada? Justifique a sua seleção.

11.P4 Uma peça cilíndrica de aço com 90 mm (3 1/2 pol.) de diâmetro deve ser temperada em água sob agitação moderada. As durezas superficial e no centro da peça devem ser de pelo menos 55 e 40 HRC, respectivamente. Quais das seguintes ligas irão satisfazer essas exigências: 1040, 5140, 4340, 4140, 8620, 8630, 8640 e 8660? Justifique a sua seleção.

11.P5 Uma peça cilíndrica de aço 4140 deve ser austenitizada e temperada em óleo sob agitação moderada. Se a microestrutura deve consistir em pelo menos 50% de martensita ao longo de toda a peça, qual o diâmetro máximo permissível para a peça? Justifique a sua resposta.

11.P6 Um eixo cilíndrico com 45 mm (1,75 pol.) de diâmetro feito a partir de um aço 1040 deve ser submetido a tratamento térmico de modo a produzir um limite de resistência à tração uniforme de pelo menos 620 MPa (90.000 psi) ao longo da totalidade da sua seção reta. Descreva um tratamento térmico que possa ser empregado para tal.

11.P7 Uma peça cilíndrica de aço 8640 deve ser austenitizada e temperada em óleo sob agitação moderada. Se a dureza na superfície da peça deve ser de pelo menos 49 HRC, qual é o diâmetro máximo permissível para a peça? Justifique a sua resposta.

11.P8 Ligas cobre-berílio ricas em cobre são passíveis de serem endurecidas por precipitação. Após consultar a região do diagrama de fases (Fig. 11.17), fazer o seguinte:
(a) Especificar a faixa de composições ao longo da qual essas ligas podem ser endurecidas por precipitação.
(b) Descrever sucintamente os procedimentos de tratamento térmico (em termos de temperaturas) que seriam usados para endurecer por precipitação uma liga que apre-

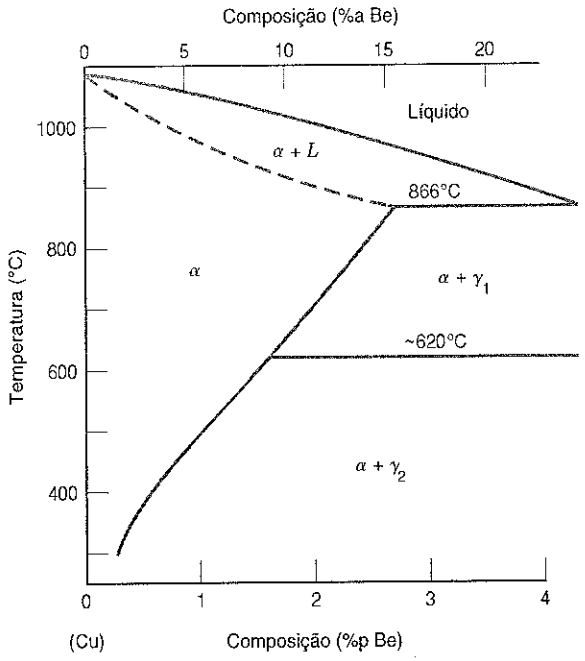


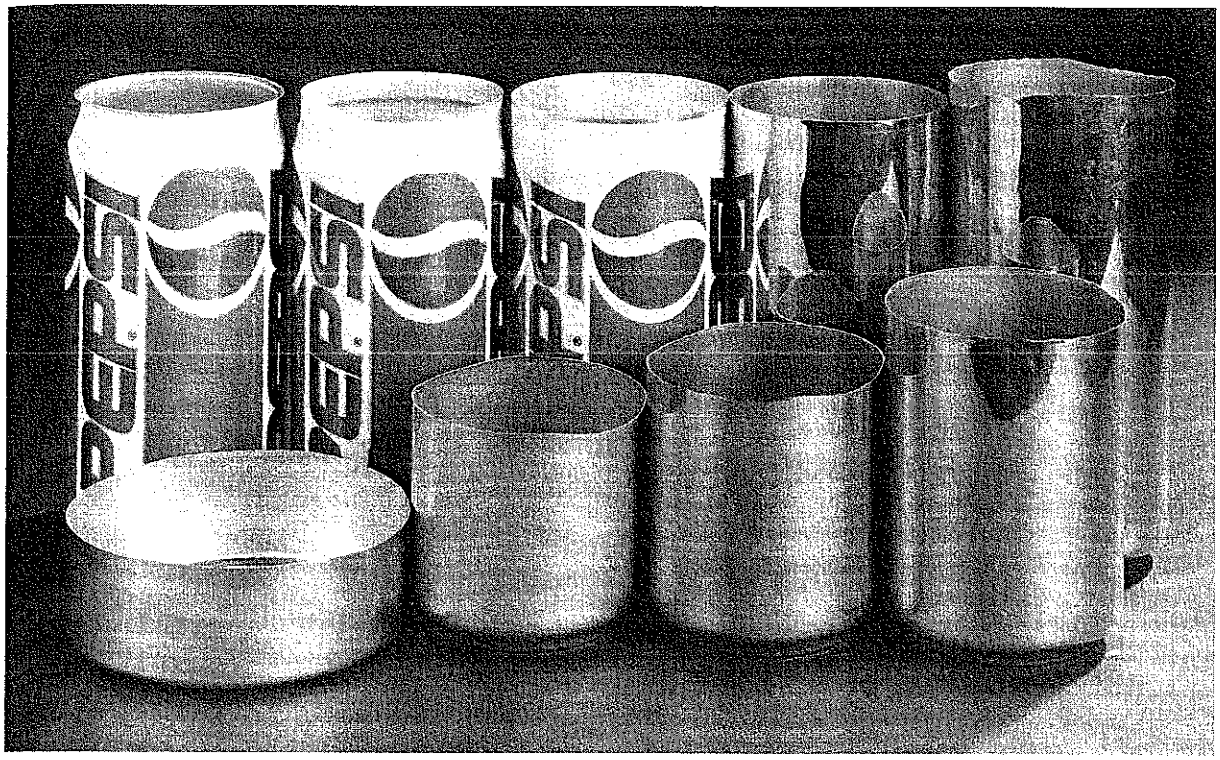
Fig. 11.17 A região rica em cobre do diagrama de fases cobre-berílio. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 2, T. B. Massalski, Editor-in-Chief, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

sentasse uma composição de sua escolha, porém compreendida dentro da faixa de composições especificada para a parte a.

11.P9 Uma liga de alumínio 2014 tratada termicamente por solubilização deve ser submetida a um processo de endurecimento por precipitação para adquirir um limite de resistência à tração mínimo de 450 MPa (65.250 psi), bem como uma ductilidade de pelo menos 15%AL. Especifique um tratamento térmico por precipitação que seja prático em termos da temperatura e do tempo que iriam proporcionar essas características mecânicas. Justifique a sua resposta.

11.P10 Dizer se é possível produzir uma liga de alumínio 2014 endurecida por precipitação que possua um limite de resistência à tração mínimo de 425 MPa (61.625 psi) e uma ductilidade de pelo menos 12%AL. Caso isso seja possível, especificar o tratamento térmico por precipitação. Caso isso não seja possível, explicar a razão.

Capítulo 12 / Ligas Metálicas



Esta fotografia mostra a lata de alumínio para bebidas em vários estágios da sua produção. A lata é conformada a partir de uma única lâmina feita de uma liga de alumínio. As operações de produção incluem o estiramento, a conformação do domo, o recorte de aparas, limpeza, decoração/estampagem, e a conformação do pescoço e do flange. (PEPSI é uma marca registrada da Pepsico, Inc. Usado sob permissão.)

Por que Estudar as *Ligas Metálicas?*

Os engenheiros estão freqüentemente envolvidos em decisões que implicam a seleção de materiais, as quais exigem que eles tenham familiaridade com as características gerais de uma ampla variedade de metais e suas ligas (bem como de outros tipos de materiais). Além disso, pode ser necessário o acesso a bases de dados contendo os valores das propriedades de um grande número de materiais. Por exemplo, na Seção 23.2 iremos discutir um processo de seleção de materiais que é aplicado para um eixo cilíndrico tensionado em torção.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Citar e descrever quatro operações de conformação que são usadas para dar forma a ligas metálicas.
2. Citar e descrever quatro técnicas de fundição.
3. Citar quatro tipos diferentes de aços e, para cada tipo, citar as diferenças em composição, as propriedades que os distingue e algumas de suas aplicações típicas.
4. Citar os quatro tipos de ferro fundido e, para cada tipo, descrever a sua microestrutura e observar as suas características mecânicas gerais.
5. Citar sete tipos diferentes de ligas não ferrosas e, para cada tipo, citar as suas características físicas e mecânicas que as distingue, e, além disso, listar pelo menos três de suas aplicações típicas.

12.1 Introdução

Torna-se apropriado concluir o tratamento dos materiais metálicos com a discussão de algumas das importantes ligas que são utilizadas na engenharia em termos das suas composições, propriedades, aplicações e técnicas de fabricação. Isso é feito com base em diversos conceitos e fenômenos que foram desenvolvidos nos capítulos anteriores, incluindo as propriedades mecânicas, os diagramas de fases e vários mecanismos de aumento da resistência. A primeira seção está dedicada a uma rápida exploração das várias técnicas segundo as quais os metais são fabricados. As ligas metálicas, devido à sua composição, são freqüentemente agrupadas em duas classes distintas, quais sejam: ferrosas e não ferrosas. As ligas ferrosas, aquelas nas quais o ferro é o componente principal, incluem os aços e os ferros fundidos. Essas ligas e suas características são tratadas na segunda parte deste capítulo. As ligas não ferrosas, todas aquelas ligas que não têm como base o ferro, constituem o tópico final da discussão.

Muitas vezes um problema relacionado a materiais consiste realmente em uma simples questão de seleção de um material que possua a combinação correta de características para uma aplicação específica. Portanto, as pessoas que estão envolvidas no processo de tomada de decisões devem possuir algum conhecimento das opções disponíveis. Essa apresentação extremamente resumida fornece uma visão geral de algumas das ligas que estão comercialmente disponíveis, das suas propriedades gerais e das suas limitações.

FABRICAÇÃO DOS METAIS

Ocasionalmente, a adequação de um material para uma aplicação é regida pela facilidade com que se produz uma forma desejada e pelo custo que está envolvido. As técnicas de fabricação dos metais consistem nos métodos segundo os quais os metais e as ligas são conformados ou são manufaturados em produtos de utilidade. Essas técnicas são precedidas por processos de refino, formação de ligas e, com freqüência, processos de tratamento térmico que produzem as ligas com as características desejadas.

As classificações das técnicas de fabricação incluem vários métodos de conformação dos metais, fundição, metalurgia do pó, soldagem e usinagem; com freqüência, duas ou mais dessas técnicas devem ser usadas antes que uma peça esteja terminada. Os métodos selecionados dependem de diversos fatores; os mais importantes são as propriedades do metal, o tamanho e a forma da peça acabada e, obviamente, o custo. As técnicas de fabricação dos metais discutidas neste capítulo são classificadas de acordo com o esquema que está ilustrado na Fig. 12.1.

12.2 Operações de Conformação

As operações de conformação consistem naquelas onde a forma de uma peça metálica é alterada mediante deformação plástica; por exemplo, forjamento, laminação, extrusão e estiramento são técnicas usuais de conformação. Obviamente, a deformação deve ser induzida por uma força ou tensão externa, cuja magnitude deve exceder o limite de escoamento do material. A maioria dos materiais metálicos é suscetível a esses procedimentos, sendo pelo menos moderadamente dúcteis e capazes de sofrer alguma deformação permanente sem trincar ou fraturar.

Quando a deformação é obtida a uma temperatura acima daquela na qual a recristalização ocorre, o processo é conhecido por **trabalho a quente** (Seção 7.12); de outro modo, o processo é conhecido por trabalho a frio. Para a maioria das técnicas de conformação, tanto os procedimentos de trabalho a quente como de trabalho a frio são possíveis. No caso das operações de trabalho a quente são possíveis grandes deformações, que podem ser repetidas sucessivamente, pois o metal permanece mole e dúctil. Ainda, as exigências em relação à energia de deformação são menores do que as energias para o trabalho a frio. Contudo, alguns metais experimentam alguma oxidação da sua superfície, o que resulta em perda do material e em um deficiente acabamento final da superfície. O **trabalho a frio** produz um aumento na resistência com uma conseqüente redução na ductilidade, uma vez que o metal encrua; as vantagens em relação ao trabalho a quente são uma melhor qualidade do acabamento superficial, melhores propriedades mecânicas e uma maior variedade dessas, bem como um controle dimensional mais preciso da peça acabada. Ocasionalmente, a deformação total é obtida mediante uma série de etapas onde a peça é submetida sucessivamente a pequenas magnitudes de trabalho a frio, sendo então submetida a um processo de recozimento intermediário (Seção 11.2); entretanto, esse é um procedimento caro e inconveniente.

Uma descrição muito sucinta das técnicas de conformação está ilustrada esquematicamente na Fig. 12.2.

FORJAMENTO

O **forjamento** consiste no trabalho mecânico ou na deformação de uma única peça de um metal que está normalmente quente; isso pode ser obtido pela aplicação de sucessivos insuflamentos ou mediante compressões contínuas. Os forjamentos são classificados como sendo de matriz fechada ou de

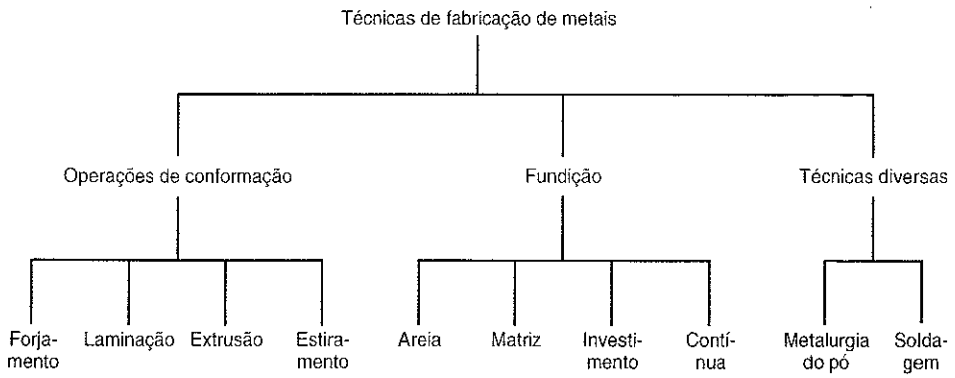


Fig. 12.1 Esquema de classificação das técnicas de fabricação de metais discutidas nesse capítulo.

matriz aberta. No caso de uma matriz fechada, uma força atua sobre duas ou mais metades de uma matriz que possuem a forma acabada, de tal modo que o metal é deformado na cavidade entre essas partes da matriz (Fig. 12.2*a*). No caso de uma matriz aberta, são empregadas duas matrizes que possuem formas geométricas simples (por exemplo, chapas planas paralelas, semicírculos), normalmente em grandes peças de trabalho. Os itens forjados possuem estruturas de grão excepcionais, além da melhor combinação de propriedades mecânicas. Chaves e ferramentas, e virabrequins dos motores e barras de conexão de pistões automotivos são itens típicos que são conformados usando essa técnica.

LAMINAÇÃO

A **laminação**, que é o processo de deformação mais amplamente utilizado, consiste em se passar uma peça metálica entre dois rolos; uma redução na espessura resulta das tensões de compressão exercidas pelos rolos. A laminação a frio pode ser usada na produção de chapas, tiras e folhas com elevada qualidade de acabamento de superfície. Formas circulares, bem como vigas I e trilhos de trem, são fabricadas usando rolos que possuem ranhuras.

EXTRUSÃO

Na **extrusão**, uma barra metálica é forçada através de um orifício em uma matriz, mediante uma força compressiva que é aplicada a um êmbolo; a peça extrudada que emerge possui a forma desejada e uma área de seção reta menor. Dentre os produtos de extrusão estão incluídas as barras e os tubos que possuem geometrias de seção reta relativamente complexas; os tubos sem costura também podem ser extrudados.

ESTIRAMENTO

O **estiramento** consiste em se puxar uma peça metálica através de uma matriz que possui um orifício cônico mediante a aplicação de uma força de tração no lado de saída do material. Tem-se como resultado uma redução na área de seção reta, com um correspondente aumento no comprimento. A operação completa de estiramento pode consistir em um número de matrizes em uma

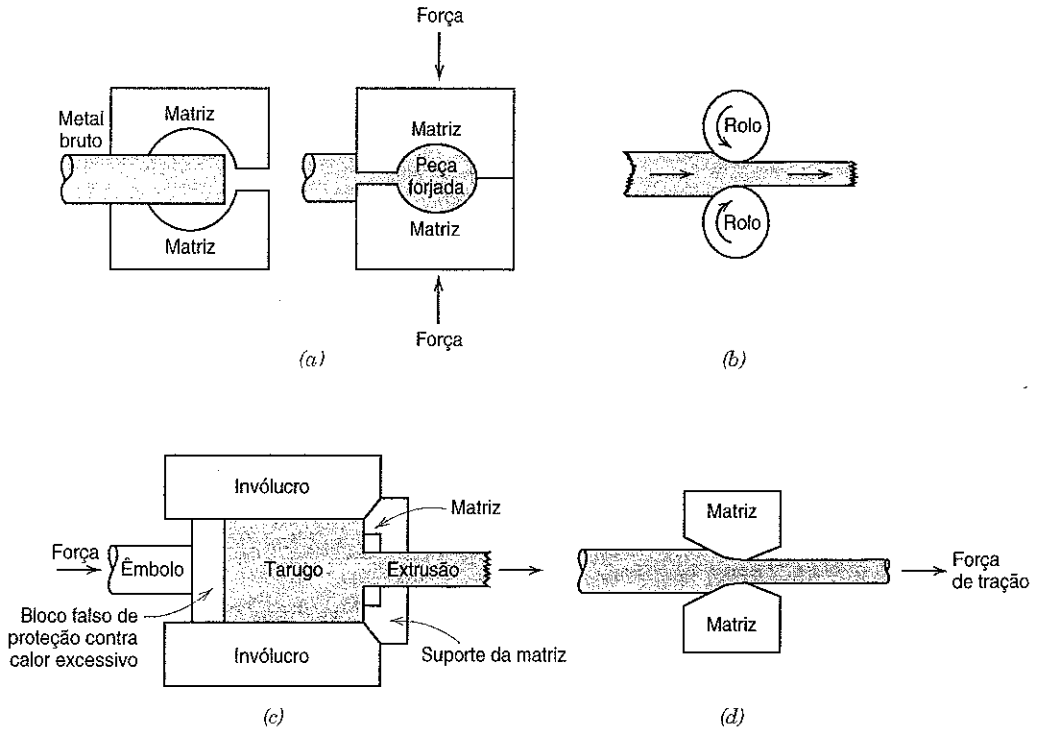


Fig. 12.2 Deformação de um metal durante (*a*) forjamento, (*b*) laminação, (*c*) extrusão e (*d*) estiramento.

seqüência em série. Barras, arames e produtos de tubulação são fabricados geralmente dessa maneira.

12.3 Fundição

A fundição é um processo de fabricação no qual um metal totalmente fundido é derramado no interior da cavidade de um molde que possui a forma desejada; com a solidificação, o metal assume a forma do molde, porém experimenta algum encolhimento. As técnicas de fundição são empregadas quando (1) a forma acabada é tão grande ou complicada que qualquer outro método seria impraticável, (2) uma liga específica possui uma dutilidade tão baixa que a conformação tanto a quente como a frio seria difícil, e (3) em comparação a outros processos de fabricação, a fundição é o processo mais econômico. Além disso, a etapa final no processo de refino, até mesmo de metais dúcteis, pode envolver um processo de fundição. Uma variedade de diferentes técnicas de fundição é comumente empregada, incluindo a fundição em molde de areia, com matriz, de investimento e contínua. Será oferecido somente um tratamento introdutório de cada uma dessas técnicas.

FUNDIÇÃO EM MOLDE DE AREIA

No caso da fundição em molde de areia, que é o método de fundição mais comumente utilizado, a areia comum é utilizada como material de molde. Um molde em duas partes é formado mediante a compactação de areia ao redor de um molde que possui a forma da peça que se deseja fundir. Além disso, um *sistema de canais de alimentação* é geralmente incorporado ao molde para acelerar o escoamento do metal fundido para dentro da cavidade e para minimizar defeitos internos de fundição. As peças fundidas em areia incluem blocos de cilindros automotivos, hidrantes de incêndio e grandes conexões de tubulação.

FUNDIÇÃO COM MATRIZ

Na fundição com matriz, o metal liquefeito é forçado para dentro de um molde sob pressão e a uma velocidade relativamente elevada, e deixado solidificar com a manutenção da pressão. Utiliza-se um molde permanente de aço em duas peças ou matriz; quando unidas uma à outra, as duas peças constituem a forma desejada. Quando a solidificação completa é atingida, as peças da matriz são abertas e a peça fundida é ejetada. São possíveis taxas rápidas de fundição, tornando esse um método barato; além disso, um mesmo conjunto de matrizes pode ser usado para milhares de fundições. Contudo, essa técnica se presta apenas para peças relativamente pequenas, bem como somente para ligas de zinco, alumínio e magnésio, que possuem baixas temperaturas de fusão.

FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

Para a fundição de precisão (algumas vezes chamada de fundição pelo processo de "cera perdida"), o modelo padrão é feito a partir de cera ou plástico, materiais que possuem baixas temperaturas de fusão. Despeja-se uma lama fluida ao redor do modelo padrão, que se estabelece e sedimenta para formar um molde ou revestimento sólido; geralmente utiliza-se pasta de Paris. O molde é então aquecido, de modo tal que o modelo padrão se funde e é queimado, deixando para trás uma cavidade de molde que possui o formato desejado. Essa técnica é empregada quando são necessários elevada precisão dimensional, reprodução de pequenos detalhes e excelente acabamento (por exemplo, em joalharia e em coroas dentárias e obturações). Ainda, as lâminas para turbinas a gás e os propulsores de motores a jato são fabricados usando a fundição de precisão.

FUNDIÇÃO CONTÍNUA

Ao término dos processos de extração, muitos metais fundidos são solidificados pela sua fundição em grandes moldes de lingotes. Esses lingotes estão normalmente sujeitos a uma operação primária de laminação a quente, cujo produto é uma chapa plana ou uma chapa grossa; esses formatos são os mais convenientes para serem usadas como ponto de partida para operações secundárias subseqüentes de conformação de metais (isto é, forjamento, extrusão, estiramento). Essas etapas de fundição e laminação podem ser combinadas através de um processo de *fundição contínua* (algumas vezes também chamado de "fundição em fios"). Ao se usar essa técnica, o metal beneficiado e fundido é moldado diretamente na forma de um fio contínuo que pode ter uma seção reta retangular ou circular; a solidificação ocorre em uma matriz resfriada com água com a geometria de seção reta desejada. A composição química e as propriedades mecânicas são mais uniformes ao longo de todas as seções retas no caso de fundições contínuas do que para produtos do tipo de fundição de lingotes. Além do mais, a fundição contínua é altamente automatizada e mais eficiente. A Prancha Colorida L mostra a fundição contínua de um aço inoxidável.

12.4 Técnicas Diversas

METALURGIA DO PÓ

Uma outra técnica de fabricação envolve a compactação de um metal em pós, seguida por um tratamento térmico para produzir uma peça mais densa. O processo é chamado de maneira apropriada por **metalurgia do pó**, sendo freqüentemente designada por P/M (*Powder Metallurgy*). A metalurgia do pó torna possível a produção de uma peça virtualmente não-porosa que possui propriedades quase equivalentes às do material de origem totalmente denso. Os processos de difusão durante o tratamento térmico são fundamentais para o desenvolvimento dessas propriedades. Esse método é especialmente adequado para metais que possuem baixas ductilidades, uma vez que existe a necessidade da ocorrência de apenas uma pequena deformação plástica das partículas pulverizadas. Metais que possuem temperaturas de fusão elevadas são difíceis de serem derretidos e fundidos, e a fabricação é acelerada com a utilização da P/M. Ademais, peças que exigem tolerâncias dimensionais muito restritas (como, por exemplo, buchas e engrenagens) podem ser produzidas de maneira econômica utilizando essa técnica. O padrão decorativo na lâmina da faca que está mostrada na Prancha Colorida C é produzido utilizando uma técnica de metalurgia do pó.

SOLDAGEM

Em um certo aspecto, a soldagem pode ser considerada uma técnica de fabricação. Na **soldagem**, duas ou mais peças metálicas são unidas para formar uma única peça, em casos em que a fabricação de uma peça única é cara ou inconveniente. Tanto metais similares como dissimilares podem ser soldados. A ligação de união é metalúrgica (envolvendo alguma difusão), em vez de ser somente mecânica, como acontece com os casos em que as peças são rebitadas ou aparafusadas. Existe uma variedade de métodos de soldagem, incluindo a soldagem a arco e a soldagem a maçarico, bem como a solda-brasagem (ou solda forte) e a solda branca (ou solda fraca ou solda de estanho).

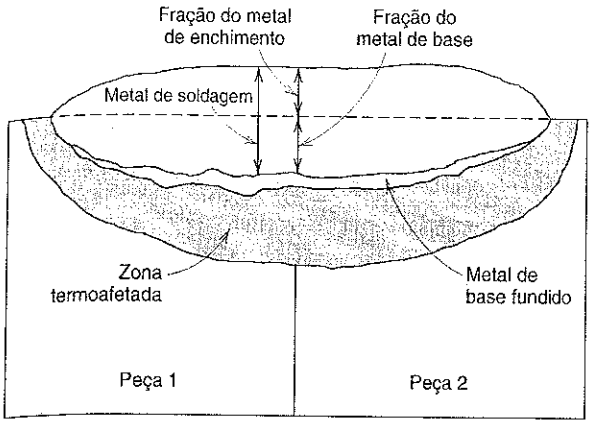


Fig. 12.3 Representação esquemática da seção reta mostrando as zonas na vizinhança de uma solda por fusão típica. (De *Iron Castings Handbook*, C. F. Walton and T. J. Opar, Editors, 1981.)

Durante a soldagem a arco e a soldagem a maçarico, as peças a serem unidas e o material de enchimento (isto é, o bastão ou eletrodo de solda) são aquecidos até uma temperatura suficientemente elevada para fazer com que ambos se fundam; com a solidificação, o material de enchimento forma uma junção fundida entre as peças de trabalho. Dessa forma, existe uma região adjacente à solda que pode ter experimentado alterações microestruturais e de suas propriedades; essa região é conhecida por *zona termicamente afetada* (algumas vezes abreviada por *ZTA*). Dentre as possíveis alterações, pode-se incluir o seguinte:

1. Se o material da peça de trabalho foi previamente trabalhado a frio, essa zona termicamente afetada pode ter experimentado uma recristalização e um crescimento dos grãos, e dessa forma, uma diminuição da resistência, da dureza e da tenacidade. A ZTA para essa situação está representada esquematicamente na Fig. 12.3.
2. Com o resfriamento, tensões residuais podem se formar nessa região, as quais enfraquecem a junta.
3. Para aços, o material nessa zona pode ter sido aquecido até temperaturas que são suficientemente elevadas para promover a formação de austenita. Com o resfriamento à temperatura ambiente, os produtos microestruturais que se formam dependem da taxa de resfriamento e da composição da liga. Para aços comuns ao carbono que possuem baixas endurecibilidades, normalmente estarão presentes perlita e uma fase proeutetóide. Contudo, para aços-liga, um produto microestrutural pode ser a martensita, a qual é normalmente indesejável, pois é muito frágil.
4. Alguns aços inoxidáveis podem ser "sensitizados" durante a soldagem, o que os torna suscetíveis à corrosão intergranular, conforme será explicado na Seção 18.7.

Uma técnica de junção relativamente moderna é aquela por soldagem por raio laser, onde um raio laser intenso e com elevada focalização é usado como fonte de calor. O raio laser derrete o metal original e, mediante solidificação, uma junção fundida é produzida; freqüentemente não existe a necessidade de se utilizar um material de enchimento. Algumas das vantagens dessa técnica são as seguintes: (1) este é um processo onde não existe contato, o que elimina a distorção mecânica das peças de trabalho; (2) ela pode ser rápida e altamente automatizada; (3) a alimentação de energia à peça é baixa e, portanto, o tamanho da zona termicamente afetada é mínimo; (4) as soldas podem ter um tamanho diminuto e ser muito precisas; (5) uma grande variedade de metais e ligas pode ser unida utilizando essa técnica; e (6) são possíveis soldas com ausência de porosidade e com resistências iguais ou superiores àquela do metal de base. A soldagem utilizando raio laser é usada intensamente nas indústrias automotiva e de produtos eletrônicos, onde são necessárias soldas com qualidade elevada e com rápida taxa de soldagem.

Além dos raios laser, os feixes de elétrons também podem ser usados como fonte de calor para a soldagem de metais; a Prancha Colorida K mostra a microestrutura dentro da vizinhança de uma junta soldada por feixe de elétrons.

LIGAS FERROSAS

As **ligas ferrosas** — aquelas onde o ferro é o constituinte principal — são produzidas em maior quantidade do que qualquer outro tipo de metal. Essas ligas são especialmente importantes como materiais de construção em engenharia. Seu amplo uso é o resultado de três fatores: (1) compostos que contêm ferro existem em quantidades abundantes no interior da crosta terrestre; (2) o ferro metálico e as ligas de aço podem ser produzidos usando técnicas de extração, beneficiamento, formação de ligas e fabricação relativamente econômicas; e (3) as ligas ferrosas são extremamente versáteis, no sentido em que elas podem ser adaptadas para possuir uma ampla variedade de propriedades mecânicas e físicas. A desvantagem principal de muitas ligas ferrosas é a suscetibilidade à corrosão. Esse capítulo discute composições, microestruturas e propriedades de um número de diferentes classes de aços e ferros fundidos. Um esquema de classificação taxonômica para as várias ligas ferrosas está apresentado na Fig. 12.4.

12.5 Aços

Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga; existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente inferior a 1%p. Alguns dos aços mais comuns são classificados de acordo com a sua concentração de carbono, quais sejam, os tipos com baixo, médio e elevado teor de carbono. Também existem subclasses dentro de cada grupo, de acordo com as concentrações de outros elementos de liga. Os **aços comuns ao carbono** contêm apenas concentrações residuais de impurezas além do carbono e de um pouco de manganês. No caso de **aços-liga**, mais elementos de liga são adicionados intencionalmente em concentrações específicas.

AÇOS COM BAIXO TEOR DE CARBONO

Dentre todos os tipos diferentes de aços, aqueles produzidos em maior quantidade se enquadram dentro da classificação de baixo teor de carbono. Esses aços contêm geralmente menos que aproximadamente 0,25%p C e não respondem a tratamentos térmicos objetivados a formar martensita; um aumento de resistência é obtido através de trabalho a frio. As microestruturas consistem nos microconstituintes ferrita e perlita. Como conseqüência, essas ligas são relativamente moles e fracas, porém possuem uma ductilidade e uma tenacidade excepcionais; além disso, são usináveis, soldáveis e, dentre todos os tipos de aço, são os mais baratos de serem produzidos. Aplicações típicas para

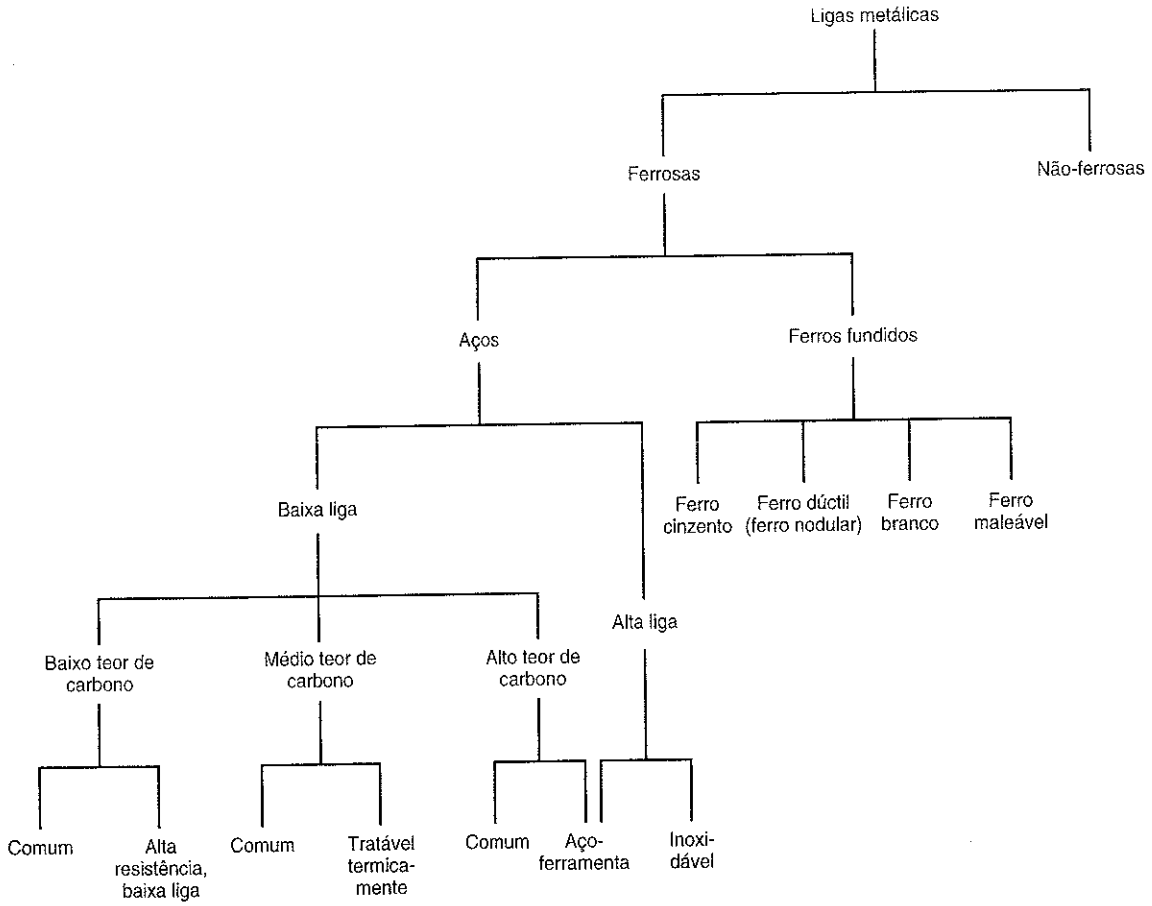


Fig. 12.4 Esquema de classificação para as várias ligas ferrosas.

esses tipos de aço incluem os componentes de carcaças de automóveis, formas estruturais (vigas I, canaletas e ferros angulados) e chapas usadas em tubulações, edificações, pontes e latas estanhadas. As Tabelas 12.1a e 12.1b, respectivamente, apresentam as composições e as propriedades mecânicas de vários aços comuns ao carbono com baixo teor de carbono. Em geral, eles possuem um limite de escoamento de 275 MPa (40.000 psi), limites de resistência à tração entre 415 e 550 MPa (60.000 e 80.000 psi), e uma ductilidade de 25%AL.

Um outro grupo de ligas com baixo teor de carbono são os **aços de alta resistência e baixa liga** (**ARBL** ou **HSLA** — *High-Strength, Low-Alloy*). Eles contêm outros elementos de liga, tais

Tabela 12.1a Composições de Cinco Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono e de Três Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Designação[a]		*Composição (%p)*[b]		
Número AISI/SAE ou ASTM	*Número UNS*	*C*	*Mn*	*Outros*
	Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono			
1010	G10100	0,10	0,45	
1020	G10200	0,20	0,45	
A36	K02600	0,29	1,00	0,20 Cu (mín.)
A516 Classe 70	K02700	0,31	1,00	0,25 Si
	Aços com Alta Resistência e Baixa Liga			
A440	K12810	0,28	1,35	0,30 Si (máx.), 0,20 Cu (mín.)
A633 Classe E	K12002	0,22	1,35	0,30 Si, 0,08 V, 0,02 N, 0,03 Nb
A656 Classe 1	K11804	0,18	1,60	0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N

[a]Os códigos usados pelo Instituto Americano do Ferro e do Aço (*AISI — American Iron and Steel Institute*), a Sociedade de Engenheiros Automotivos (*SAE — Society of Automotive Engineers*), e a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (*ASTM — American Society for Testing and Materials*), e no Sistema de Numeração Uniforme (*UNS — Uniform Numbering System*) estão explicados no texto.
[b]Ainda, um máximo de 0,04%p P, 0,05%p S, e 0,30%p Si (a menos que indicado ao contrário).
Fonte: Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. 1, 9th edition, B. Bardes (Editor), American Society for Metals, 1978, pp. 185, 407.

Tabela 12.1b Características Mecânicas de Material Laminado a Quente e Aplicações Típicas para Vários Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono e Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Número AISI/SAE ou ASTM	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	*Aplicações Típicas*
		Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono		
1010	325 (47)	180 (26)	28	Painéis de automóveis, pregos e arames
1020	380 (55)	205 (30)	25	Tubos; aço estrutural e em chapas
A36	400 (58)	220 (32)	23	Estrutural (pontes e edificações)
A516 Classe 70	485 (70)	260 (38)	21	Vasos de pressão para baixas temperaturas
		Aços de Alta Resistência e Baixa Liga		
A440	435 (63)	290 (42)	21	Estruturas que são aparafusadas ou rebitadas
A633 Classe E	520 (75)	380 (55)	23	Estruturas usadas para baixas temperaturas ambiente
A656 Classe 1	655 (95)	552 (80)	15	Chassis de caminhões e vagões de trem

como o cobre, o vanádio, o níquel e o molibdênio, em concentrações combinadas que podem ser tão elevadas quanto 10%p, e possuem maiores resistências do que os aços comuns ao carbono com baixo teor de carbono. A maioria pode ter sua resistência aumentada mediante tratamento térmico, dando limites de resistência à tração superiores a 480 MPa (70.000 psi); ademais, eles são dúcteis, conformáveis, e podem ser usinados. Vários desses aços estão listados na Tabela 12.1. Em meio a atmosferas normais, os aços HSLA são mais resistentes à corrosão do que os aços comuns ao carbono, os quais eles substituíram em muitas aplicações onde a resistência estrutural é um fator crítico (por exemplo, pontes, torres, colunas de suporte em prédios altos e vasos de pressão).

AÇOS COM MÉDIO TEOR DE CARBONO

Os aços com médio teor de carbono possuem concentrações de carbono entre aproximadamente 0,25 e 0,60%p. Essas ligas podem ser tratadas termicamente por austenitização, têmpera, e depois revenimento para melhorar as suas propriedades mecânicas. Elas são utilizadas mais freqüentemente na condição revenida, tendo as microestruturas da martensita revenida. Os aços comuns ao carbono com médio teor de carbono possuem baixas endurecibilidades e podem ser termicamente tratados com sucesso somente em seções muito delgadas e com taxas de resfriamento muito rápidas. Adições de cromo, níquel e molibdênio melhoram a capacidade dessas ligas de serem termicamente tratadas (Seção 11.5), dando origem a uma variedade de combinações resistência-ductilidade. Essas ligas termicamente tratadas são mais resistentes do que os aços com baixo teor de carbono, porém com o sacrifício de ductilidade e tenacidade. As suas aplicações incluem as rodas e os trilhos de trens, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas e componentes estruturais de alta resistência que exigem uma combinação de elevada resistência, resistência à abrasão e tenacidade.

As composições de vários desses aços que possuem médio teor de carbono estão apresentadas na Tabela 12.2a. Também estão incluídos alguns comentários em relação aos esquemas de designação. A Sociedade de Engenheiros Automotivos (*SAE — Society of Automotive Engineers*), o Instituto Americano do Ferro e do Aço (*AISI - American Iron and Steel Institute*), e a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (*ASTM — American Society for Testing and Materials*) são responsáveis pela classificação e a especificação dos aços, bem como de outras ligas. A designação da AISI/SAE para esses aços consiste em um número com quatro dígitos: os dois primeiros dígitos indicam o conteúdo da liga; os dois últimos dígitos indicam o teor de carbono. Para aços comuns ao carbono, os dois primeiros dígitos são 1 e 0; os aços-liga são designados por outras combinações de dois dígitos iniciais (por exemplo, 13, 41, 43). O terceiro e o quarto dígitos representam a porcentagem em peso de carbono multiplicada por 100. Por exemplo, um aço 1060 é um aço comum ao carbono que contém 0,60%p C.

Um sistema de numeração unificado (*UNS — Uniform Numbering System*) é usado para indexar de maneira uniforme tanto as ligas ferrosas como as ligas não ferrosas. Cada número UNS consiste em um prefixo contendo uma única letra, seguido por um número com cinco dígitos. A letra é um indicativo da família de metais à qual uma liga pertence. A designação UNS para essas ligas começa com um G, seguido pelo número AISI/SAE; o quinto dígito é um zero. A Tabela 12.2b contém as características mecânicas, bem como as aplicações típicas, de vários desses aços, os quais foram temperados e revenidos.

AÇOS COM ALTO TEOR DE CARBONO

Os aços com alto teor de carbono, que possuem normalmente teores de carbono entre 0,60 e 1,4%p, são os mais duros, mais resistentes e, porém, os menos dúcteis dentre todos os aços carbono. Eles são quase sempre usados em uma condição endurecida e revenida e, como tal, são especialmente resistentes ao desgaste e à abrasão e capazes de suportar um fio de

Tabela 12.2a Sistemas de Designação AISI/SAE e UNS e Faixas de Composição para Aços Comuns ao Carbono e Vários Aços de Baixa Liga

Designação AISI/SAE[a]	*Designação UNS*	*Faixas de Composição (%p de Elementos de Liga em Adição ao C)*[b]			
		Ni	*Cr*	*Mo*	*Outros*
10xx, Comum ao Carbono	G10xx0				
11xx, Fácil usinagem	G11xx0				0,08-0,33S
12xx, Fácil usinagem	G12xx0				0,10-0,35S, 0,04-0,12P
13xx	G13xx0				1,60-1,90Mn
40xx	G40xx0			0,20-0,30	
41xx	G41xx0		0,80-1,10	0,15-0,25	
43xx	G43xx0	1,65-2,00	0,40-0,90	0,20-0,30	
46xx	G46xx0	0,70-2,00		0,15-0,30	
48xx	G48xx0	3,25-3,75		0,20-0,30	
51xx	G51xx0		0,70-1,10		
61xx	G61xx0		0,50-1,10		0,10-0,15V
86xx	G86xx0	0,40-0,70	0,40-0,60	0,15-0,25	
92xx	G92xx0				1,80-2,20Si

[a]A concentração de carbono, em porcentagem em peso vezes 100, é inserida em lugar de "xx" para cada aço específico.
[b]Exceto para as ligas 13xx, a concentração de manganês é inferior a 1,00%p.
Exceto para as ligas 12xx, a concentração de fósforo é inferior a 0,35%p.
Exceto para as ligas 11xx e 12xx, a concentração de enxofre é inferior a 0,04%p.
Exceto para as ligas 92xx, a concentração de silício varia entre 0,15 e 0,35%p.

corte afilado. Os aços para ferramentas e matrizes são ligas com alto teor de carbono, contendo geralmente cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio. Esses elementos de liga combinam-se com o carbono para formar compostos à base de carbeto que são muito duros e resistentes ao desgaste e à abrasão (por exemplo, $Cr_{23}C_6$, V_4C_3 e WC). Algumas composições de aços para ferramentas, bem como suas aplicações, estão listadas na Tabela 12.3. Esses aços são utilizados como ferramentas de corte e matrizes para a modelação e a conformação de materiais, bem como para a fabricação de facas, lâminas de corte, lâminas de serras para metais, molas e arames com alta resistência.

AÇOS INOXIDÁVEIS

Os **aços inoxidáveis** são altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) em uma variedade de ambientes, especialmente a atmosfera ambiente. Seu elemento de liga predominante é o cromo; é necessária uma concentração de cromo de pelo menos 11%p. A resistência à corrosão também pode ser melhorada através de adições de níquel e molibdênio. Um automóvel Ford 1936 que possui uma carcaça em aço inoxidável desprovida de pintura está mostrada na Prancha Colorida A.

Os aços inoxidáveis estão divididos em três classes com base na fase constituinte predominante na sua microestrutura, quais

Tabela 12.2b Aplicações Típicas e Faixas de Propriedades Mecânicas para Aços Comuns ao Carbono e Aços Liga Temperados em Óleo e Submetidos a Revenimento

Número AISI	*Número UNS*	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	*Aplicações Típicas*
		Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono			
1040	G10400	605-780 (88-113)	430-585 (62-85)	33-19	Virabrequins, parafusos
1080[a]	G10800	800-1310 (116-190)	480-980 (70-142)	24-13	Talhadeiras, martelos
1095[a]	G10950	760-1280 (110-186)	510-830 (74-120)	26-10	Facas, lâminas de serra para metais
		Aços-liga			
4063	G40630	786-2380 (114-345)	710-1770 (103-257)	24-4	Molas, ferramentas manuais
4340	G43400	980-1960 (142-284)	895-1570 (130-228)	21-11	Buchas, tubulações em aeronaves
6150	G61500	815-2170 (118-315)	745-1860 (108-270)	22-7	Eixos, pistões, engrenagens

[a]Classificado como aço com alto teor de carbono.

Tabela 12.3 Designações, Composições e Aplicações para Seis Aços-Ferramenta

Número AISI	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]						*Aplicações Típicas*
		C	*Cr*	*Ni*	*Mo*	*W*	*V*	
M1	T11301	0,85	3,75	0,30 máx.	8,70	1,75	1,20	Brocas, serras; ferramentas de torno e plaina
A2	T30102	1,00	5,15	0,30 máx.	1,15	—	0,35	Punções, matrizes para gravação em relevo
D2	T30402	1,50	12	0,30 máx.	0,95	—	1,10 máx.	Cutelaria, matrizes de estiramento
O1	T31501	0,95	0,50	0,30 máx.	—	0,50	0,30 máx.	Folhas de tesoura, ferramentas de corte
S1	T41901	0,50	1,40	0,30 máx.	0,50 máx.	2,25	0,25	Corta-tubos, brocas para concreto
W1	T72301	1,10	0,15 máx.	0,20 máx.	0,10 máx.	0,15 máx.	0,10 máx.	Ferramentas de ferreiro, ferramentas para madeira

[a]O restante da composição é constituído por ferro. As concentrações de manganês variam entre 0,10 e 1,4%p, dependendo da liga; as concentrações de silício estão entre 0,20 e 1,2%p, dependendo da liga.

Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

sejam: martensítica, ferrítica ou austenítica. A Tabela 12.4 lista por classes vários aços inoxidáveis, juntamente com a composição, propriedades mecânicas típicas e aplicações. Uma ampla variedade de propriedades mecânicas combinadas a uma excelente resistência à corrosão tornam os aços inoxidáveis muito versáteis nas suas aplicabilidades.

Os aços inoxidáveis martensíticos são capazes de serem submetidos a tratamento térmico de tal maneira que a martensita seja o seu microconstituinte principal. A adição de elementos de liga em concentrações significativas produz alterações dramáticas no diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Fig. 9.22). Para os aços inoxidáveis austeníticos, o campo de fases da austenita (ou fase γ) se estende até a temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis ferríticos são compostos pela fase ferrita α (CCC). Os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos são endurecidos e têm sua resistência aumentada mediante deformação plástica a frio, uma vez que eles não são tratáveis termicamente. Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais resistentes à corrosão, devido aos elevados teores de cromo e também às adições de níquel; e eles são produzidos nas maiores quantidades. Tanto os aços inoxidáveis martensíticos quanto os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos; os aços inoxidáveis austeníticos não são.

Alguns aços inoxidáveis são usados com freqüência a temperaturas elevadas e em meio a ambientes severos, uma vez que eles resistem à oxidação e mantêm as suas integridades mecânicas sob essas condições; o limite superior de temperatura em uma atmosfera oxidante é de aproximadamente 1000°C (1800°F). Os equipamentos que empregam esses aços são as turbinas a gás, caldeiras de vapor de alta temperatura, fornos de tratamento térmico, aeronaves, mísseis e unidades geradoras de energia nuclear. Também incluído na Tabela 12.4 está um aço inoxidável de resistência ultra-alta (17-7PH), que é incomumente forte e resistente à corrosão. O aumento de resistência é obtido através de tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação (Seção 11.7).

12.6 Ferros Fundidos

Genericamente, os **ferros fundidos** formam uma classe de ligas ferrosas que possui teores de carbono acima de 2,14%p; na prática, contudo, a maioria dos ferros fundidos contém entre 3,0 e 4,5%p C e, além disso, outros elementos de liga. Um reexame do diagrama de fases para o sistema ferro-carbeto de ferro (Fig. 9.22) revela que as ligas dentro dessa faixa de composições se tornam completamente líquidas a temperaturas entre aproximadamente 1150 e 1300°C (2100°F e 2350°F), o que é consideravelmente mais baixo do que para os aços. Dessa forma, eles são derretidos com facilidade e suscetíveis a fundição. Ainda, alguns ferros fundidos são muito frágeis, e a fundição é a técnica de fabricação mais conveniente.

A cementita (Fe_3C) é um composto metaestável, e sob algumas circunstâncias pode-se fazer com que ela se dissocie ou se decomponha para formar ferrita α e grafita, de acordo com a reação

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe\ (\alpha) + C\ (\text{grafita}) \qquad (12.1)$$

Dessa forma, o diagrama de equilíbrio verdadeiro para o ferro e o carbono não é aquele apresentado na Fig. 9.22, mas sim aquele que está mostrado na Fig. 12.5. Os dois diagramas são virtualmente idênticos no lado rico em ferro (por exemplo, as temperaturas do eutético e eutetóide para o sistema Fe–Fe_3C são de 1147 e 727°C, respectivamente, em comparação com 1153 e 740°C para o sistema Fe–C); contudo, a Fig. 12.5 se estende até 100%p carbono, de tal modo que a fase rica em carbono consiste em grafita, em vez de cementita a 6,7%p C (Fig. 9.22).

Essa tendência para formar grafita é regulada pela composição e pela taxa de resfriamento. A formação da grafita é promovida pela presença de silício em concentrações maiores do que aproximadamente 1%p. Ainda, taxas de resfriamento mais lentas durante a solidificação favorecem a grafitização (a formação de grafita). Para a maioria dos ferros fundidos, o carbono existe como grafita, e tanto a microestrutura quanto o comportamento mecânico dependem da composição e do tratamento térmico. Os tipos mais comuns de ferros fundidos são os ferros fundidos cinzento, nodular, branco e maleável.

FERRO CINZENTO

Os teores de carbono e silício de **ferros fundidos cinzentos** variam entre 2,5 e 4,0%p, e 1,0 e 3,0%p, respectivamente. Para a maioria dos ferros fundidos, a grafita existe na forma de flocos

Tabela 12.4 Designações, Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Aços Inoxidáveis Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos e Endurecíveis por Precipitação

				Propriedades Mecânicas			
Número AISI	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]	*Condição*	*Limite de Resistência à Tração [MPA (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	*Aplicações Típicas*
				Ferrítico			
409	S40900	0,80 C, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,50 Ni, 0,75 Ti	Recozido	380 (55)	205 (30)	20	Componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverizadores agrícolas
446	S44600	0,20 C, 25 Cr, 1,5 Mn	Recozido	515 (75)	275 (40)	20	Válvula (alta temperatura), moldes para vidro, câmaras de combustão
				Austenítico			
304	S30400	0,08 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	Recozido	515 (75)	205 (30)	40	Equipamentos para processamento químico e de alimentos, vasos criogênicos
316L	S31603	0,03 C, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	Recozido	485 (70)	170 (25)	40	Construções com solda
				Martensítico			
410	S41000	0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn	Recozido T & R	485 (70) 825 (120)	275 (40) 620 (90)	20 12	Canos de rifles, cutelaria, peças de motores de jatos
440A	S44002	0,70 C, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn	Recozido T.& R	725 (105) 1790 (260)	415 (60) 1650 (240)	20 5	Cutelaria, mancais e rolamentos, instrumentos cirúrgicos
				Endurecível por Precipitação			
17-7PH	S17700	0,09 C, 17 Cr, 7 Ni, 1,0 Al, 1,0 Mn	Endurecido por precipitação	1450 (210)	1310 (190)	1-6	Molas, facas, vasos de pressão

[a]O restante da composição é constituído por ferro.
[b]T & R significa temperado e revenido.
Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

[semelhantes aos flocos de milho (*corn flakes*)], que são normalmente circundados por uma matriz de ferrita α ou de perlita; a microestrutura de um ferro cinzento típico está mostrada na Fig. 12.6*a*. Devido a esses flocos de grafita, uma superfície fraturada assume uma aparência acinzentada, daí seu nome.

Mecanicamente, o ferro cinzento é comparativamente fraco e frágil quando submetido a tração, como conseqüência da sua microestrutura; as extremidades dos flocos de grafita são afiladas e pontiagudas, e podem servir como pontos de concentração de tensões quando uma tensão de tração externa é aplicada. A resistência e a ductilidade são muito maiores sob cargas de compressão. As propriedades mecânicas típicas e as composições de vários dos ferros fundidos cinzentos mais comuns estão listadas na Tabela 12.5. Os ferros cinzentos possuem algumas características desejáveis e, de fato, são amplamente usados. Eles são muito eficientes no amortecimento de energia vibracional; isso está representado na Fig. 12.7, que compara as capacidades relativas de amortecimento para o aço e o ferro cinzento. As estruturas de base para máquinas e equipamentos pesados que estão expostas a vibrações são construídas freqüentemente desse material. Adicionalmente, os ferros cinzentos exibem uma elevada resistência ao desgaste. Além disso, no seu estado fundido, eles possuem uma elevada fluidez à temperatura de fundição, o que permite a fundição de peças que possuem formas intrincadas; ainda, a contração do metal fundido é baixa. Finalmente, e talvez mais importante, os ferros fundidos cinzentos estão entre os materiais metálicos mais baratos que existem.

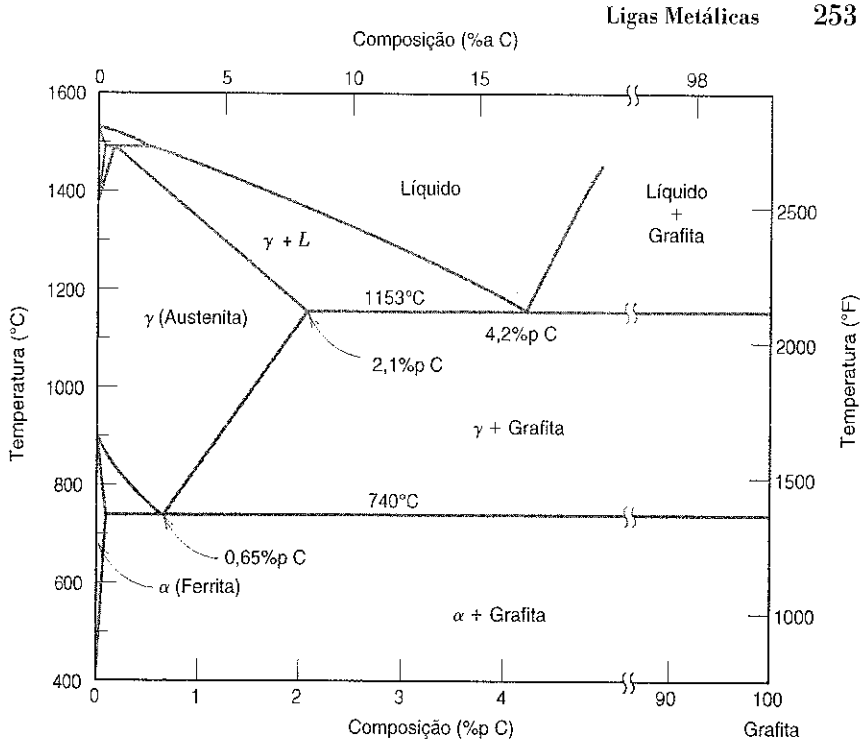


Fig. 12.5 O verdadeiro diagrama de fases ferro-carbono em condições de equilíbrio com a grafita, em lugar da cementita, como uma fase estável. (Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski, Editor-in-Chief, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

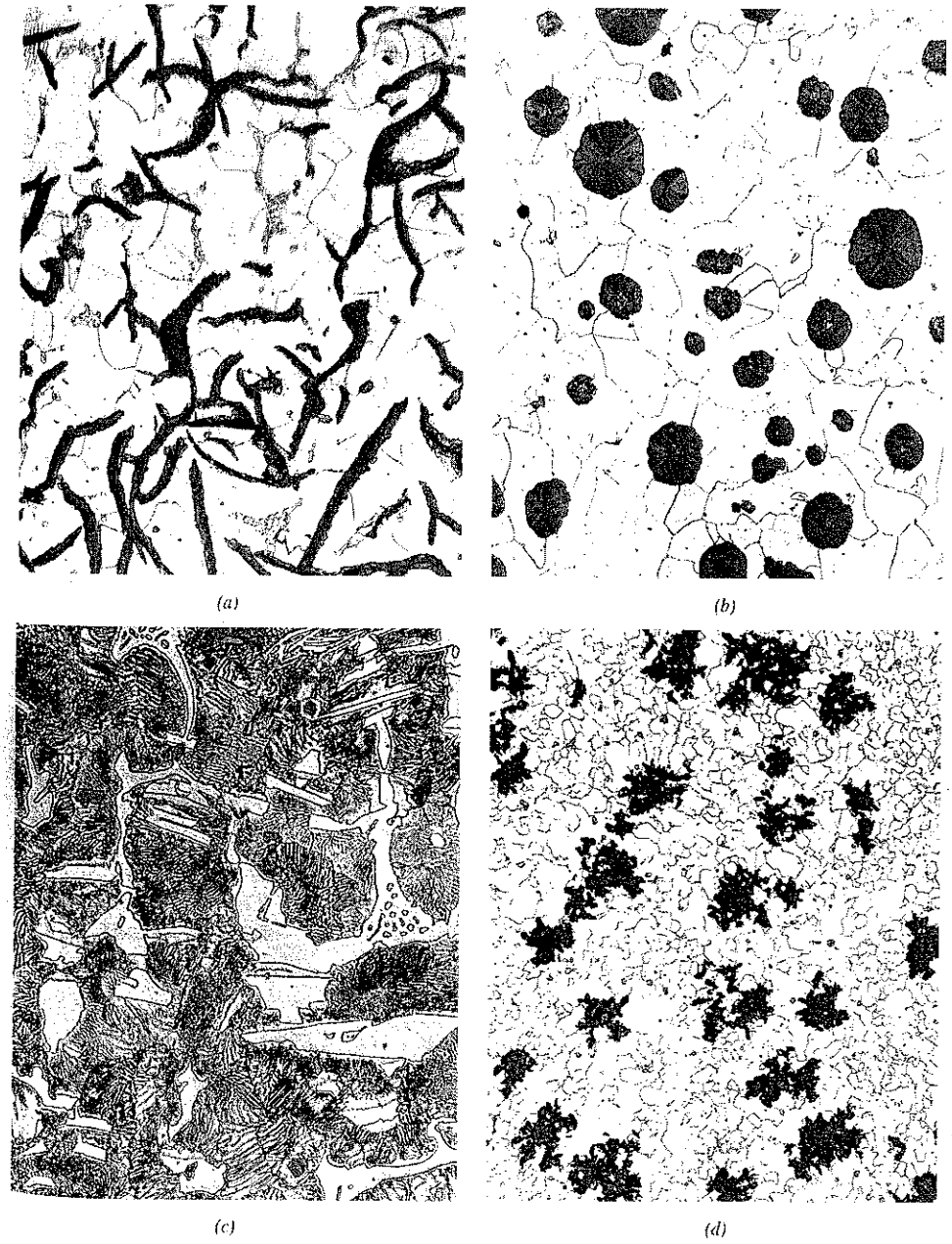


Fig. 12.6 Fotomicrografias óticas de vários ferros fundidos. (*a*) Ferro cinzento: os flocos escuros de grafita estão encerrados em uma matriz de ferrita α. Ampliação de 500×. (Cortesia de C. H. Brady, National Bureau of Standards, Washington, DC.) (*b*) Ferro nodular (dútil): os nódulos escuros de grafita estão circundados por uma matriz de ferrita α. Ampliação de 200×. (Cortesia de C. H. Brady e L. C. Smith, National Bureau of Standards, Washington, DC.) (*c*) Ferro branco: as regiões claras de cementita estão circundadas por perlita, que possui a estrutura em camadas do sistema ferrita-cementita. Ampliação de 400×. (Cortesia da Amcast Industrial Corporation.) (*d*) Ferro maleável: rosetas escuras de grafita (grafita de recozimento) em uma matriz de ferrita α. Ampliação de 150×. (Reimpresso sob permissão da Iron Castings Society, Des Plaines, IL.)

Tabela 12.5 Designações, Propriedades Mecânicas Mínimas, Composições Aproximadas e Aplicações Típicas para Vários Ferros Fundidos Cinzentos, Nodulares e Maleáveis

Classe	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]	*Estrutura da Matriz*	*Propriedades Mecânicas*			*Aplicações Típicas*
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	
			Ferro Cinzento				
SAE G1800	F10004	3,40-3,7 C, 2,55 Si, 0,7 Mn	Ferrita + Perlita	124 (18)	—	—	Fundições diversas de ferro doce onde a resistência não é uma das principais considerações
SAE G2500	F10005	3,2-3,5 C, 2,20 Si, 0,8 Mn	Ferrita + Perlita	173 (25)	—	—	Pequenos blocos cilíndricos, cabeçotes de cilindros, pistões, placas de embreagem, caixas de transmissão
SAE G4000	F10008	3,0-3,3 C, 2,0 Si, 0,8 Mn	Perlita	276 (40)	—	—	Fundições de motores diesel, revestimentos, cilindros e pistões
			Ferro Dúctil (Nodular)				
ASTM A536 60-40-18	F32800	3,5-3,8 C, 2,0-2,8 Si, 0,05 Mg, <0,20 Ni, <0,10 Mo	Ferrita	414 (60)	276 (40)	18	Peças que contêm pressão, como os corpos de válvulas e bombas
100-70-03	F34800		Perlita	689 (100)	483 (70)	3	Engrenagens e componentes de máquinas de alta resistência
120-90-02	F36200		Martensita revenida	827 (120)	621 (90)	2	Pinhões, engrenagens, cilindros laminadores, peças deslizantes
			Ferro Maleável				
32510	F22200	2,3-2,7 C, 1,0-1,75 Si, <0,55 Mn	Ferrita	345 (50)	224 (32)	10	Serviços gerais em engenharia a temperaturas normais e elevadas
45006	—	2,4-2,7 C, 1,25-1,55 Si, <0,55 Mn	Ferrita + Perlita	448 (65)	310 (45)	6	

[a]O restante da composição é constituído por ferro.

Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

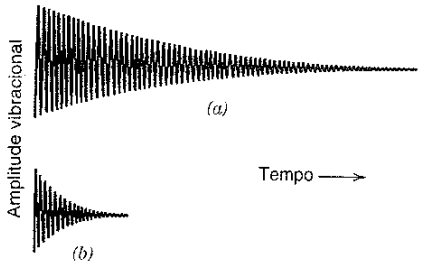


Fig. 12.7 Comparação entre as capacidades relativas de amortecimento vibracional (*a*) do aço e (*b*) do ferro fundido cinzento. (De *Metals Engineering Quarterly*, February 1961. Copyright 1961 American Society for Metals.)

Ferros cinzentos com microestruturas diferentes daquela mostrada na Fig. 12.6*a* podem ser gerados pelo ajuste da composição e/ou pelo uso de um tratamento apropriado. Por exemplo, a redução no teor de silício ou o aumento na taxa de resfriamento pode prevenir a completa dissociação da cementita para formar grafita (Eq. 12.1). Sob essas circunstâncias, a microestrutura consiste em flocos de grafita encerrados em uma matriz de perlita. A Fig. 12.8 compara esquematicamente as várias microestruturas do ferro fundido obtidas pela variação da composição e do tratamento térmico.

FERRO DÚCTIL (OU NODULAR)

A adição de uma pequena quantidade de magnésio e/ou cério ao aço cinzento antes da fundição produz uma microestrutura e um conjunto de propriedades mecânicas muito diferentes. A grafita ainda se forma, porém como nódulos ou partículas com formato de esfera e não de flocos. A liga resultante é conhecida por **ferro nodular** ou **ferro dúctil** — uma microestrutura típica está mostrada na Fig. 12.6*b*. A fase matriz que circunda essas partículas consiste ou em perlita ou em ferrita, dependendo do tratamento térmico (Fig. 12.8); ela é normalmente perlita para uma peça no estado bruto de fusão. Contudo, um tratamento térmico por várias horas a aproximadamente 700°C (1300°F) irá produ-

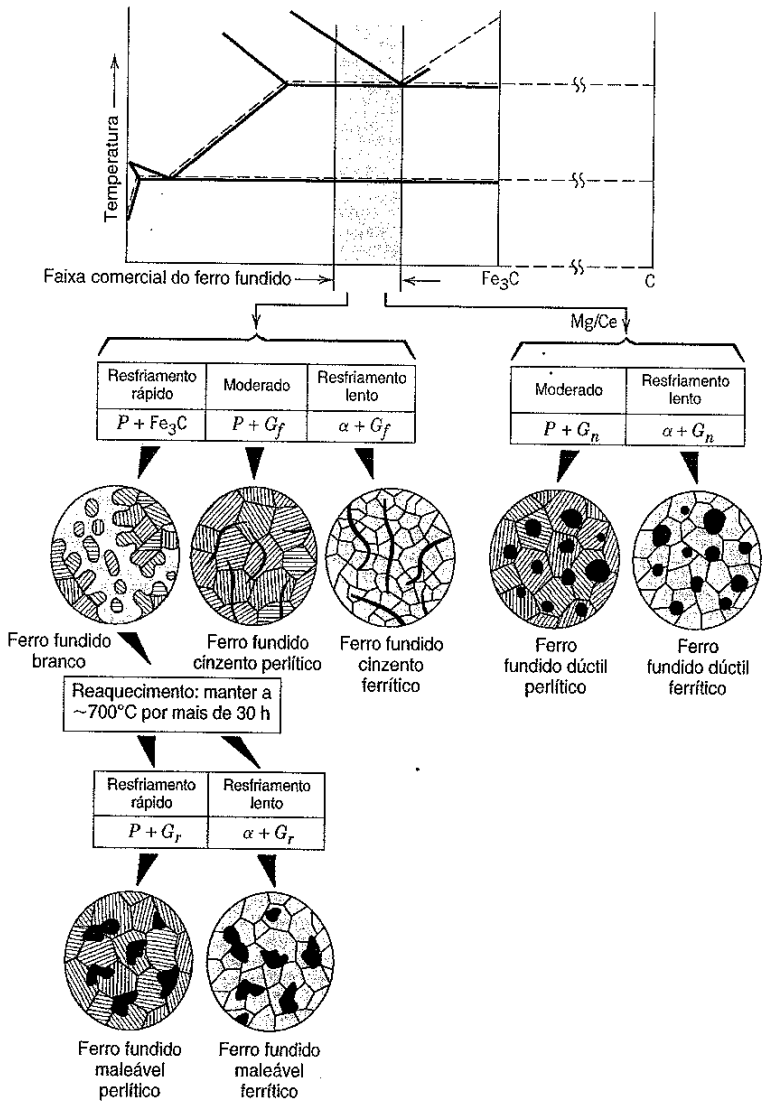


Fig. 12.8 A partir do diagrama de fases ferro-carbono, as faixas de composição para ferros fundidos comerciais. Também estão mostradas as microestruturas que resultam de uma variedade de tratamentos térmicos. G_f, grafita em flocos; G_r, grafita em rosetas; G_n, grafita em nódulos; P, perlita; α, ferrita. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 195. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

zir uma matriz de ferrita como nessa fotomicrografia. As peças fundidas são mais resistentes e muito mais dúcteis do que o ferro cinzento, como mostra uma comparação entre as suas propriedades mecânicas na Tabela 12.5. Na realidade, o ferro dúctil possui características mecânicas que se aproximam daquelas do aço. Por exemplo, os ferros dúcteis ferríticos possuem limites de resistência à tração que variam entre 380 e 480 MPa (55.000 e 70.000 psi), e ductilidades (na forma de alongamento percentual) que variam entre 10 e 20%. Dentre as aplicações típicas para esse material, incluem-se as válvulas, os corpos de bombas, virabrequins, engrenagens e outros componentes automotivos e de máquinas.

FERRO BRANCO E FERRO MALEÁVEL

Para os ferros fundidos com baixo teor de silício (que contêm menos do que 1,0%p Si) e taxas de resfriamento rápidas, a maioria do carbono existe na forma de cementita em lugar de grafita, como está indicado na Fig. 12.8. A superfície de uma fratura nessa liga apresenta uma aparência esbranquiçada, e dessa forma ela é conhecida por **ferro fundido branco**. Uma fotomicrografia ótica mostrando a microestrutura do ferro branco está apresentada na Fig. 12.6*c*. Seções mais espessas podem ter somente uma camada superficial de ferro branco que foi "resfriada mais rapidamente" durante o processo de fundição; o ferro cinzento se forma nas regiões interiores, que se resfriam mais lentamente. Como conseqüência de grandes quantidades da fase cementita, o ferro branco é extremamente duro, porém é também muito frágil, a ponto de ser virtualmente impossível a sua usinagem. O seu uso está limitado a aplicações que necessitam de uma superfície muito dura e muito resistente à abrasão, e sem um grau elevado de ductilidade; por exemplo, como os cilindros laminadores em trens de laminação. Em geral, o ferro branco é usado como um intermediário na produção de um outro tipo de ferro fundido, o **ferro maleável**.

O aquecimento do ferro branco a temperaturas entre 800 e 900°C (1470 e 1650°F) por um período de tempo prolongado e em uma atmosfera neutra (para prevenir a oxidação) causa uma decomposição da cementita, formando grafita, que existe na forma de aglomerados ou rosetas circundadas por uma matriz de ferrita ou perlita, dependendo da taxa de resfriamento, como está indicado na Fig. 12.8. Uma fotomicrografia de um ferro maleável ferrítico está apresentada na Fig. 12.6*d*. A microestrutura é semelhante à do ferro nodular (Fig. 12.6*b*), o que é responsável pela sua resistência relativamente alta e sua ductilidade ou maleabilidade considerável. Algumas características mecânicas típicas também estão listadas na Tabela 12.5. Aplicações representativas para essa liga ocorrem em barras de ligação, engrenagens de transmissão e cárteres do diferencial para a indústria automotiva, e também flanges, conexões de tubulações e peças de válvulas para serviços marítimos, em ferrovias e em outros serviços pesados.

LIGAS NÃO FERROSAS

O aço e outras ligas ferrosas são consumidos em quantidades extraordinariamente grandes, pois eles possuem uma enorme variedade de propriedades mecânicas, podem ser fabricados com relativa facilidade, e são econômicos de serem produzidos. Entretanto, eles possuem algumas limitações bem definidas, principalmente as seguintes: (1) densidade relativamente alta, (2) condutividade elétrica comparativamente baixa, e (3) susceptibilidade inerente à corrosão em alguns ambientes usuais. Assim sendo, para muitas aplicações, torna-se vantajoso ou até mesmo necessário utilizar outras ligas que possuam combinações de propriedades mais apropriadas. Os sistemas de ligas são classificados ou de acordo com o seu metal básico, ou de acordo com alguma característica que um grupo de ligas compartilha. Esse capítulo discute os seguintes metais e sistemas de ligas: ligas de cobre, alumínio, magnésio e titânio, os metais refratários, as superligas, os metais nobres e ligas variadas, incluindo aquelas que possuem níquel, chumbo, estanho, zircônio e zinco como metais básicos.

Ocasionalmente é feita uma distinção entre as ligas fundidas e forjadas. As ligas tão frágeis que uma modelação ou uma conformação através de uma deformação apreciável não são em geral possíveis, são fundidas; essas são classificadas como *ligas fundidas*. Por outro lado, aquelas ligas que são suscetíveis a deformação mecânica são conhecidas por **ligas forjadas**.

Ademais, a tratabilidade térmica de um sistema de ligas é mencionada com freqüência. O termo "tratável termicamente" se aplica a uma liga cuja resistência mecânica é melhorada através de um processo de endurecimento por precipitação ou de uma transformação martensítica (normalmente o primeiro processo), ambos os quais envolvem procedimentos específicos de tratamento térmico.

12.7 COBRE E SUAS LIGAS

O cobre e as ligas baseadas no cobre, que possuem uma combinação desejável de propriedades físicas, têm sido utilizados em uma ampla variedade de aplicações desde a antiguidade. O cobre, quando não se encontra na forma de ligas, é tão mole e dúctil que é muito difícil de ser usinado; ainda, ele possui uma capacidade quase ilimitada de ser submetido a deformação plástica a frio. Além disso, ele é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes, que incluem a atmosfera ambiente, a água do mar e alguns produtos químicos industriais. As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do cobre podem ser aprimoradas pela formação de ligas. A maioria das ligas de cobre não pode ser endurecida ou ter a sua resistência melhorada através de procedimentos de tratamento térmico; conseqüentemente, a deformação plástica a frio e/ou a formação de ligas por solução sólida devem ser utilizadas para melhorar essas propriedades mecânicas.

As ligas de cobre mais comuns são os **latões**, onde o zinco, na forma de uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Como pode ser observado para o diagrama de fases para o sistema cobre-zinco (Fig. 9.17), a fase α é estável para concentrações de até aproximadamente 35%p Zn. Essa fase possui uma estrutura cristalina CFC, e os latões α são relativamente moles, dúcteis e facilmente submetidos a deformação plástica a frio. As ligas de latão que possuem um teor de zinco mais elevado contêm tanto as fases α quanto β' à temperatura ambiente. A fase β' possui uma estrutura cristalina CCC ordenada, e é mais dura e mais resistente do que a fase α; conseqüentemente, as ligas $\alpha + \beta'$ são, em geral, deformadas a quente.

Alguns dos tipos de latão mais usuais são o latão amarelo, o latão naval, o latão para cartuchos, o metal muntz e o metal de douradura. As composições, propriedades e aplicações típicas de várias dessas ligas estão listadas na Tabela 12.6. Alguns dos usos mais comuns para as ligas de latão incluem as bijuterias, cápsulas para cartuchos, radiadores automotivos, instrumentos musicais, embalagem para componentes eletrônicos e moedas.

Tabela 12.6 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Oito Ligas de Cobre

Nome da Liga	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]	*Condição*	*Propriedades Mecânicas*			*Aplicações Típicas*
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	
			Ligas Forjadas				
Cobre eletrolítico tenaz	C11000	0,04 O	Recozida	220 (32)	69 (10)	45	Fios elétricos, rebites, telas para filtração, gaxetas, panelas, pregos, coberturas para telhados
Cobre-berílio	C17200	1,9 Be, 0,20 Co	Endurecida por precipitação	1140-1310 (165-190)	690-860 (100-125)	4-10	Molas, foles, percussores, buchas, válvulas, diafragmas
Latão para cartuchos	C26000	30 Zn	Recozida	300 (44)	75 (11)	68	Parte central de radiadores automotivos, componentes de munições, acessórios de luminárias, cápsula de lanternas, placas contra recuo
			Deformada a frio (H04 dura)	525 (76)	435 (63)	8	
Bronze fosforado, 5% A	C51000	5 Sn, 0,2 P	Recozida	325 (47)	130 (19)	64	Foles, discos de embreagem, diafragmas, grampos de fusíveis, molas, bastões de solda
			Deformada a frio (H04 dura)	560 (81)	515 (75)	10	
Cobre-níquel, 30%	C71500	30 Ni	Recozida	380 (55)	125 (18)	36	Componentes de condensadores e trocadores de calor, tubulação para água salgada
			Deformada a frio (H02 dura)	515 (75)	485 (70)	15	
			Ligas Fundidas				
Latão amarelo com chumbo	C85400	29 Zn, 3 Pb, 1 Sn	No estado bruto de fusão	234 (34)	83 (12)	35	Peças de mobília, conexões de radiadores, acessórios de iluminação, grampos de bateria
Bronze estanhado	C90500	10 Sn, 2 Zn	No estado bruto de fusão	310 (45)	152 (22)	25	Mancais, buchas, anéis de pistões, conexões para vapor, engrenagens
Bronze com alumínio	C95400	4 Fe, 11 Al	No estado bruto de fusão	586 (85)	241 (35)	18	Mancais, engrenagens, roscas-sem-fim, buchas, sedes e proteções de válvulas, ganchos de decapagem

[a]O restante da composição é constituído por cobre.

Fonte: Adaptada de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

Os **bronzes** são ligas de cobre com vários outros elementos, incluindo o estanho, o alumínio, o silício e o níquel. Essas ligas são relativamente mais resistentes do que os latões, porém ainda possuem um elevado nível de resistência à corrosão. A Tabela 12.6 contém várias ligas de bronze, suas composições, propriedades e aplicações. Em geral, elas são utilizadas quando, além de uma alta resistência à corrosão, são exigidas também boas propriedades de tração.

As ligas de cobre endurecíveis por precipitação mais comuns são as ligas cobre-berílio. Elas possuem uma excelente combinação de propriedades: limites de resistência à tração tão altos quanto 1400 MPa (200.000 psi), excelentes propriedades elétricas e de resistência à corrosão, além de resistência à abrasão quando lubrificadas da maneira apropriada; elas podem ser fundidas, deformadas a quente ou deformadas a frio. São obtidas resistências elevadas através de tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação. Essas ligas são caras devido às adições de berílio, que se situam na faixa de 1,0 a 2,5%p. Suas aplicações incluem os mancais e as buchas do trem de pouso de aeronaves a jato, molas e instrumentos cirúrgicos e dentários. Uma dessas ligas (C17200) está incluída na Tabela 12.6.

12.8 Alumínio e suas Ligas

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma densidade relativamente baixa (2,7 g/cm^3, em comparação com uma densidade de 7,9 g/cm^3 para o aço), condutividades elétrica e térmica elevadas, e uma resistência à corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Muitas dessas ligas são conformadas com facilidade em virtude das suas elevadas ductilidades; isso fica evidente através das finas folhas de papel alumínio nas quais o material relativamente puro pode ser laminado. Uma vez que o alumínio possui uma estrutura cristalina CFC, a sua ductilidade é mantida até mesmo em temperaturas reduzidas. A principal limitação do alumínio está na sua baixa temperatura de fusão [660°C (1220°F)], o que restringe a temperatura máxima em que o alumínio pode ser utilizado.

A resistência mecânica do alumínio pode ser aumentada através de deformação plástica a frio e mediante a formação de ligas; entretanto, ambos os processos tendem a diminuir a resistência à corrosão. Os principais elementos de liga incluem o cobre, o magnésio, o silício, o manganês e o zinco. As ligas que não são tratáveis termicamente consistem em uma única fase, para as quais um aumento na resistência é obtido através do endurecimento por solução sólida. Outras ligas são tornadas termicamente tratáveis (capazes de serem submetidas a tratamento de endurecimento por precipitação) como resultado do processo de formação da liga. Em várias dessas ligas, o endurecimento por precipitação é devido à precipitação de dois elementos que não o alumínio para formar um composto intermetálico, tal como o $MgZn_2$.

Em geral, as ligas de alumínio são classificadas ou como fundidas ou como forjadas. As composições para ambos os tipos são designadas por um número com quatro dígitos, o qual indica quais as principais impurezas presentes e, em alguns casos, o nível de pureza. Para as ligas forjadas, existe uma vírgula, decimal localizada entre os dois últimos dígitos. Após esses dígitos, existe um hífen e a **designação de revenimento** básica — uma letra e, possivelmente, um número de um a três dígitos, que indica o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual a liga foi submetida. Por exemplo, F, H e O representam, respectivamente, os estados "como fabricado", "encruado" e "recozido"; T3 significa que a liga foi tratada termicamente por solubilização, submetida a deformação plástica a frio, e então envelhecida naturalmente (endurecida por envelhecimento). Um tratamento térmico por solubilização seguido por um envelhecimento artificial é indicado por T6. As composições, propriedades e aplicações de diversas ligas forjadas e fundidas estão incluídas na Tabela 12.7. Algumas das aplicações mais comuns das ligas de alumínio incluem as peças estruturais de aeronaves, latas de bebidas, carcaças de ônibus e peças automotivas (blocos do motor, pistões e tubos de distribuição).

Recentemente, têm sido dadas atenções às ligas de alumínio e outros metais de baixa densidade (por exemplo, Mg e Ti) como materiais de aplicação em engenharia na área de transporte, com o objetivo de efetuar reduções no consumo de combustíveis. Uma característica importante desses materiais é a **resistência específica**, que é quantificada através da razão entre o limite de resistência à tração e a gravidade específica. Embora uma liga de um desses materiais possa ter um limite de resistência à tração inferior ao de um material mais denso (como o aço), com base no peso ele será capaz de suportar uma carga maior.

Uma geração de novas ligas alumínio-lítio foi recentemente desenvolvida para uso pelas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Esses materiais possuem densidades relativamente pequenas (entre aproximadamente 2,5 e 2,6 g/cm^3), módulos específicos elevados (razões módulo de elasticidade-gravidade específica), e excelentes propriedades de fadiga e tenacidade a baixas temperaturas. Além disso, alguns deles podem ser endurecidos por precipitação. Entretanto, esses materiais são de fabricação mais cara do que as ligas de alumínio convencionais, pois são exigidas técnicas de processamento especiais como resultado da reatividade química do lítio.

12.9 Magnésio e as suas Ligas

Talvez a característica mais excepcional do magnésio seja a sua densidade de 1,7 g/cm^3, que é a mais baixa dentre todos os metais estruturais; dessa forma, as suas ligas são usadas onde um peso leve é consideração importante (por exemplo, em componentes de aeronaves). O magnésio possui uma estrutura cristalina HC, é relativamente mole, e tem pequeno módulo de elasticidade: 45 GPa ($6,5 \times 10^6$ psi). Na temperatura ambiente, o magnésio e as suas ligas são difíceis de serem deformados; de fato, apenas uma pequena intensidade de deformação plástica a frio pode ser imposta sem um recozimento. Conseqüentemente, a maior parte da fabricação se dá por fundição ou por deformação a quente a temperaturas entre 200 e 350°C (400 e 650°F). O magnésio, tal como o alumínio, possui uma temperatura de fusão relativamente baixa [651°C (1204°F)]. Quimicamente, as ligas de magnésio são relativamente instáveis e especialmente suscetíveis à corrosão em ambientes marinhos. Por outro lado, a resistência à corrosão ou à oxidação é razoavelmente boa em uma atmosfera normal; acredita-se que esse comportamento seja devido a impurezas, em vez de ser uma característica inerente às ligas de Mg. O pó de magnésio finamente dividido entra em ignição facilmente quando aquecido ao ar; conseqüentemente, deve-se tomar cuidado ao se manusear esse material nesse estado.

Essas ligas também são classificadas como fundidas ou forjadas, e algumas delas são termicamente tratáveis. O alumínio, o zinco, o manganês e algumas terras-raras são os principais elementos de liga. Também é utilizado um esquema de designação composição-revenimento semelhante àquele usado para as ligas

Tabela 12.7 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Várias Ligas Usuais de Alumínio

Número da Associação do Alumínio	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]	*Condição (Designação de Revenimento)*	*Propriedades Mecânicas*			*Aplicações/ Características Típicas*
				Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	
			Ligas Forjadas, que Não São Tratáveis Termicamente				
1100	A91100	0,12 Cu	Recozida (O)	90 (13)	35 (5)	35-45	Equipamentos para manuseio & armazenamento de alimentos e produtos químicos, trocadores de calor, refletores de luz
3003	A93003	0,12 Cu, 1,2 Mn, 0,1 Zn	Recozida (O)	110 (16)	40 (6)	30-40	Utensílios de cozinha, vasos e tubulação de pressão
5052	A95052	2,5 Mg, 0,25 Cr	Encruada (H32)	230 (33)	195 (28)	12-18	Linhas de combustível e de óleo em aeronaves, tanques de combustível, utensílios, rebites e arames
			Ligas Forjadas, Tratáveis Termicamente				
2024	A92024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Tratada termicamente (T4)	470 (68)	325 (47)	20	Estruturas de aeronaves, rebites, rodas de caminhão, produtos de máquinas de fazer parafusos
6061	A96061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr	Tratada termicamente (T4)	240 (35)	145 (21)	22-25	Caminhões, canoas, vagões de trem, mobílias, tubulações
7075	A97075	5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Tratada termicamente (T6)	570 (83)	505 (73)	11	Peças estruturais de aeronaves e outras aplicações submetidas a tensões elevadas
			Ligas Fundidas, Tratáveis Termicamente				
295,0	A02950	4,5 Cu, 1,1 Si	Tratada termicamente (T4)	221 (32)	110 (16)	8,5	Volantes e alojamentos de eixos traseiros, rodas de ônibus e aeronaves, cárteres
356,0	A03560	7,0 Si, 0,3 Mg	Tratada termicamente (T6)	228 (33)	164 (24)	3,5	Peças de bombas de aeronaves, caixas de transmissão automotivas, blocos de cilindros resfriados a água
			Ligas Alumínio-Lítio				
2090	—	2,7 Cu, 0,25 Mg, 2,25 Li, 0,12 Zr	Tratada termicamente, trabalhada a frio (T83)	455 (66)	455 (66)	5	Estruturas de aeronaves e estruturas de tancagem criogênica
8090	—	1,3 Cu, 0,95 Mg, 2,0 Li, 0,1 Zr	Tratada termicamente, trabalhada a frio (T651)	465 (67)	360 (52)	—	Estruturas de aeronaves que devem possuir alta tolerância a danos e avarias

[a]O restante da composição é constituído por alumínio.

Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

Tabela 12.8 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Seis Ligas Comuns de Magnésio

				Propriedades Mecânicas			
Número ASTM	*Número UNS*	*Composição (%p)*[a]	*Condição*	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	*Aplicações Típicas*
			Ligas Forjadas				
AZ31B	M11311	3,0 Al, 1,0 Zn, 0,2 Mn	No estado extrudado	262 (38)	200 (29)	15	Estruturas e tubulações, proteção catódica
HK31A	M13310	3,0 Th, 0,6 Zr	Encruada, parcialmente recozida	255 (37)	200 (29)	9	Alta resistência até 315°C (600°F)
ZK60A	M16600	5,5 Zn, 0,45 Zr	Envelhecida artificialmente	350 (51)	285 (41)	11	Peças forjadas de máxima resistência para aeronaves
			Ligas Fundidas				
AZ91D	M11916	9,0 Al, 0,15 Mn, 0,7 Zn	No estado bruto de fusão	230 (33)	150 (22)	3	Peças fundidas em matriz para automóveis, bagagens, e dispositivos eletrônicos
AM60A	M10600	6,0 Al, 0,13 Mn	No estado bruto de fusão	220 (32)	130 (19)	6	Rodas automotivas
AS41A	M10410	4,3 Al, 1,0 Si, 0,35 Mn	No estado bruto de fusão	210 (31)	140 (20)	6	Fundições em matriz que exigem uma boa resistência à fluência

[a]O restante da composição é constituído por magnésio.
Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

de alumínio. A Tabela 12.8 lista diversas ligas comuns de magnésio, suas composições, propriedades e aplicações. Essas ligas são usadas em aplicações nas indústrias de aeronaves e mísseis, bem como em malas de bagagens. Além do mais, nos últimos anos a demanda por ligas de magnésio aumentou drasticamente em uma gama de indústrias diferentes. Para muitas aplicações, as ligas de magnésio substituíram os plásticos de engenharia que possuem densidades comparáveis, uma vez que os materiais à base de magnésio são mais rígidos, mais recicláveis e menos caros para serem produzidos. Por exemplo, o magnésio é empregado hoje em dia em uma variedade de dispositivos portáteis de mão (por exemplo, motosserras, ferramentas mecânicas, tesouras de aparar), em automóveis (por exemplo, volantes e colunas, estruturas de assentos, caixas de transmissão), e em equipamentos de áudio-vídeo-computação-comunicação (por exemplo, computadores portáteis, câmaras de vídeo, aparelhos de televisão, telefones celulares).

12.10 Titânio e as suas Ligas

O titânio e as suas ligas são materiais relativamente novos em engenharia, que possuem uma extraordinária combinação de propriedades. O metal puro tem densidade relativamente baixa (4,5 g/cm^3), elevado ponto de fusão [1668°C (3035°F)], e um módulo de elasticidade de 107 GPa (15,5 $\times$ 10^6 psi). As ligas de titânio são extremamente resistentes; é possível obter limites de resistência à tração à temperatura ambiente tão elevados quanto 1400 MPa (200.000 psi), produzindo resistências específicas excepcionais. Ademais, as ligas são muito dúcteis e facilmente forjadas e usinadas.

A principal limitação do titânio está na sua reatividade química com outros materiais a temperaturas elevadas. Essa propriedade exigiu o desenvolvimento de técnicas não-convencionais de beneficiamento, fusão e fundição; conseqüentemente, as ligas de titânio são bastante caras. Apesar dessa elevada reatividade a temperaturas mais altas, a resistência à corrosão das ligas de titânio nas temperaturas normais é incomumente alta; elas são virtualmente imunes ao ar, a ambientes marinhos e a uma variedade de ambientes industriais. A Tabela 12.9 apresenta várias ligas de titânio juntamente com as suas propriedades e aplicações típicas. Essas ligas são normalmente utilizadas nas estruturas de aeronaves, em veículos espaciais e nas indústrias do petróleo e química.

12.11 Os Metais Refratários

Os metais que possuem temperaturas de fusão extremamente elevadas são classificados com metais refratários. Neste grupo estão incluídos o nióbio (Nb), o molibdênio (Mo), o tungstênio (W) e o tântalo (Ta). As temperaturas de fusão variam entre 2468°C (4474°F) para o nióbio e 3410°C (6170°F), a mais alta temperatura de fusão dentre todos os metais, para o tungstênio. A ligação interatômica nesses metais é extremamente forte, o que é responsável pelas temperaturas de fusão e, além disso, pelos elevados módulos de elasticidade e altas resistências e durezas, tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas. As aplicações desses metais são variadas. Por exemplo, o tântalo e o molibdênio são ligados com o aço inoxidável para melhorar a sua resistência à corrosão. As ligas de molibdênio são utilizadas para matrizes de extrusão e peças

Tabela 12.9 Composições, Propriedades Mecânicas e Aplicações Típicas para Várias Ligas Comuns de Titânio

				Propriedades Mecânicas Médias			
Tipo da Liga	*Nome Comum (Número UNS)*	*Composição (%p)*	*Condição*	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]*	*Aplicações Típicas*
Comercialmente pura	Sem liga (R50500)	99,1 Ti	Recozida	484 (70)	414 (60)	25	Invólucros de motores a jato, carcaças e fuselagens de avião, equipamentos resistentes à corrosão para as indústrias naval e de processamento químico
α	Ti-5A1-2,5Sn (R54520)	5 Al, 2,5 Sn, restante Ti	Recozida	826 (120)	784 (114)	16	Invólucros e anéis de motores a turbina a gás; equipamentos para processamento químico que exigem resistência a temperaturas de 480°C (900°F)
Próximo a α	Ti-8Al-1Mo-1V (R54810)	8 Al, 1 Mo, 1 V, restante Ti	Recozida (duplex)	950 (138)	890 (129)	15	Peças forjadas para componentes de motores a jato (discos, placas e cubos de compressores)
α-β	Ti-6Al-4V (R56400)	6 Al, 4 V, restante Ti	Recozida	947 (137)	877 (127)	14	Implantes e próteses de elevada resistência, equipamentos para processamento químico, componentes estruturais de fuselagens de avião
α-β	Ti-6Al-6V-2Sn (R56620)	6 Al, 2 Sn, 6 V, 0,75 Cu, restante Ti	Recozida	1050 (153)	985 (143)	14	Aplicações em fuselagens de invólucros de motor a foguete e estruturas de fuselagens de avião de alta resistência
β	Ti-10V-2Fe-3Al	10 V, 2 Fe, 3 Al, restante Ti	Solubilização + envelhecimento	1223 (178)	1150 (167)	10	Melhor combinação de elevada resistência e tenacidade dentre qualquer liga comercial de titânio; usada para aplicações que exigem uniformidade das propriedades de tração nas posições na superfície e no centro; componentes de fuselagens de avião de alta resistência

Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

estruturais em veículos espaciais; os filamentos de lâmpadas incandescentes, tubos de raios X e eletrodos de solda empregam ligas de tungstênio. O tântalo é imune ao ataque químico em virtualmente todos os ambientes a temperaturas abaixo de 150°C, sendo usado com freqüência em aplicações que exigem esse tipo de material resistente à corrosão.

12.12 As Superligas

As superligas possuem combinações superlativas de propriedades. A maioria é utilizada em componentes das turbinas de aeronaves, que devem ser capazes de suportar a exposição a ambientes oxidantes extremos e elevadas temperaturas por períodos de tempo razoáveis. A integridade mecânica sob essas condições é crítica; nesse sentido, a densidade é uma consideração de importância, pois as tensões centrífugas sobre os membros rotativos são diminuídas quando a densidade é reduzida. Esses materiais são classificados de acordo com o metal predominante na liga, que pode ser o cobalto, o níquel ou o ferro. Outros elementos de liga são os metais refratários (Nb, Mo, W, Ta), o cromo e o titânio. Adicionalmente às aplicações em turbinas, essas ligas são usadas em reatores nucleares e equipamentos petroquímicos.

12.13 Os Metais Nobres

Os metais nobres ou preciosos são um grupo de oito elementos que possuem algumas características físicas em comum. Eles são caros (preciosos) e possuem propriedades superiores ou notáveis (nobres), isto é, de maneira característica, eles são moles, dúcteis e resistentes ao calor. Os metais nobres são prata, ouro, platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio; os três primeiros são mais comuns e largamente usados em joalheria. A prata e o ouro podem ter sua resistência aumentada através da formação de ligas por solução sólida com o cobre; a prata de lei é uma liga prata-cobre que contém aproximadamente 7,5%p Cu. As ligas tanto de prata como de ouro são empregadas como materiais de restauração dentária; ainda, alguns contatos elétricos de circuitos integrados são feitos de ouro. A platina é utilizada em equipamentos usados em laboratórios químicos, como catalisador (especialmente na fabricação de gasolina), e em termopares utilizados para medir temperaturas elevadas.

12.14 Ligas Não ferrosas Diversas

A discussão acima cobre a vasta maioria de ligas não ferrosas; entretanto, várias outras ligas são encontradas em diversas aplicações de engenharia. Vale a pena uma breve exposição sobre elas.

O níquel e as suas ligas são altamente resistentes à corrosão em meio a muitos ambientes, especialmente aqueles que são básicos (alcalinos). O níquel é usado freqüentemente como revestimento, sendo depositado sobre alguns metais suscetíveis à corrosão, como medida de proteção. O monel, uma liga à base de níquel com aproximadamente 65%p Ni e 28%p Cu (o restante é composto por ferro), possui uma resistência muito elevada e é extremamente resistente à corrosão; ela é usada em bombas, válvulas e outros componentes que estão em contato com alguma solução ácida e com petróleo. Como já foi mencionado, o níquel é um dos principais elementos de liga em aços inoxidáveis e um dos principais constituintes nas superligas.

O chumbo, o estanho e as suas ligas encontram algum uso como materiais em engenharia. Ambos são mecanicamente moles e fracos, possuem baixas temperaturas de fusão, são bastante resistentes a muitos ambientes corrosivos e possuem temperaturas de recristalização abaixo da temperatura ambiente. Muitas soldas comuns são compostas por ligas chumbo-estanho, que possuem baixas temperaturas de fusão. As aplicações para o chumbo e as suas ligas incluem barreiras contra os raios X e baterias de armazenamento. O uso principal do estanho está na forma de um revestimento muito fino que é colocado pelo lado de dentro de latas de aço comum ao carbono (latas de estanho), usadas como recipientes para alimentos; esse revestimento inibe as reações químicas entre o aço e os produtos alimentícios.

O zinco não-ligado também é um metal relativamente mole que possui baixa temperatura de fusão e temperatura de recristalização subambiente. Quimicamente, ele é reativo em um número de ambientes comuns e, portanto, suscetível à corrosão. O aço galvanizado é simplesmente aço comum ao carbono que foi revestido com uma fina camada de zinco; o zinco é corroído preferencialmente, protegendo o aço (Seção 18.9). As aplicações típicas para o aço galvanizado são familiares (chapas metálicas, cercas, telas, parafusos etc.). Dentre as aplicações usuais para as ligas de zinco podem-se incluir cadeados, peças automotivas (maçanetas de portas e grelhas) e equipamentos de escritório.

Embora o zircônio seja relativamente abundante na crosta terrestre, só bem recentemente foram desenvolvidas técnicas de refinamento comerciais para esse metal. O zircônio e as suas ligas são dúcteis e possuem outras características mecânicas que são comparáveis àquelas das ligas de titânio e dos aços inoxidáveis austeníticos. Contudo, o principal valor dessas ligas está nas suas resistências à corrosão em uma variedade de meios corrosivos, incluindo a água superaquecida. Além do mais, o zircônio é transparente aos nêutrons térmicos, de tal modo que as suas ligas foram usadas como revestimento de urânio combustível em reatores nucleares resfriados a água. Em termos de custo, essas ligas são com freqüência os materiais escolhidos para trocadores de calor, vasos reatores e sistemas de tubulações para as indústrias de processamento químico e nuclear. Eles também são utilizados em materiais bélicos incendiários e em dispositivos de vedação para tubos de vácuo.

No Apêndice B estão tabuladas várias propriedades (por exemplo, densidade, módulo de elasticidade, limite de elasticidade, limite de resistência à tração, condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica etc.) para um grande número de metais e suas ligas.

RESUMO

Este capítulo começou com uma discussão de várias técnicas de fabricação que podem ser aplicadas a materiais metálicos. As operações de conformação são aquelas em que uma peça metálica é modelada através de deformação plástica. Quando a deformação é realizada acima da temperatura de recristalização, ela é denominada trabalho a quente; caso contrário, ela é denominada trabalho a frio. O forjamento, laminação, extrusão e o estiramento são quatro das técnicas de conformação mais comuns. Dependendo das propriedades e da forma da peça acabada, a fundição pode ser o processo de fabricação mais desejável e econômico; os métodos de fundição em areia, com matriz, de precisão, e contínuo também foram tratados. Procedimentos

adicionais de fabricação, incluindo a metalurgia do pó e a soldagem, podem ser utilizados em separado ou em combinação com outros métodos.

Em relação à composição, os metais e as ligas são classificados como ferrosos ou não ferrosos. As ligas ferrosas (aços e ferros fundidos) são aquelas em que o ferro é o constituinte principal. A maioria dos aços contém menos do que 1,0%p C e, além disso, outros elementos de liga, que tornam esses materiais suscetíveis a tratamento térmico (e provocam uma melhoria das propriedades mecânicas) e/ou mais resistentes à corrosão. Os aços comuns ao carbono com baixo teor de carbono, bem como os aços de baixa liga e alta resistência, de médio teor de carbono, aços-ferramenta e aços inoxidáveis são os tipos mais comuns de aços.

Os ferros fundidos possuem um teor de carbono mais elevado, normalmente entre 3,0 e 4,5%p C, bem como outros elementos de liga, notadamente o silício. Para esses materiais, a maioria do carbono existe na forma de grafita, em vez de estar combinado com o ferro na forma de cementita. Os ferros cinzento, dúctil (nodular) e maleável são os três tipos de ferro fundido mais amplamente utilizados; os dois últimos são razoavelmente dúcteis.

Todas as demais ligas se enquadram dentro da categoria das ligas não ferrosas, que é ainda subdividida de acordo com o metal de base ou de acordo com alguma característica especial que é compartilhada por um grupo de ligas. Foram discutidas as composições, propriedades típicas e as aplicações de ligas de cobre, alumínio, magnésio, titânio, níquel, chumbo, estanho, zircônio e zinco, bem como dos metais refratários, das superligas e dos metais nobres.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Aço comum ao carbono
Aço inoxidável
Aço liga
Aços com alta resistência e baixa liga (HSLA)
Bronze
Designação de revenimento
Estiramento
Extrusão
Ferro dúctil (nodular)
Ferro fundido
Ferro fundido branco
Ferro fundido cinzento
Ferro maleável
Forjamento
Laminação
Latão
Liga ferrosa
Liga forjada
Liga não ferrosa
Metalurgia do pó (P/M)
Resistência específica
Soldagem
Trabalho a frio
Trabalho a quente

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

ASM Handbook, Vol. 6, *Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.

ASM Handbook, Vol. 14, *Forming and Forging*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

ASM Handbook, Vol. 15, *Casting*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

Brick, R. M., A. W. Pense, and R. B. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4th edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986. Os Caps. 15-21 fornecem uma excelente discussão sobre várias técnicas de conformação dos metais.

Frick, J. (Editor), *Woldman's Engineering Alloys*, 8th edition, ASM International, Materials Park, OH, 1994.

Kalpakjian, S., *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1991.

Metals and Alloys in the Unified Numbering System, 7th edition, Society of Automotive Engineers, and American Society for Testing and Materials, Warrendale, PA, 1996.

Walton, C. F. and T. F. Opar (Editors), *Iron Castings Handbook*, Iron Castings Society, Des Plaines, IL, 1981.

Welding Handbook, 7th edition, American Welding Society, Miami, FL, 1976. Em cinco volumes.

Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels, 3rd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1993.

Worldwide Guide to Equivalent Nonferrous Metals and Alloys, 3rd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

12.1 Cite vantagens e desvantagens do trabalho a quente e do trabalho a frio.

12.2 **(a)** Cite vantagens da conformação de metais por extrusão em comparação com a laminação. **(b)** Cite algumas desvantagens.

12.3 Liste quatro situações onde a fundição é a técnica de fabricação preferível.

12.4 Compare as técnicas de fundição em areia, com matriz, de investimento, e contínua.

12.5 **(a)** Cite algumas vantagens da metalurgia do pó em relação à fundição. **(b)** Cite algumas desvantagens.

12.6 Quais são as principais diferenças entre a soldagem, a solda brasagem (solda forte) e a solda branca (solda fraca)? Você pode precisar consultar uma outra referência.

12.7 Se for admitido que, para ligas de aço, a taxa média de resfriamento da zona afetada pelo calor na vizinhança de uma solda é de 10°C/s, compare as microestruturas e as propriedades associadas que irão resultar para ligas 1080 (eutetóide) e 4340 nas suas ZTAs.

12.8 Descreva um problema que pode existir com uma solda de aço que foi resfriada muito rapidamente.

12.9 (a) Liste as quatro classificações dos aços. (b) Para cada uma dessas classificações, descreva sucintamente as suas propriedades e aplicações típicas.

12.10 (a) Cite três razões devido as quais as ligas ferrosas são usadas tão amplamente. (b) Cite três características das ligas ferrosas que limitam a sua utilização.

12.11 Explique sucintamente por que os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos não podem ser tratados termicamente.

12.12 Qual é a função dos elementos de liga nos aços-ferramenta?

12.13 Calcule a porcentagem volumétrica da grafita V_{Gr} em um ferro fundido com 3,5%p C, supondo que todo o carbono existe como a fase grafita. Suponha densidades de 7,9 e 2,3 g/cm^3 para a ferrita e a grafita, respectivamente.

12.14 Com base na microestrutura, explique sucintamente por que o ferro cinzento é frágil e fraco quando submetido a tração.

12.15 Compare os ferros fundidos cinzento e maleável em relação a (a) composição e tratamento térmico, (b) microestrutura, e (c) características mecânicas.

12.16 É possível produzir ferros fundidos que consistem em uma matriz de martensita, onde a grafita encontra-se encerrada na forma ou de flocos, ou de nódulos ou de rosetas. Descreva sucintamente o tratamento necessário para produzir cada uma dessas três microestruturas.

12.17 Compare os ferros fundidos branco e nodular em relação a (a) composição e tratamento térmico, (b) microestrutura e (c) características mecânicas.

12.18 Dizer se é possível produzir ferro fundido maleável em peças que possuem grandes dimensões de seção reta. Por que ou por que não?

12.19 Qual é a diferença principal entre as ligas forjadas e as ligas fundidas?

12.20 Qual é a diferença principal entre um latão e um bronze?

12.21 Porque os rebites feitos a partir de uma liga de alumínio 2017 devem ser refrigerados antes de serem usados?

12.22 Explique por que, sob algumas circunstâncias, não é aconselhável soldar uma estrutura que seja fabricada a partir de uma liga de alumínio 3003.

12.23 Qual é a diferença principal entre ligas que podem ser tratadas termicamente e ligas que não podem ser tratadas termicamente?

12.24 Diga quais as propriedades que distinguem, as limitações, e as aplicações para os seguintes grupos de ligas: ligas de titânio, metais refratários, superligas e metais nobres.

Problemas de Projeto

12.P1 Dentre as seguintes ligas, selecione aquela(s) que pode(m) ser tornada(s) mais resistente(s) através de um tratamento térmico, de trabalho a frio, ou de ambos os procedimentos: titânio R50500, magnésio AZ31B, alumínio 6061, bronze fosforado C51000, chumbo, aço 6150, aço inoxidável 304 e cobre-berílio C17200.

12.P2 Um membro estrutural com 100 mm (4 pol.) de comprimento deve ser capaz de suportar uma carga de 50.000 N (11.250 lb$_f$) sem experimentar qualquer deformação plástica. De acordo com os dados a seguir para o latão, o aço, o alumínio e o titânio, ordene essas ligas, desde aquela com o menor peso para aquela com o maior peso, de acordo com esses critérios.

Liga	*Limite de Escoamento MPa (ksi)*	*Densidade (g/cm^3)*
Latão	415 (60)	8,5
Aço	860 (125)	7,9
Alumínio	310 (45)	2,7
Titânio	550 (80)	4,5

12.P3 Discuta se seria ou não aconselhável submeter os seguintes metais e ligas a processos de trabalho a quente ou de trabalho a frio com base na temperatura de fusão, na resistência à oxidação, no limite de elasticidade e no grau de fragilidade: estanho, tungstênio, ligas de alumínio, ligas de magnésio, e um aço 4140.

12.P4 Abaixo encontra-se uma lista de metais e ligas:

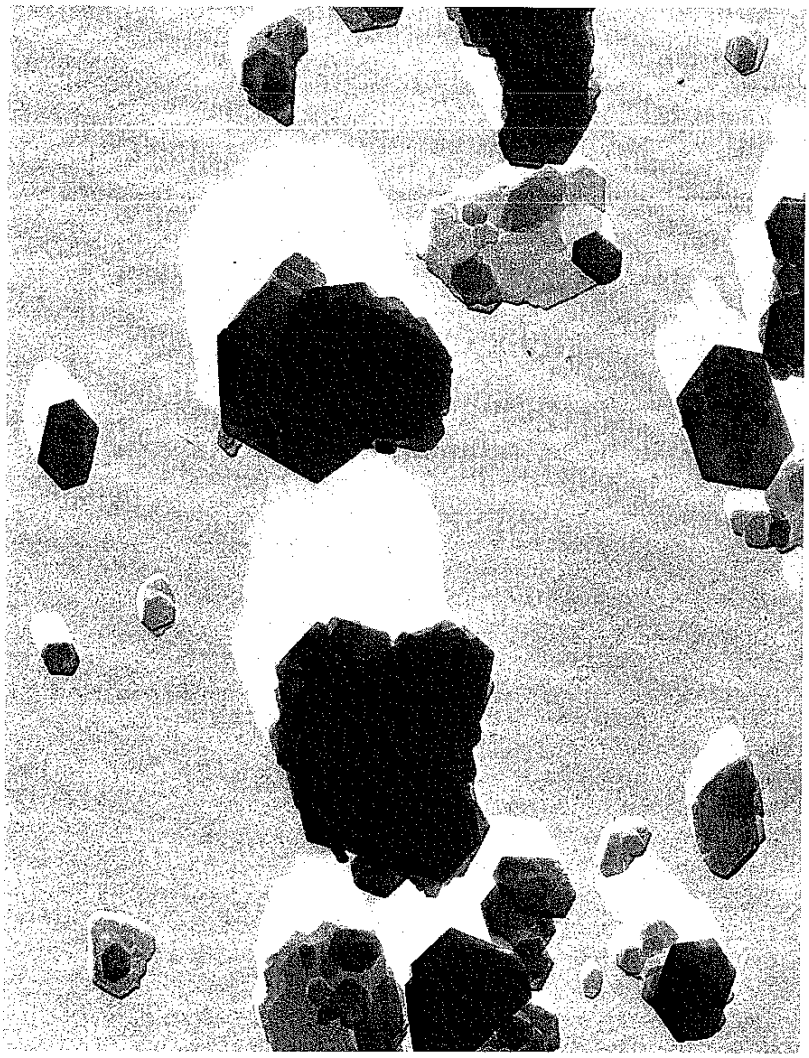
Aço comum ao carbono	Magnésio
Latão	Zinco
Ferro fundido cinzento	Aço-ferramenta
Platina	Alumínio
Aço inoxidável	Tungstênio
Liga de titânio	

Selecione a partir dessa lista aquele metal ou liga que é mais adequado para cada uma das seguintes aplicações, e cite pelo menos uma razão para a sua seleção:

(a) Base para uma máquina fresadora.
(b) Paredes de uma caldeira de vapor.
(c) Aeronave de alta velocidade.
(d) Broca de perfuração.
(e) Recipiente criogênico (isto é, para temperaturas muito baixas).
(f) Como um pirotécnico (isto é, em queimadores e fogos de artifício).
(g) Elementos para fornos de alta temperatura para serem usados em atmosferas oxidantes.

12.P5 (a) Liste pelo menos três características importantes que são exigidas das ligas metálicas usadas para confecção de moedas. (b) Faça uma redação onde você cita quais são as ligas metálicas empregadas nas moedas do seu país, e então forneça a lógica para a utilização dessas ligas.

Capítulo 13 / Estruturas e Propriedades das Cerâmicas



Micrografia eletrônica de cristais de caulinita. Eles se encontram na forma de placas hexagonais, algumas delas empilhadas umas sobre as outras. Ampliação de 21.000×. (Esta fotografia é uma cortesia da Georgia Kaolin Co., Inc.)

Por que Estudar as *Estruturas e Propriedades das Cerâmicas*?

Algumas das propriedades das cerâmicas podem ser explicadas através das suas estruturas. Por exemplo: (a) A transparência ótica dos materiais vítreos inorgânicos se deve à não-cristalinidade desses materiais; (b) a hidroplasticidade das argilas (isto é, o desenvolvimento de plasticidade com a adição de água) está relacionada às interações que existem entre as moléculas da água e as estruturas das argilas (Seções 13.3 e 14.6, e Fig. 13.14); e (c) os comportamentos magnético permanente e ferroelétrico de alguns materiais cerâmicos são explicados pelas suas estruturas cristalinas (Seções 21.4 e 19.23).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Esboçar/descrever as células unitárias para as estruturas cristalinas do cloreto de sódio, do cloreto de césio, da blenda de zinco (esfalerita), do diamante cúbico, da fluorita e da perovskita. Fazer o mesmo para as estruturas atômicas da grafita e de um vidro de sílica.
2. Dada a fórmula química para um composto cerâmico, bem como os raios iônicos dos seus íons componentes, determinar a estrutura cristalina.
3. Citar e descrever oito defeitos pontuais iônicos diferentes que são encontrados em compostos cerâmicos.
4. Explicar sucintamente por que existe normalmente um espalhamento significativo na resistência à fratura para amostras idênticas de um mesmo material cerâmico.
5. Calcular a resistência à flexão de amostras de barras redondas cerâmicas que foram curvadas até a fratura mediante um carregamento em três pontos.
6. Com base em considerações de escorregamento, explicar por que os materiais cerâmicos cristalinos são normalmente frágeis.

13.1 Introdução

Os materiais cerâmicos foram discutidos sucintamente no Cap. 1, que observou que eles são materiais inorgânicos e não-metálicos. A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e elementos não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. O termo "cerâmica" vem da palavra grega *keramikos*, que significa "matéria-prima queimada", indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido por ignição.

Até aproximadamente os últimos cinqüenta anos; os materiais mais importantes que se enquadram nessa categoria eram conhecidos por "cerâmicas tradicionais", e eram aqueles para os quais a matéria-prima primária é a argila; os produtos considerados cerâmicas tradicionais são a louça, a porcelana, os tijolos, as telhas e os azulejos e, ainda, os vidros e as cerâmicas de alta temperatura. Recentemente, houve um progresso significativo em relação à compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem neles e que são responsáveis pelas suas propriedades únicas. Conseqüentemente, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida, e o termo "cerâmica" tomou um significado muito mais amplo. Em um determinado nível ou outro, esses novos materiais possuem um efeito consideravelmente dramático sobre as nossas vidas; as indústrias de componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, a indústria aeroespacial e uma gama de outras indústrias dependem do uso desses materiais.

Este capítulo discute os tipos de estruturas cristalinas e os defeitos pontuais atômicos que são encontrados nos materiais cerâmicos e, ainda, algumas das suas características mecânicas. As aplicações e as técnicas de fabricação para essa classe de materiais serão tratadas no próximo capítulo.

ESTRUTURAS CERÂMICAS

Uma vez que as cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, e freqüentemente mais do que isso, as suas estruturas cristalinas são em geral mais complexas do que as dos metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente; muitas cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação, sendo o nível do caráter iônico dependente das eletronegatividades dos átomos. A Tabela 13.1 apresenta o percentual do caráter iônico para vários materiais cerâmicos mais comuns; esses valores foram determinados utilizando a Eq. 2.10 e as eletronegatividades fornecidas na Fig. 2.7.

13.2 Estruturas Cristalinas

Para aqueles materiais cerâmicos para os quais a ligação atômica é predominantemente iônica, as estruturas cristalinas podem ser consideradas como sendo compostas por íons eletricamente carregados, em vez de átomos. Os íons metálicos, ou **cátions**, estão carregados positivamente, pois eles doaram os seus elétrons de valência para os íons não-metálicos, ou **ânions**, os quais, por sua vez, estão carregados negativamente. Duas características dos íons componentes em materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura do cristal: a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes e os tamanhos relativos dos cátions e dos ânions. Em relação à primeira característica, o cristal deve ser eletricamente neutro; isto é, todas as cargas positivas dos cátions devem ser contrabalançadas por um número igual de cargas negativas dos ânions. A fórmula química de um composto indica a razão entre o número de cátions e o número de ânions

Tabela 13.1 Percentual de Caráter Iônico das Ligações Interatômicas para Vários Materiais Cerâmicos

Material	*Percentual de Caráter Iônico*
CaF_2	89
MgO	73
NaCl	67
Al_2O_3	63
SiO_2	51
Si_3N_4	30
ZnS	18
SiC	12

ou a composição que atinge esse balanço de cargas. Por exemplo, no fluoreto de cálcio, cada íon cálcio possui uma carga elétrica +2 (Ca^{2+}), enquanto a cada íon flúor está associada uma única carga negativa (F^-). Dessa forma, devem existir duas vezes mais íons F^- do que íons Ca^{2+}, o que está refletido na fórmula química para o fluoreto de cálcio, CaF_2.

O segundo critério envolve os tamanhos ou raios iônicos dos cátions e dos ânions, r_C e r_A, respectivamente. Uma vez que os elementos metálicos cedem elétrons quando ficam ionizados, os cátions são, ordinariamente, menores do que os ânions, conseqüentemente, a razão r_C/r_A é menor do que a unidade. Cada cátion prefere ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto for possível. Os ânions também desejam um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos.

Estruturas cerâmicas cristalinas estáveis se formam quando aqueles ânions que circundam um cátion estão todos em contato com aquele cátion, como está ilustrado na Fig. 13.1. O número de coordenação (isto é, o número de ânions vizinhos mais próximos para um cátion) está relacionado com a razão entre o raio do cátion e o raio do ânion. Para um número de coordenação específico, existe uma razão r_C/r_A crítica ou mínima para a qual esse contato cátion-ânion é estabelecido (Fig. 13.1), razão essa que pode ser determinada a partir de considerações puramente geométricas (ver o Problema-Exemplo 13.1).

Os números de coordenação e as geometrias dos vizinhos mais próximos para diferentes valores da razão r_C/r_A estão apresentados na Tabela 13.2. Para razões r_C/r_A inferiores a 0,155, o cátion, que é muito pequeno, está ligado a dois ânions de uma maneira linear. Se r_C/r_A apresenta um valor entre 0,155 e 0,225, o número de coordenação para o cátion é 3. Isso significa que cada cátion está envolvido por três ânions na forma de um triângulo equilátero planar, com o cátion localizado no centro. O número de coordenação é 4 para valores de r_C/r_A entre 0,225 e 0,414; o cátion está localizado no centro de um tetraedro, com os ânions localizados em cada um dos quatro vértices. Para r_C/r_A entre 0,414 e 0,732, o cátion pode ser considerado como se estivesse situado no centro de um octaedro, circundado por seis ânions, cada um localizado sobre um dos vértices do octaedro, como também está mostrado na tabela. O número de coordenação é 8 para valores de r_C/r_A entre 0,732 e 1,0, com os ânions localizados em todos os vértices de um cubo, e com um cátion posicionado no centro. Para uma razão entre os raios superiores à unidade, o número de coordenação é 12. Os números de coordenação mais comumente encontrados nos materiais cerâmicos são 4, 6 e 8. A Tabela 13.3 fornece os raios iônicos para vários ânions e cátions comumente encontrados em materiais cerâmicos.

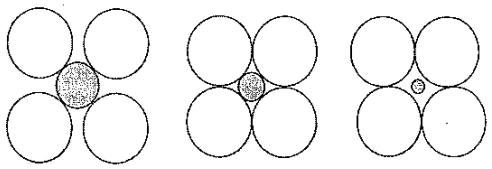
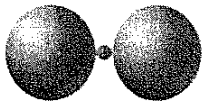
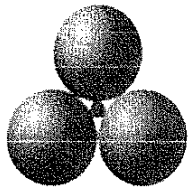
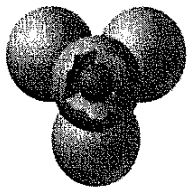
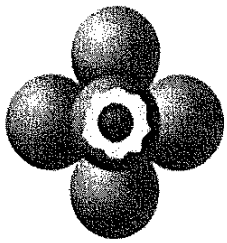
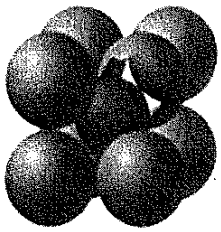


Fig. 13.1 Configurações de coordenação ânion-cátion estáveis e instáveis. Os círculos abertos representam os ânions; os círculos coloridos representam os cátions.

Tabela 13.2 Números de Coordenação e Geometrias para Várias Razões entre os Raios do Cátion e do Ânion (r_C/r_A)

Número de Coordenação	*Razão entre Raios Cátion-Ânion*	*Geometria de Coordenação*
2	<0,155	
3	0,155–0,225	
4	0,225–0,414	
6	0,414–0,732	
8	0,732–1,0	

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Tabela 13.3 Raios Iônicos para Vários Cátions e Ânions (para um Número de Coordenação de 6)

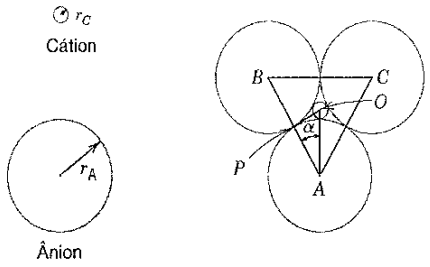
Cátion	*Raio Iônico (nm)*	*Ânion*	*Raio Iônico (nm)*
Al^{3+}	0,053	Br^-	0,196
Ba^{2+}	0,136	Cl^-	0,181
Ca^{2+}	0,100	F^-	0,133
Cs^+	0,170	I^-	0,220
Fe^{2+}	0,077	O^{2-}	0,140
Fe^{3+}	0,069	S^{2-}	0,184
K^+	0,138		
Mg^{2+}	0,072		
Mn^{2+}	0,067		
Na^+	0,102		
Ni^{2+}	0,069		
Si^{4+}	0,040		
Ti^{4+}	0,061		

PROBLEMA-EXEMPLO 13.1

Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação 3 é de 0,155.

SOLUÇÃO

Para essa coordenação, o pequeno cátion é envolvido por três ânions para formar um triângulo equilátero, triângulo *ABC*, como está mostrado abaixo; os centros de todos os quatros íons se encontram no mesmo plano.



Isso leva a um problema de trigonometria plana relativamente simples. A avaliação do triângulo reto *APO* torna claro que os comprimentos laterais estão relacionados aos raios do ânion e do cátion, r_A e r_C, de acordo com a relação

$$\overline{AP} = r_A$$

e

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$

Além disso, a razão entre os comprimentos laterais *AP/AO* é uma função do ângulo α de acordo com

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos\alpha$$

A magnitude de α é 30°, uma vez que a linha *AO* é a bissetriz do ângulo *BAC*, que possui 60°. Dessa forma,

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30° = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Ou, resolvendo para a razão entre os raios do cátion e do ânion, tem-se

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0{,}155$$

ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIPO AX

Alguns dos materiais cerâmicos usuais são aqueles em que existem números iguais de cátions e ânions. Com freqüência, esses materiais são designados por compostos AX, onde A representa o cátion e X representa o ânion. Existem várias estruturas cristalinas diferentes para os compostos AX; normalmente, cada uma delas é designada em referência a um material usual que assume aquela estrutura específica.

Estrutura do Sal-gema

Talvez a estrutura cristalina AX mais comum seja aquela do tipo *cloreto de sódio* (NaCl), ou *sal-gema*. O número de coordenação tanto para os cátions como para os ânions é de 6, e, portanto, a razão entre os raios do cátion e do ânion está situada entre aproximadamente 0,414 e 0,732. Uma célula unitária para essa estrutura cristalina (Fig. 13.2) é gerada a partir de uma configuração dos ânions do tipo CFC, com um cátion situado no centro do cubo e outro localizado no centro de cada uma das 12 arestas do cubo. Uma estrutura cristalina equivalente resulta de um arranjo onde os cátions estão centrados nas faces. Dessa forma, a estrutura cristalina do sal-gema pode ser considerada como sendo composta por duas redes cristalinas CFC que se interpenetram, uma composta pelos cátions, a outra composta pelos ânions. Alguns dos materiais cerâmicos mais comuns que se formam segundo essa estrutura cristalina são NaCl, MgO, MnS, LiF e FeO.

Estrutura do Cloreto de Césio

A Fig. 13.3 mostra uma célula unitária para a estrutura cristalina do cloreto de césio (CsCl); o número de coordenação para ambos os tipos de íons é 8. Os ânions estão localizados em cada um dos vértices de um cubo, enquanto o centro do cubo contém um único cátion. O intercâmbio de ânions com cátions, e vice-versa, produz a mesma estrutura cristalina. Essa *não* é uma estrutura cristalina CCC, pois estão envolvidos íons de duas espécies diferentes.

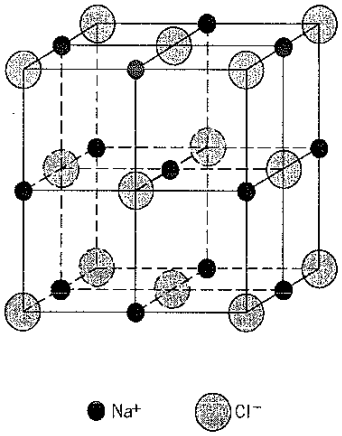


Fig. 13.2 Uma célula unitária para a estrutura cristalina do sal-gema, ou cloreto de sódio (NaCl).

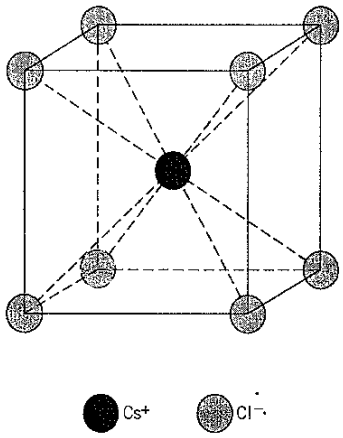


Fig. 13.3 Uma célula unitária para a estrutura cristalina do cloreto de césio (CsCl).

Estrutura da Blenda de Zinco

Uma terceira estrutura do tipo AX é aquela em que o número de coordenação é 4; isto é, todos os átomos estão coordenados tetraedricamente. Essa estrutura é conhecida por estrutura da *blenda de zinco*, ou *esfalerita*, em função do termo mineralógico para o sulfeto de zinco (ZnS). Uma célula unitária está apresentada na Fig. 13.4; todos os vértices e posições faciais da célula cúbica estão ocupados por átomos de S, enquanto os átomos de Zn preenchem posições tetraédricas interiores. Ocorre uma estrutura equivalente se as posições dos átomos de Zn e de S forem invertidas. Dessa forma, cada átomo de Zn está ligado a quatro átomos de S, e vice-versa. Na maioria das vezes, a ligação atômica nos compostos que exibem essa estrutura cristalina é altamente covalente (Tabela 13.1), estando incluídos entre esses compostos o ZnS, o ZnTe e o SiC.

ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIPO A_mX_p

Se as cargas dos cátions e dos ânions não forem iguais, pode existir um composto com a fórmula química A_mX_p, onde m e/ou $p \neq 1$. Um exemplo seria um composto AX_2, para o qual uma estrutura cristalina típica é encontrada para a *fluorita* (CaF_2). A

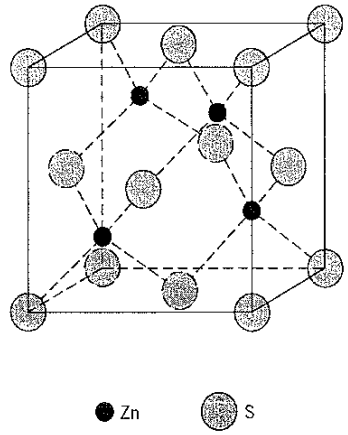


Fig. 13.4 Uma célula unitária para a estrutura cristalina da blenda de zinco ou esfalerita (ZnS).

razão entre os raios iônicos r_C/r_A para o CaF_2 é de aproximadamente 0,8, a qual, de acordo com a Tabela 13.2, fornece um número de coordenação de 8. Os íons cálcio estão posicionados nos centros de cubos, com os íons flúor localizados nos vértices. A fórmula química mostra que para um determinado número de íons F^- existe apenas metade deste número de íons Ca^{2+} e, portanto, a estrutura cristalina seria semelhante àquela apresentada pelo CsCl (Fig. 13.3), exceto pelo fato de que apenas metade das posições centrais no cubo estariam ocupadas por íons Ca^{2+}. Uma célula unitária consiste em oito cubos, como está indicado na Fig. 13.5. Outros compostos que possuem essa estrutura cristalina incluem o UO_2, o PuO_2 e o ThO_2.

ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIPO $A_mB_nX_p$

Também é possível que os compostos cerâmicos possuam mais do que um tipo de cátion; no caso de dois tipos de cátions (representados por A e B), as suas fórmulas químicas podem ser designadas por $A_mB_nX_p$. O titanato de bário ($BaTiO_3$), que possui os cátions Ba^{2+} e Ti^{4+}, se enquadra nessa classificação. Esse material possui a *estrutura cristalina da perovskita*, além de propriedades eletromecânicas consideravelmente interessantes, que serão discutidas posteriormente. A temperaturas acima de 120°C (248°F), a estrutura cristalina é cúbica. Uma célula unitária dessa estrutura está mostrada na Fig. 13.6; os íons Ba^{2+} estão loca-

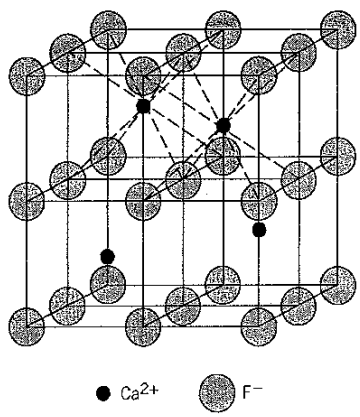


Fig. 13.5 Uma célula unitária para a estrutura cristalina da fluorita (CaF_2).

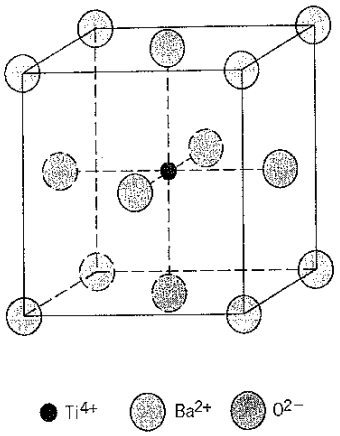


Fig. 13.6 Uma célula unitária para a estrutura cristalina da perovskita.

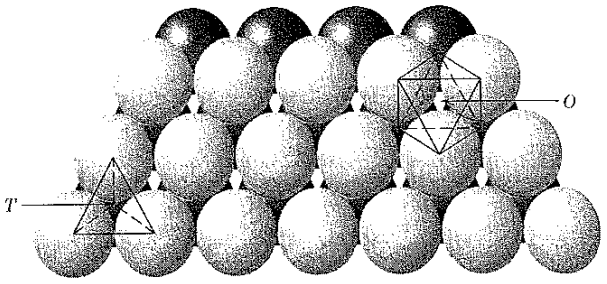


Fig. 13.7 O empilhamento de um plano de esferas densamente compactadas (ânions) sobre outro; as posições tetraédrica e octaédrica entre os planos estão designadas por *T* e *O*, respectivamente. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

lizados em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único íon Ti^{4+} encontra-se posicionado no centro do cubo, com os íons O^{2-} localizados no centro de cada uma das seis faces.

A Tabela 13.4 resume as estruturas cristalinas do sal-gema, do cloreto de césio, da blenda de zinco, da fluorita e da perovskita em termos das razões cátion-ânion e dos números de coordenação, além de fornecer exemplos para cada uma dessas estruturas. Obviamente, muitas outras estruturas cristalinas cerâmicas são possíveis.

ESTRUTURAS CRISTALINAS DA COMPACTAÇÃO DENSA DE ÂNIONS

Pode ser lembrado (Seção 3.11) que, no caso dos metais, o empilhamento de planos de átomos densamente compactados uns sobre os outros gera estruturas cristalinas tanto do tipo CFC como do tipo HC. De maneira semelhante, várias estruturas cristalinas cerâmicas podem ser consideradas em termos de planos de íons densamente compactados, bem como de células unitárias. Normalmente, os planos densamente compactados são compostos pelos ânions, de maiores dimensões. À medida que esses planos são empilhados uns sobre os outros, pequenos sítios intersticiais são criados entre eles, onde os cátions podem ser alojados.

Essas posições intersticiais existem em dois tipos diferentes, como está ilustrado na Fig. 13.7. Quatro átomos (três em um plano e um único átomo no plano adjacente) circundam um dos tipos, identificado por *T* na figura; essa posição é chamada **posição tetraédrica**, uma vez que as linhas retas traçadas a partir dos centros das esferas circundantes formam um tetraedro com quatro lados. O outro tipo de sítio, representado por um *O* na Fig. 13.7, envolve seis esferas de íons, três em cada um dos dois planos. Uma vez que um octaedro é produzido pela união desses seis centros de esferas, esse tipo de sítio é chamado uma **posição octaédrica**. Dessa forma, os números de coordenação para os cátions que estão preenchendo as posições tetraédrica e octaédrica são 4 e 6, respectivamente. Ademais, para cada uma dessas esferas de ânions, irão existir uma posição octaédrica e duas posições tetraédricas.

Estruturas cerâmicas cristalinas desse tipo dependem de dois fatores: (1) o empilhamento das camadas densamente compactadas de ânions (são possíveis tanto arranjos CFC como arranjos HC, os quais correspondem às seqüências *ABCABC*... e *ABABAB*..., respectivamente) e (2) a maneira segundo a qual os sítios intersticiais são preenchidos com os cátions. Por exemplo, considere a estrutura cristalina do sal-gema que foi discutida acima. A célula unitária possui uma simetria cúbica, e cada cátion (íon Na^+) possui seis íons Cl^- como vizinhos mais próximos, como pode ser verificado na Fig. 13.2. Ou seja, o íon Na^+, no centro, possui como vizinhos mais próximos os seis íons Cl^- que residem nos centros de cada uma das faces do cubo. A estrutura cristalina, que possui simetria cúbica, pode ser considerada em termos de uma matriz CFC de planos de ânions densamente com-

Tabela 13.4 Resumo de Algumas Estruturas Cristalinas Cerâmicas Mais Comuns

Nome da Estrutura	*Tipo de Estrutura*	*Compactação do Ânion*	*Números de Coordenação*		*Exemplos*
			Cátion	*Ânion*	
Sal-gema (cloreto de sódio)	AX	CFC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cloreto de césio	AX	Cúbica simples	8	8	CsCl
Blenda de zinco (esfalerita)	AX	CFC	4	4	ZnS, SiC
Fluorita	AX_2	Cúbica simples	8	4	CaF_2, UO_2, ThO_2
Perovskita	ABX_3	CFC	12 (A) 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$
Espinélio	AB_2X_4	CFC	4(A) 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

pactados, onde todos os planos são do tipo {111}. Os cátions se alojam em posições octaédricas, pois eles possuem seis ânions como vizinhos mais próximos. Além do mais, todas as posições octaédricas estão preenchidas, uma vez que existe um único sítio octaédrico por ânion, e a relação de ânions para cátions é de 1:1. Para essa estrutura cristalina, a relação entre a célula unitária e os esquemas de empilhamento de planos de ânions densamente compactados está ilustrada na Fig. 13.8.

Outras estruturas cristalinas cerâmicas, porém não todas, podem ser tratadas de uma maneira semelhante; entre essas estruturas estão incluídas as estruturas da blenda de zinco e da perovskita. A *estrutura do espinélio* é uma daquelas do tipo $A_mB_nX_p$, que é encontrada para o aluminato de magnésio ou espinélio ($MgAl_2O_4$). Com essas estruturas, os íons O^{2-} formam uma rede cristalina CFC, enquanto os íons Mg^{2+} preenchem sítios tetraédricos, e os íons Al^{3+} se alojam em posições octaédricas. As cerâmicas magnéticas, ou ferritas, possuem uma estrutura cristalina que é uma ligeira variação dessa estrutura do espinélio; e as características magnéticas são afetadas pela ocupação das posições tetraédricas e octaédricas (ver Seção 21.5).

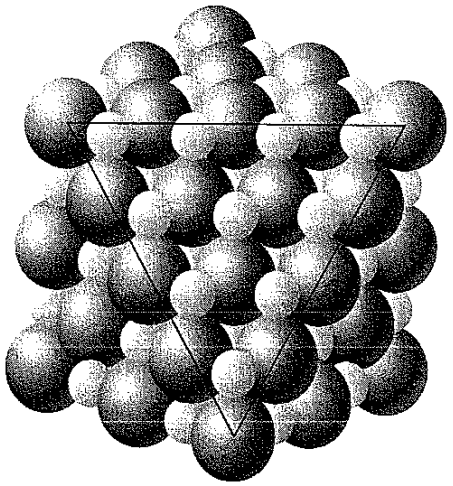


Fig. 13.8 Uma seção da estrutura cristalina do sal-gema onde um dos vértices foi removido. O plano de ânions que está exposto (esferas claras dentro do triângulo) consiste em um plano do tipo {111}; os cátions (esferas escuras) ocupam as posições octaédricas intersticiais.

Problema-Exemplo 13.2

Com base nos raios iônicos, qual estrutura cristalina você esperaria para o FeO?

Solução

Em primeiro lugar, deve-se observar que o FeO é um composto do tipo AX. Em seguida, determina-se a razão entre os raios do cátion e do ânion, a qual, de acordo com a Tabela 13.3, equivale a

$$\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0{,}077\ \text{nm}}{0{,}140\ \text{nm}} = 0{,}550$$

Esse valor se encontra entre 0,414 e 0,732 e, portanto, a partir da Tabela 13.2, o número de coordenação para o íon Fe^{2+} é 6; esse também é o número de coordenação para o O^{2-}, uma vez que existem números idênticos de cátions e ânions. A estrutura cristalina esperada será a do sal-gema, que por sua vez é a estrutura cristalina do tipo AX que possui um número de coordenação de 6, como está mostrado na Tabela 13.4.

CÁLCULOS DA DENSIDADE DA CERÂMICA

É possível calcular a densidade teórica de um material cerâmico cristalino a partir dos dados para a sua célula unitária, de uma maneira semelhante à que foi descrita para os metais na Seção 3.5. Nesse caso, a densidade ρ pode ser determinada usando-se uma forma modificada da Eq. 3.5, da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A} \qquad (13.1)$$

onde

n' = o número de unidades da fórmula[1] dentro de cada célula unitária

ΣA_C = a soma dos pesos atômicos de todos os cátions na unidade da fórmula

ΣA_A = a soma dos pesos atômicos de todos os ânions na unidade da fórmula

V_C = o volume da célula unitária

N_A = número de Avogadro, $6{,}023 \times 10^{23}$ unidades da fórmula/mol

[1]Por "unidade da fórmula" queremos indicar todos os íons que estão incluídos em uma unidade da fórmula química. Por exemplo, no caso do $BaTiO_3$, uma unidade da fórmula consiste em um íon bário, um íon titânio e três íons oxigênio.

Problema-Exemplo 13.3

Com base na estrutura cristalina, calcule a densidade teórica para o cloreto de sódio. Como o valor encontrado para a densidade teórica se compara à densidade obtida através de medições experimentais?

SOLUÇÃO

A densidade pode ser determinada utilizando-se a Eq. 13.1, onde n', o número de unidades de NaCl por célula unitária, é igual a 4, pois tanto os íons sódio como os íons cloreto formam redes cristalinas com estrutura CFC. Além do mais,

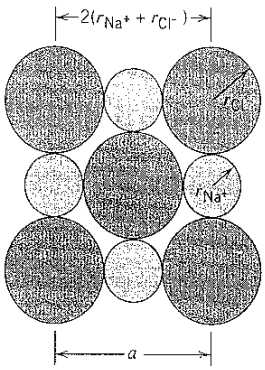
$$\Sigma A_C = A_{Na} = 22{,}99 \text{ g/mol}$$

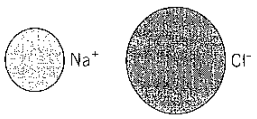
$$\Sigma A_A = A_{Cl} = 35{,}45 \text{ g/mol}$$

Uma vez que a célula unitária é cúbica, $V_C = a^3$, onde a representa o comprimento da aresta da célula unitária. Para a face da célula unitária cúbica mostrada abaixo,

$$a = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-}$$

onde r_{Na^+} e r_{Cl^-} representam os raios iônicos do sódio e do cloro, dados na Tabela 13.3 como sendo iguais a 0,102 e 0,181, respectivamente.





Dessa forma,

$$V_C = a^3 = (2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3$$

E, finalmente,

$$\rho = \frac{n'(A_{Na} + A_{Cl})}{(2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3 N_A}$$

$$= \frac{4(22{,}99 + 35{,}45)}{[2(0{,}102 \times 10^{-7}) + 2(0{,}181 \times 10^{-7})]^3(6{,}023 \times 10^{23})}$$

$$= 2{,}14 \text{ g/cm}^3$$

Esse valor se compara de maneira favorável ao valor experimental de 2,16 g/cm^3.

13.3 Cerâmicas à Base de Silicato

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre; conseqüentemente, a maior parte dos solos, rochas, argilas e areia se enquadram na classificação de silicatos. Em vez de se caracterizar as estruturas cristalinas desses materiais em termos de células unitárias, torna-se mais conveniente usar vários arranjos de um tetraedro composto por SiO_4^{4-} (Fig. 13.9). Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, os quais estão localizados nos vértices do tetraedro; o átomo de silício está posicionado no centro do tetraedro. Uma vez que essa é a unidade básica dos silicatos, ela é tratada normalmente como uma entidade carregada negativamente.

Freqüentemente, os silicatos não são considerados como iônicos, pois as ligações interatômicas Si–O exibem um caráter covalente significativo (Tabela 13.1), o que torna essas ligações direcionais e relativamente fortes. Independente da natureza da

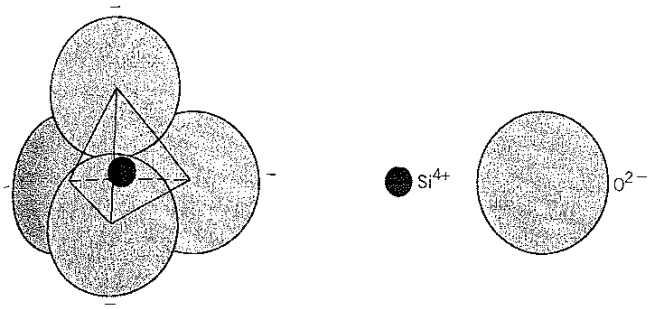


Fig. 13.9 Um tetraedro silício-oxigênio (SiO_4^{4-}).

ligação Si–O, existe uma carga de −4 associada a cada tetraedro de SiO_4^{4-}, uma vez que cada um dos quatro átomos de oxigênio exige um elétron extra para atingir uma estrutura eletrônica estável. Várias estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras segundo as quais as unidades de SiO_4^{4-} podem ser combinadas em arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

SÍLICA

Quimicamente, o material mais simples à base de silicato é o dióxido de silício, ou sílica (SiO_2). Estruturalmente, ela consiste em uma rede tridimensional que é gerada quando todos os átomos de oxigênio localizados em vértices, em cada tetraedro, são compartilhados por tetraedros adjacentes. Dessa forma, o material é eletricamente neutro e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Sob essas circunstâncias, a razão entre o número de átomos de silício e o número de átomos de O é de 1:2, como indicado pela fórmula química.

Se esses tetraedros forem arranjados de maneira regular e ordenada, forma-se uma estrutura cristalina. Existem três formas cristalinas polimórficas principais para a sílica: quartzo, cristobalita (Fig. 13.10) e tridimita. As suas estruturas são relativamente complicadas e comparativamente abertas; isto é, os átomos não estão densamente compactados. Como conseqüência, essas sílicas cristalinas possuem densidades relativamente baixas; por exemplo, à temperatura ambiente, o quartzo possui uma densidade de apenas 2,65 g/cm³. A força das ligações interatômicas Si–O é refletida por uma temperatura de fusão relativamente elevada, de 1710°C (3110°F).

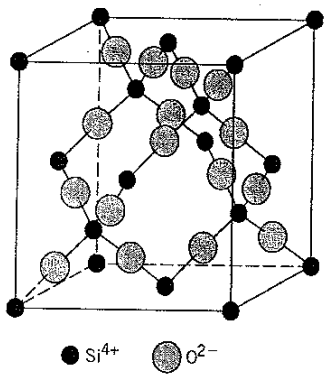


Fig. 13.10 O arranjo dos átomos de silício e de oxigênio em uma célula unitária de cristobalita, um polimorfo do SiO_2.

VIDROS À BASE DE SÍLICA

A sílica também pode ser constituída na forma de um sólido não-cristalino ou vidro, com um elevado grau de aleatoriedade atômica, o que é uma característica dos líquidos; tal material é conhecido por *sílica fundida* ou *sílica vítrea*. Como ocorre com a sílica cristalina, a estrutura tetraédrica de SiO_4^{4-} é a unidade básica; além dessa estrutura, existe uma desordem considerável. As estruturas para a sílica cristalina e não-cristalina são comparadas esquematicamente na Fig. 3.21. Outros óxidos (por exemplo, B_2O_3 e GeO_2) podem também formar estruturas vítreas (e estruturas poliédricas de óxidos semelhantes àquela mostrada na Fig. 13.9); esses materiais, bem como o SiO_2, são conhecidos como *formadores de rede*.

Os vidros inorgânicos comuns que são usados para recipientes, janelas, e assim por diante, são vidros à base de sílica, aos quais foram adicionados outros óxidos, tais como CaO e Na_2O. Esses óxidos não formam redes poliédricas. Ao contrário, os seus cátions são incorporados no interior e modificam a rede de SiO_4^{4-}; por essa razão, esses aditivos óxidos são conhecidos como *modificadores de rede*. Por exemplo, a Fig. 13.11 mostra uma representação esquemática da estrutura de um vidro sódio-silicato. Ainda outros óxidos, como o TiO_2 e o Al_2O_3, que não sejam formadores de rede, substituem o silício e se tornam parte da rede, estabilizando-a; esses óxidos são conhecidos como *intermediários*. De um ponto de vista prático, a adição desses modificadores e intermediários diminui o ponto de fusão e a viscosidade de um vidro, tornando mais fácil a sua conformação a temperaturas mais baixas (Seção 14.2).

OS SILICATOS

Para os vários minerais à base de silicato, um, dois ou três dos átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros de SiO_4^{4-} são compartilhados por outros tetraedros para formar algumas estruturas consideravelmente mais complexas. Algumas dessas estru-

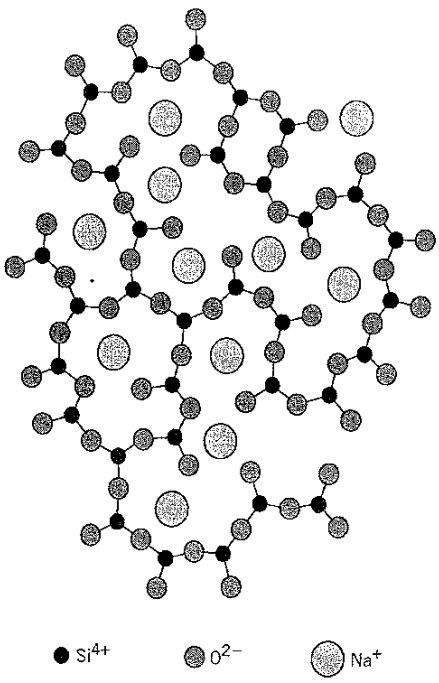


Fig. 13.11 Representação esquemática das posições dos íons em um vidro sódio-silicato.

turas, que estão representadas na Fig. 13.12, possuem fórmulas SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, e assim por diante; também são possíveis estruturas de cadeia única, como está mostrado na Fig. 13.12*e*. Cátions carregados positivamente, como Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, servem a dois propósitos. Em primeiro lugar, eles compensam as cargas negativas das unidades de SiO_4^{4-}, de modo tal que é atingida uma neutralidade de cargas; em segundo lugar, esses cátions ligam ionicamente entre si os tetraedros de SiO_4^{4-}.

Silicatos Simples

Dentre esses silicatos, aqueles mais estruturalmente simples envolvem tetraedros isolados (Fig. 13.12*a*). Por exemplo, a forsterita (Mg_2SiO_4) possui o equivalente a dois íons Mg^{2+} associados a cada tetraedro, de modo que cada íon Mg^{2+} possui seis oxigênios como átomos vizinhos mais próximos.

O íon $Si_2O_7^{6-}$ é formado quando dois tetraedros compartilham um átomo de oxigênio comum (Fig. 13.12*b*). A aquermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$) é um mineral que possui o equivalente a dois íons Ca^{2+} e um íon Mg^{2+} ligados a cada unidade $Si_2O_7^{6-}$.

Silicatos em Camadas

Uma estrutura bidimensional em lâminas ou camadas pode também ser produzida pelo compartilhamento de três íons oxigênio em cada um dos tetraedros (Fig. 13.13); no caso dessa estrutura, a unidade da fórmula que se repete pode ser representada por $(Si_2O_5)^{2-}$. A carga negativa líquida está associada com os átomos de oxigênio que não estão ligados e que se projetam para fora do plano da página. A eletroneutralidade é estabelecida ordinariamente por uma segunda estrutura laminar planar que possui um excesso de cátions, que se ligam a esses átomos de oxigênio não ligados da lâmina de Si_2O_5. Tais materiais são conhecidos como silicatos em lâminas ou em camadas, e a sua estrutura básica é característica das argilas e de outros minerais.

Um dos minerais argilosos mais comuns, a caolinita, possui uma estrutura laminar de silicato relativamente simples com duas camadas. A argila caolinita possui a fórmula $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, onde a camada tetraédrica de sílica, representada por $(Si_2O_5)^{2-}$, é tornada eletricamente neutra por uma camada adjacente de

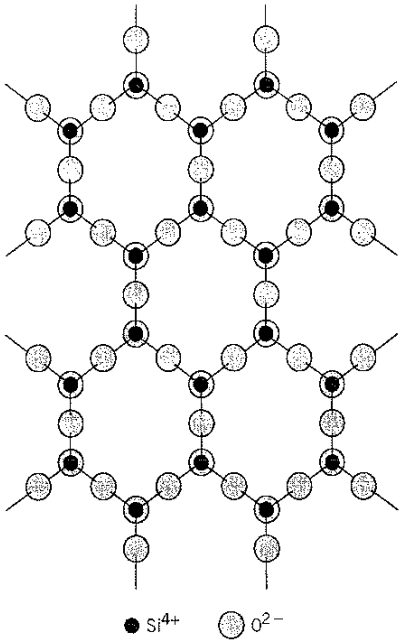


Fig. 13.13 Representação esquemática da lâmina de silicato bidimensional, que possui uma unidade de fórmula repetida equivalente a $(Si_2O_5)^{2-}$.

$Al_2(OH)_4^{2+}$. Uma única lâmina dessa estrutura está mostrada na Fig. 13.14, que está estendida na direção vertical para proporcionar uma melhor perspectiva das posições dos íons; as duas camadas distintas estão indicadas na figura. O plano de ânions intermediário consiste em íons O^{2-} da camada de $(Si_2O_5)^{2-}$, além de íons OH^- que compõem uma parte da camada de $Al_2(OH)_4^{2+}$. Enquanto a ligação dentro dessa lâmina com duas camadas é forte e intermediária entre iônica e covalente, as lâminas adjacentes estão apenas fracamente ligadas umas às outras através de forças de van der Waals fracas.

Um cristal de caolinita é composto por uma série dessas camadas ou lâminas duplas, empilhadas de forma paralela umas

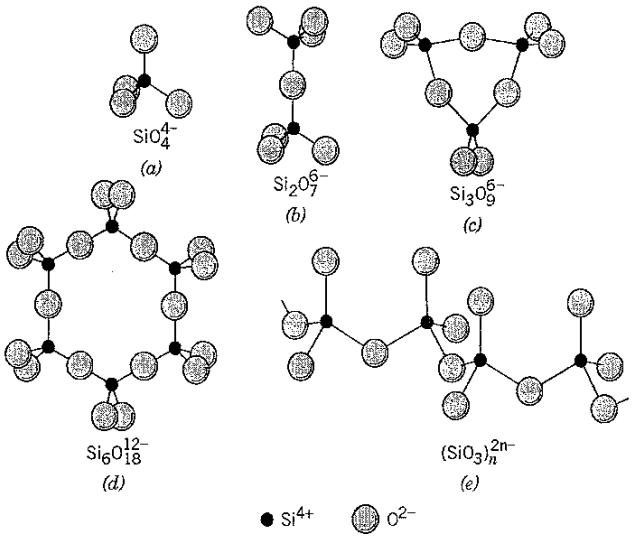


Fig. 13.12 Cinco estruturas do íon silicato formadas a partir de tetraedros de SiO_4^{4-}.

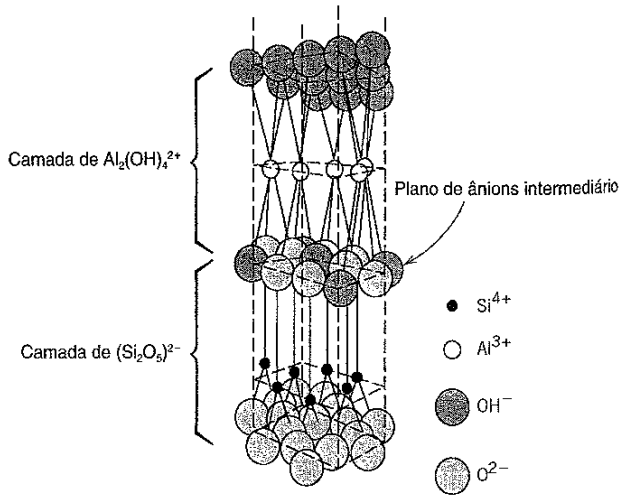


Fig. 13.14 A estrutura da argila caolinita. (Adaptado de W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, No. 4, 1951, p. 140.)

sobre as outras, as quais formam pequenas placas planas com diâmetros tipicamente inferiores a 1 μm e praticamente hexagonais. Na página inicial deste capítulo é mostrada uma micrografia eletrônica de cristais de caolinita com grande ampliação, mostrando as placas cristalinas hexagonais, algumas delas empilhadas umas sobre as outras.

Essas estruturas laminares de silicato não estão confinadas às argilas; outros minerais que também se enquadram nesse grupo são o talco [$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$] e as micas [por exemplo, moscovita, $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$], importantes materiais cerâmicos brutos. Como pode ser deduzido a partir de suas fórmulas químicas, as estruturas de alguns silicatos estão entre os materiais inorgânicos mais complexos que existem.

13.4 Carbono

O carbono é um elemento que existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Esse grupo de materiais não se enquadra, na realidade, dentro de qualquer um dos esquemas de classificação tradicionais para metais, cerâmicas e polímeros. Entretanto, decidiu-se por discutir esses materiais neste capítulo, uma vez que a grafita, uma de suas formas polimórficas, é algumas vezes classificada como uma cerâmica e, além disso, a estrutura cristalina do diamante, uma outra forma polimórfica do carbono, é semelhante àquela apresentada pela blenda de zinco, que foi discutida na Seção 13.2. O tratamento dos materiais feitos de carbono se concentrará nas estruturas e nas características da grafita, do diamante e dos novos fullerenos, além dos usos atuais e potenciais desses materiais.

DIAMANTE

À temperatura e pressão atmosférica ambientes, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. A sua estrutura cristalina é uma variação da blenda de zinco, onde os átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto do Zn como do S), como está indicado na célula unitária mostrada na Fig. 13.15. Dessa forma, cada átomo de carbono se liga a quatro outros átomos de carbono, e essas ligações são totalmente covalentes. Isso é chamado, de maneira apropriada, de estrutura cristalina *cúbica do diamante*, e também é encontrada para outros elementos do Grupo IVA na tabela periódica [por exemplo, germânio, silício e estanho esfarelado abaixo de 13°C (55°F)].

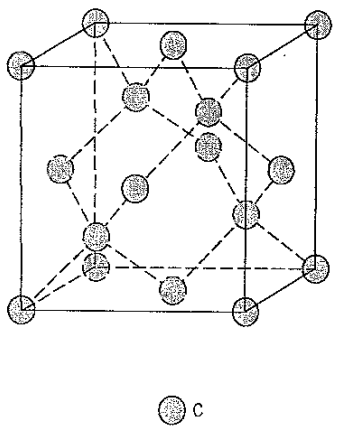


Fig. 13.15 Uma célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante.

As propriedades físicas do diamante o tornam um material extremamente atrativo. Ele é extremamente duro (o material mais duro conhecido) e possui uma condutividade elétrica muito baixa; essas características são devidas à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, ele possui uma condutividade térmica anormalmente alta para um material não-metálico, é oticamente transparente nas regiões visível e infravermelha do espectro eletromagnético, e possui um elevado índice de refração. Monocristais de diamante relativamente grandes são usados como pedras preciosas. Industrialmente, os diamantes são utilizados para triturar ou cortar outros materiais mais moles (Seção 14.14). Desde a metade da década de 1950, foram desenvolvidas técnicas para produção de diamantes sintéticos, as quais foram refinadas até o ponto em que, nos dias de hoje, uma grande proporção dos materiais com qualidade industrial é feita artificialmente pelo homem, além de algumas daquelas peças com qualidade de pedra preciosa.

Ao longo dos últimos anos, têm sido produzidos diamantes na forma de finas películas. As técnicas de crescimento da película envolvem reações químicas na fase vapor, que são seguidas pela deposição da película. As espessuras máximas das películas são da ordem do milímetro. Ademais, nenhuma das películas que já foram produzidas possui a regularidade cristalina em larga escala dos diamantes naturais. O diamante é policristalino e pode consistir em grãos muito pequenos e/ou grãos relativamente grandes; além disso, carbono amorfo e grafita podem estar presentes. Uma micrografia eletrônica de varredura da superfície de uma película delgada de diamante está mostrada na Fig. 13.16. As propriedades mecânicas, elétricas e óticas das películas de diamante se aproximam daquelas do diamante bruto. Essas propriedades desejáveis foram e continuarão a ser exploradas de modo a criar produtos novos e melhores. Por exemplo, as superfícies de perfuratrizes, matrizes, mancais e facas, além de outras ferramentas, têm sido revestidas com películas de diamante com o objetivo de aumentar a dureza superficial desses materiais; algumas lentes e redomas podem ser tornadas mais resistentes, enquanto as suas propriedades de transparência ainda são mantidas pela aplicação de revestimentos à base de diamante; tais revestimentos também têm sido aplicados em *tweeters* de alto-falantes e a micrômetros de alta precisão. Aplicações potenciais para essas películas de diamante incluem a aplicação à superfície de componentes de máquinas, tais como engrenagens, cabeças e discos de gravação ótica, e como substratos para dispositivos semicondutores.

GRAFITA

Um outro polimorfo do carbono é a grafita; ela possui uma estrutura cristalina (mostrada na Fig. 13.17) muito diferente daquela apresentada pelo diamante, e também é mais estável do que o diamante à temperatura e pressão atmosférica ambientes. A estrutura da grafita é composta por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal; dentro das camadas, cada átomo de carbono está ligado a três átomos vizinhos coplanares através de fortes ligações covalentes. O quarto elétron de ligação participa em uma fraca ligação do tipo de van der Waals entre as camadas. Como conseqüência dessas fracas ligações interplanares, a clivagem interplanar é fácil, o que dá origem às excelentes propriedades lubrificantes da grafita. Ainda, a condutividade elétrica é relativamente alta em direções cristalográficas paralelas às lâminas hexagonais.

Outras propriedades desejáveis da grafita são as seguintes: elevada resistência e boa estabilidade química a temperaturas ele-

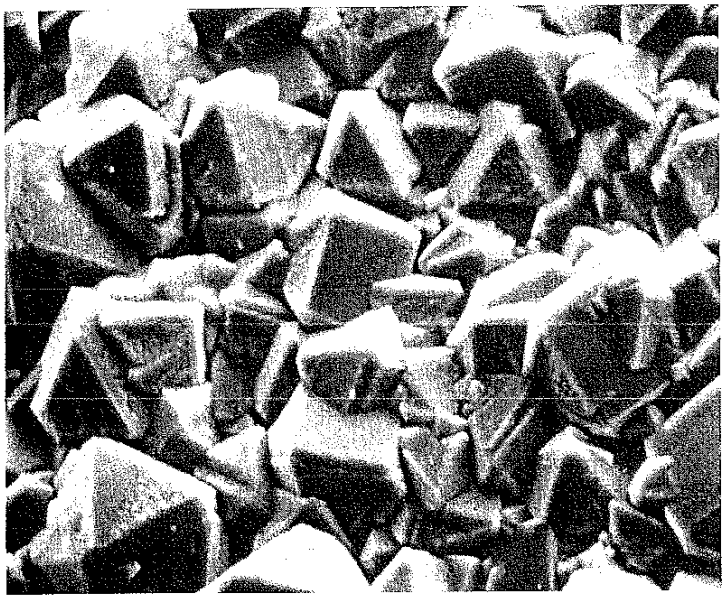


Fig. 13.16 Micrografia eletrônica de varredura de uma película delgada de diamante na qual estão mostrados numerosos microcristais multifacetados. Ampliação de 1000×. (Esta fotografia é uma cortesia da Norton Company.)

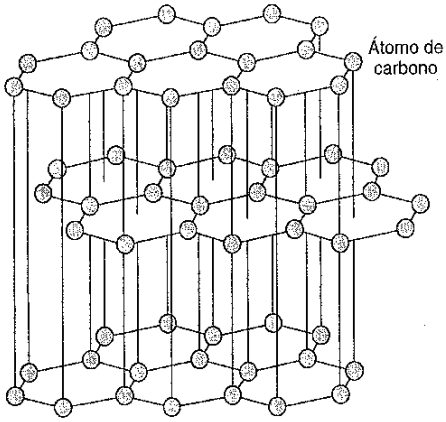


Fig. 13.17 A estrutura da grafita.

vadas e em atmosferas não-oxidantes, elevada condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência a choques térmicos, elevada adsorção de gases e boas usinabilidade. A grafita é usada freqüentemente como elemento de aquecimento em fornos elétricos, como eletrodos para soldagem a arco, em cadinhos metalúrgicos, em moldes de fundição para ligas metálicas e cerâmicas, para materiais refratários e isolamentos de alta temperatura, em bocais de foguetes, em reatores de reação química, para contatos elétricos, escovas e resistores, como eletrodos em baterias e em dispositivos de purificação do ar.

FULLERENOS

Uma outra forma polimórfica do carbono foi descoberta em 1985. Ela existe como uma forma molecular discreta, e consiste em um aglomerado esférico oco contendo sessenta átomos de carbono; uma única molécula é representada por C_{60}. Cada molécula é composta por grupos de átomos de carbono que estão ligados uns aos outros de modo a formar configurações geométricas tanto hexagonais (com seis átomos de carbono), como pentagonais (com cinco átomos de carbono). Uma dessas moléculas, que está mostrada na Fig. 13.18, consiste em 20 hexágonos e 12 pentágonos, arranjados de tal modo que não existe o caso em que dois pentágonos compartilham um mesmo lado; a superfície molecular exibe dessa forma a simetria de uma bola de futebol. O material composto por moléculas de C_{60} é conhecido por *buckminsterfullereno*, em homenagem a R. Buckminster Fuller, o inventor do domo geodésico. Cada molécula de C_{60} é simplesmente uma réplica molecular de tal domo, que é conhecido pelo nome abreviado de "bola de bucky" (*buckyball*). O termo *fullereno* é usado para identificar a classe dos materiais que são compostos por esse tipo de molécula.

O diamante e a grafita são o que pode ser chamado de *sólidos de rede cristalina*, no sentido em que todos os átomos de carbono formam ligações principais com átomos adjacentes ao longo de toda a extensão do sólido. De maneira contrária, os átomos de carbono no buckminsterfullereno se ligam uns aos outros de modo a formar essas moléculas esféricas. No estado sólido, as unidades de C_{60} formam uma estrutura cristalina e se compactam em um arranjo cúbico de faces centradas.

Como um sólido cristalino puro, esse material é eletricamente isolante. Entretanto, com uma adição adequada de impurezas, esse material pode ser tornado altamente condutor e semicondutor. Como uma observação final, foram descobertas recentemente outras formas moleculares diferentes daquelas apresentadas pe-

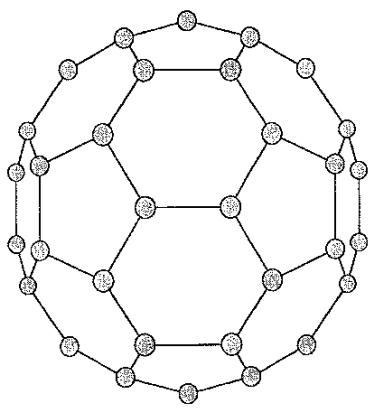


Fig. 13.18 A estrutura de uma molécula de C_{60}.

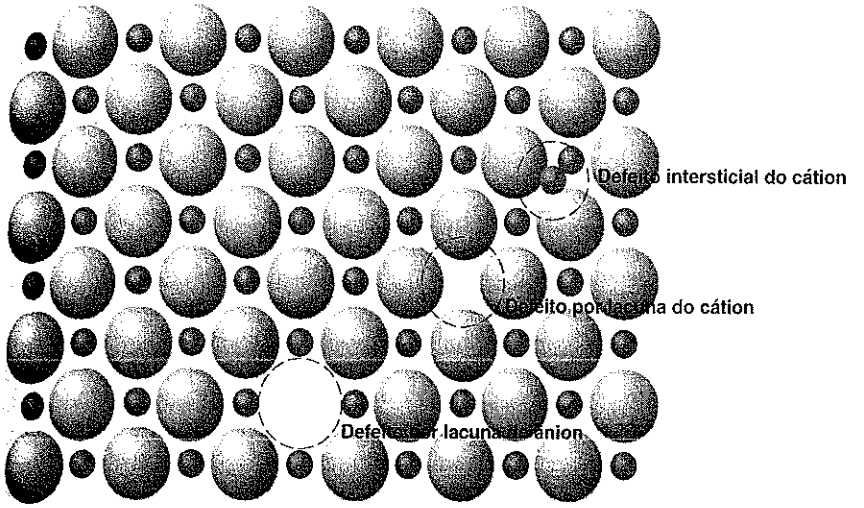


Fig. 13.19 Representações esquemáticas de defeitos por lacuna do cátion e do ânion, e de um defeito intersticial do cátion. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

los aglomerados esféricos; essas outras formas incluem estruturas tubulares e poliédricas em escala nanométrica. Antecipa-se que com desenvolvimentos adicionais os fullerenos irão se tornar materiais tecnologicamente importantes.

13.5 Imperfeições nas Cerâmicas

Defeitos Pontuais Atômicos

Os compostos cerâmicos podem apresentar defeitos atômicos envolvendo os átomos hospedeiros. Como ocorre com os metais, são possíveis tanto lacunas como intersticiais; entretanto, uma vez que os materiais cerâmicos contêm íons de pelo menos dois tipos diferentes, podem ocorrer defeitos para cada espécie de íon. Por exemplo, no NaCl podem existir lacunas e intersticiais para o Na, e lacunas e intersticiais para o Cl. É muito improvável que existam concentrações apreciáveis de intersticiais do ânion. O ânion é relativamente grande, de tal maneira que para ele se ajustar no interior de uma pequena posição intersticial é necessária a introdução de deformações substanciais sobre os íons vizinhos. As lacunas de ânions e cátions, bem como os intersticiais de cátions, estão representados na Fig. 13.19.

A expressão **estrutura de defeitos** é usada com freqüência para designar os tipos e concentrações dos defeitos atômicos encontrados nos materiais cerâmicos. Uma vez que os átomos existem como íons carregados, quando são consideradas as estruturas de defeitos as condições de eletroneutralidade devem ser mantidas. A **eletroneutralidade** é o estado que está presente quando existem números iguais de cargas positivas e negativas dos íons. Como conseqüência, os defeitos nas cerâmicas não ocorrem sozinhos. Um desses tipos de defeito envolve um par composto por uma lacuna de cátion e um cátion intersticial. Esse tipo de defeito é conhecido por **defeito de Frenkel** (Fig. 13.20). Ele pode ser considerado como sendo formado por um cátion que deixa a sua posição normal e se move para o interior de um sítio intersticial. Não existe uma alteração da carga, pois o cátion mantém a mesma carga positiva como um átomo intersticial.

Um outro tipo de defeito encontrado em materiais do tipo AX consiste em um par que é composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion, e este é conhecido por **defeito de Schottky**. Esse defeito também está mostrado de maneira esquemática na Fig. 13.20. Ele pode ser considerado como tendo sido criado pela remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal, seguido pela colocação de ambos os íons em uma superfície externa. Uma vez que tanto os cátions como os ânions possuem a mesma carga, e que para cada lacuna de ânion existe uma lacuna de cátion, a neutralidade da carga do cristal é mantida.

A razão entre o número de cátions e o número de ânions não é alterada pela formação de um defeito de Frenkel ou um

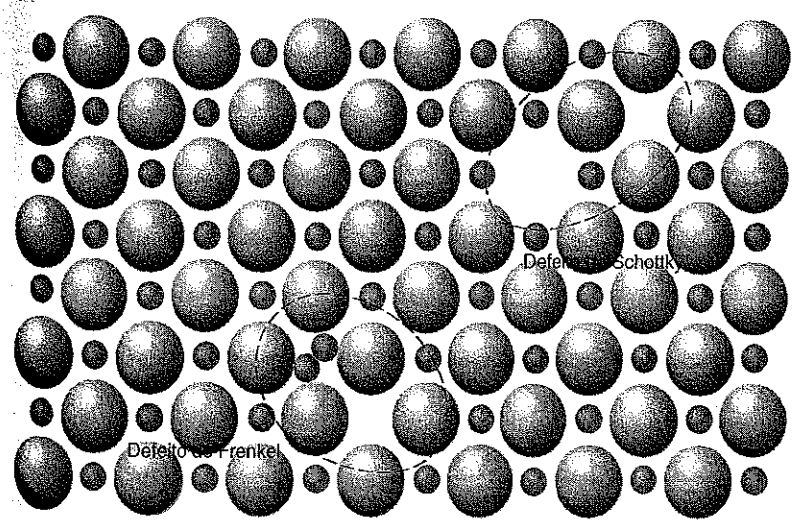


Fig. 13.20 Diagrama esquemático mostrando defeitos de Frenkel e Schottky em sólidos iônicos. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

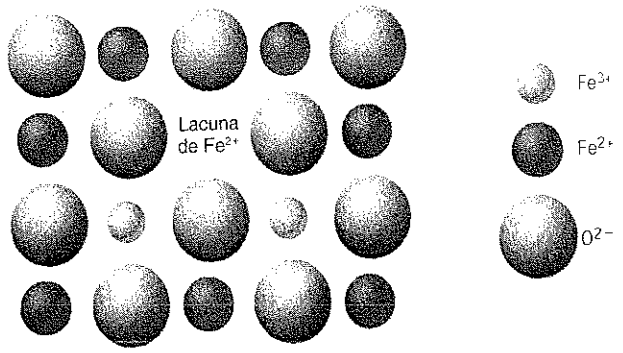


Fig. 13.21 Representação esquemática de uma lacuna de Fe^{2+} no FeO, a qual resulta da formação de dois íons Fe^{3+}.

defeito de Schottky. Se nenhum outro tipo de defeito estiver presente, diz-se que o material é estequiométrico. A **estequiometria** pode ser definida como um estado para compostos iônicos onde existe a razão exata entre cátions e ânions prevista pela fórmula química. Por exemplo, o NaCl é dito estequiométrico se a razão entre o número de íons Na^+ e o número de íons Cl^- é de exatamente 1:1. Um composto cerâmico é dito *não-estequiométrico* se existe qualquer desvio dessa razão exata.

A não-estequiometria pode ocorrer no caso de alguns materiais cerâmicos onde existem dois estados de valência (ou iônicos) para um dado tipo de íon. O óxido de ferro (wustita, FeO) é um desses materiais, pois o ferro pode estar presente em ambos os estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+}; o número de cada um desses tipos de íon depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio no ambiente. A formação de um íon Fe^{3+} perturba a eletroneutralidade do cristal pela introdução de um excesso de carga +1, que deve ser compensado por algum tipo de defeito. Isso pode ser conseguido pela formação de uma lacuna de Fe^{2+} (ou pela remoção de duas cargas positivas) para cada dois íons Fe^{3+} que são formados (Fig. 13.21). O cristal não é mais estequiométrico, pois existe um íon O a mais do que os íons Fe; no entanto, o cristal permanece eletricamente neutro. Esse fenômeno é muito comum no óxido de ferro e, de fato, a sua fórmula química é escrita freqüentemente como sendo $Fe_{1-x}O$ (onde x representa alguma fração pequena e variável, substancialmente menor do que a unidade) para indicar uma condição de não-estequiometria devido a uma deficiência de Fe.

IMPUREZAS NAS CERÂMICAS

Átomos de impureza podem formar soluções sólidas em materiais cerâmicos, da mesma forma como eles fazem nos metais. São possíveis soluções sólidas dos tipos substitucional e intersticial. No caso de uma solução sólida intersticial, o raio iônico da impureza deve ser relativamente pequeno em comparação ao ânion. Uma vez que existem tanto ânions como cátions, uma impureza substitucional irá substituir um íon hospedeiro que seja mais semelhante a ela no aspecto elétrico: se o átomo de impureza forma normalmente um cátion em um material cerâmico, ele irá mais provavelmente substituir um cátion hospedeiro. Por exemplo, no cloreto de sódio, íons de impurezas Ca^{2+} e O^{2-} iriam substituir, mais provavelmente, os íons Na^+ e Cl^-, respectivamente. Representações esquemáticas para impurezas substitucionais do cátion e do ânion, bem como de uma impureza intersticial, estão mostradas na Fig. 13.22. Para se atingir qualquer solubilidade sólida apreciável de átomos de impureza substitucional, o tamanho e a carga iônica da impureza devem ser muito próximos daqueles dos íons hospedeiros. Para um íon de impureza que possui uma carga diferente daquela apresentada pelo íon hospedeiro que ele está substituindo, o cristal deve compensar essa diferença de carga de modo tal que a eletroneutralidade do sólido seja mantida. Uma maneira como pode ser realizado é através da formação de defeitos da rede cristalina, pela introdução de lacunas ou intersticiais de ambos os tipos de íons, conforme discutido acima.

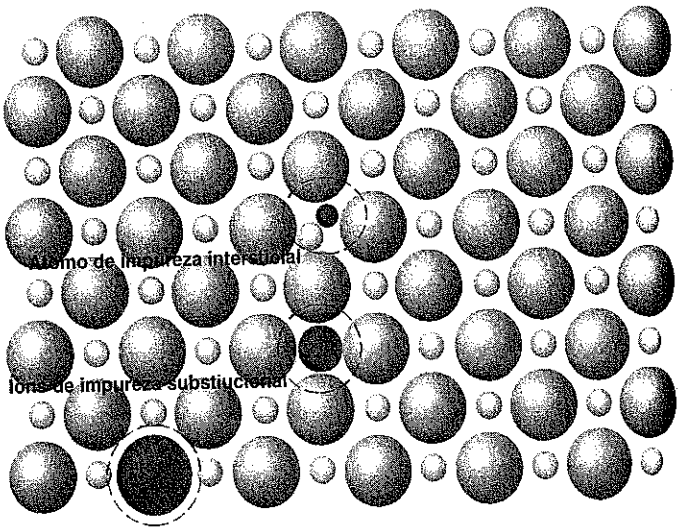


Fig. 13.22 Representações esquemáticas de átomos de impureza intersticial, a partir de um substitucional do ânion, e de um substitucional do cátion em um composto iônico. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p.78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

PROBLEMA-EXEMPLO 13.4

Se a eletroneutralidade deve ser preservada, quais defeitos pontuais são possíveis no NaCl quando um íon Ca^{2+} substitui um íon Na^+? Quantos desses defeitos é necessário existir para cada íon Ca^{2+}?

SOLUÇÃO

A substituição de um íon Na^+ por um íon Ca^{2+} introduz uma carga positiva adicional. A eletroneutralidade é mantida quando uma única carga positiva é eliminada ou quando uma única carga negativa é adicionada. A remoção de uma carga positiva é conseguida pela formação de uma lacuna de Na^+. Alternativamente, um átomo intersticial de Cl^- irá fornecer uma carga negativa adicional, anulando o efeito de cada íon Ca^{2+}. Entretanto, como mencionado anteriormente, a formação desse tipo de defeito é muito improvável.

13.6 Diagramas de Fases dos Materiais Cerâmicos

Foram determinados experimentalmente diagramas de fases para um grande número de sistemas cerâmicos. Para diagramas de fases binários ou para dois componentes, é freqüentemente o caso em que os dois componentes são compostos que compartilham um elemento comum, geralmente o oxigênio. Esses diagramas podem ter configurações semelhantes às dos sistemas metal-metal, e eles são interpretados da mesma maneira. Para uma revisão da interpretação de diagramas de fases, o leitor deve ir à Seção 9.6.

O SISTEMA Al_2O_3–Cr_2O_3

Um dos diagramas de fases cerâmicos relativamente simples é aquele encontrado para o sistema óxido de alumínio-óxido de cromo, que está mostrado na Fig. 13.23. Esse diagrama possui a mesma forma do diagrama de fases isomorfo para o sistema cobre-níquel (Fig. 9.2*a*), o qual consiste em regiões de fases com um único líquido e com um único sólido, que se encontram separadas por meio de uma região bifásica sólido-líquido com o formato de uma lâmina. A solução sólida de Al_2O_3–Cr_2O_3 é uma do tipo substitucional, onde o íon Al^{3+} substitui o íon Cr^{3+}, e vice-versa. Ela existe para todas as composições abaixo do ponto de fusão do Al_2O_3, uma vez que tanto os íons alumínio como os íons cromo possuem a mesma carga, bem como raios iônicos semelhantes (0,053 e 0,062 nm, respectivamente). Além disso, tanto o Al_2O_3 como o Cr_2O_3 possuem a mesma estrutura cristalina.

O SISTEMA MgO–Al_2O_3

O diagrama de fases para o sistema óxido de magnésio-óxido de alumínio (Fig. 13.24) é semelhante em muitos aspectos ao diagrama de fases para o sistema chumbo-magnésio (Fig. 9.18). Existe uma fase intermediária, ou melhor, um composto conhecido por *espinélio*, que possui a fórmula química $MgAl_2O_4$ (ou MgO–Al_2O_3). Embora o espinélio seja um composto distinto [com composição equivalente a 50%mol Al_2O_3–50%mol MgO (72%p Al_2O_3–28%p MgO)], ele está representado no diagrama de fases como sendo um campo monofásico e não uma linha vertical, como é o caso para o Mg_2Pb (Fig. 9.18); isto é, existe uma faixa de composições ao longo da qual o espinélio é um composto estável. Dessa forma, o espinélio é não-estequiométrico para composições diferentes de uma composição contendo 50%mol Al_2O_3–50%mol MgO. Ademais, existe uma solubilidade limitada do Al_2O_3 no MgO abaixo de uma temperatura de aproximadamente 1400°C (2550°F) na extremidade esquerda da Fig. 13.24, o que é devido principalmente a diferenças nas cargas e nos raios dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} (0,072 versus 0,053 nm). Pelas mesmas razões, o MgO é virtualmente insolúvel no Al_2O_3, como fica evidenciado pela falta de uma solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Ainda são encontrados dois eutéticos, um em cada lado do campo de fases do espinélio, e o espinélio estequiométrico se funde de maneira congruente a uma temperatura de aproximadamente 2100°C (3800°F).

O SISTEMA ZrO_2–CaO

Um outro sistema cerâmico binário importante é aquele para o óxido de zircônio (zirconita) e o óxido de cálcio (calcia); uma parte desse diagrama de fases está mostrada na Fig. 13.25. O eixo horizontal se estende até aproximadamente 31%p CaO (50%mol CaO), em cuja composição ocorre a formação do composto $CaZrO_3$. É importante observar que um eutético (2550°C e 23%p CaO) e duas reações eutetóides (1000°C e 2,5%p CaO, e 850°C e 7,5%p CaO) são encontrados para esse sistema.

Também pode ser observado na Fig. 13.25 que nesse sistema existem fases de ZrO_2 com três tipos de estruturas cristalinas diferentes, quais sejam: tetragonal, monoclínica e cúbica. O ZrO_2 puro experimenta uma transformação de fases de tetragonal para monoclínica a uma temperatura de aproximadamente 1150°C (2102°F). Uma alteração de volume relativamente grande acompanha essa transformação, o que resulta na formação de trincas

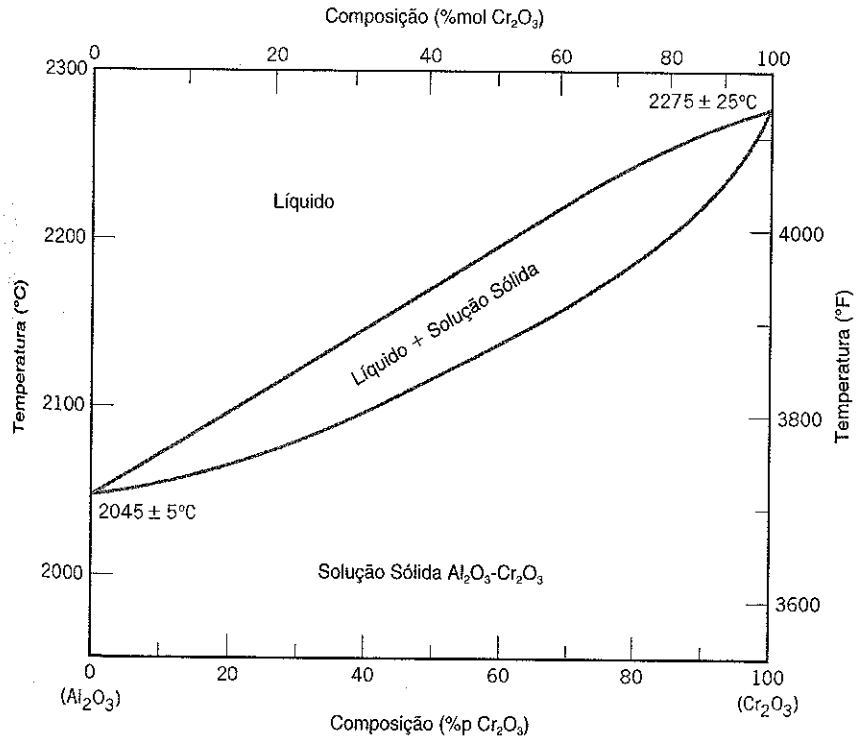


Fig. 13.23 O diagrama de fases para o sistema óxido de alumínio-óxido de cromo. (Adaptado de E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System Cr_2O_3–Al_2O_3", *Bur. Standards J. Research*, **6**, 1931, p. 948.)

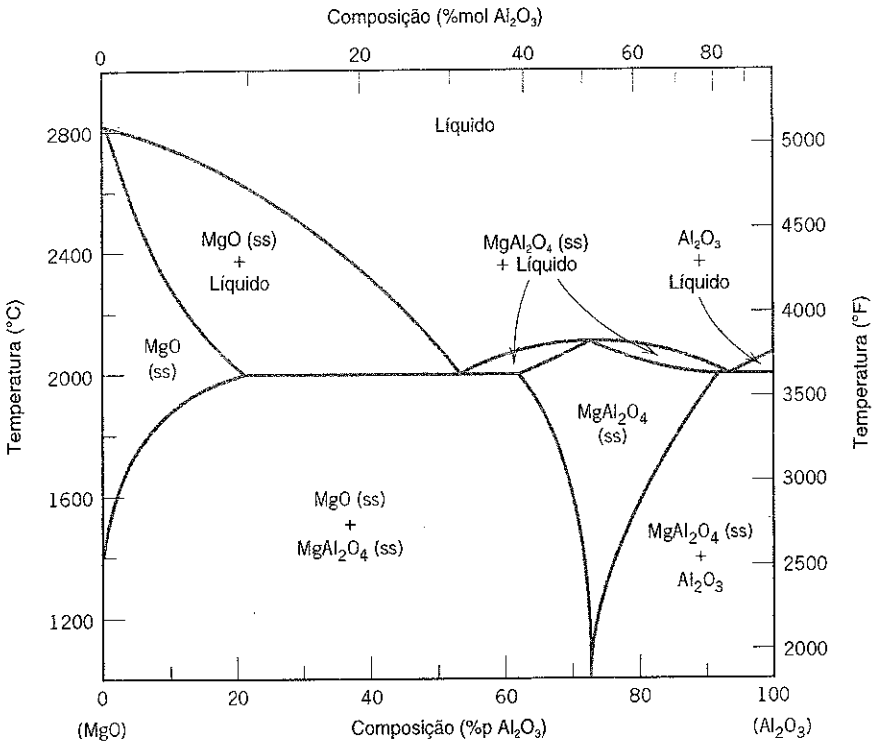


Fig. 13.24 O diagrama de fases para o sistema óxido de magnésio-óxido de alumínio; *ss* indica uma solução sólida. (Adaptado de B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al_2O_3", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [6] 1502 (1992). Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

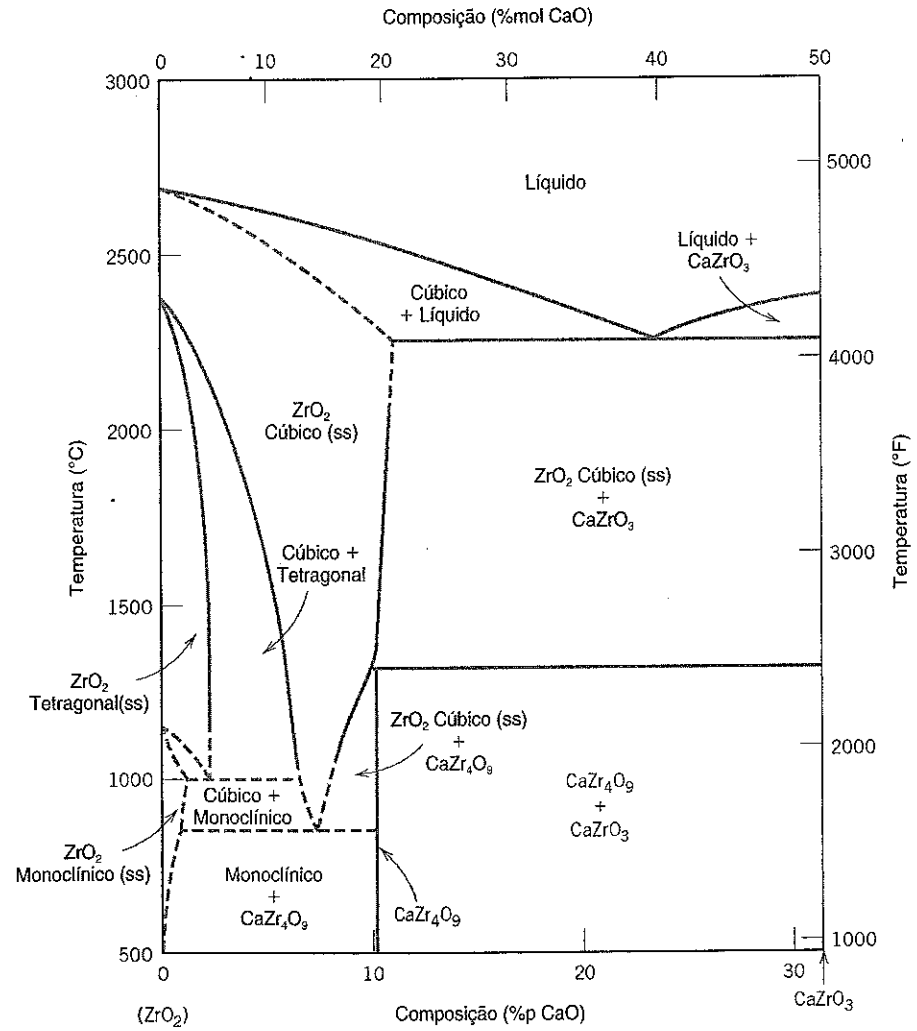


Fig. 13.25 Uma parte do diagrama de fases para o sistema zirconita-calcia; *ss* indica uma solução sólida. (Adaptado de V. S. Stubican e S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2–CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [11-12] 535 (1977). Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

que tornam uma louça cerâmica inútil. Esse problema é superado pela "estabilização" da zirconita, através de uma adição entre aproximadamente 3 e 7%p CaO. Ao longo dessa faixa de composições e a temperaturas acima de aproximadamente 1000°C, tanto a fase cúbica como a fase tetragonal estarão presentes. Com o resfriamento até a temperatura ambiente sob condições normais de resfriamento, as fases monoclínica e $CaZr_4O_9$ não se formam (como seria previsto pelo diagrama de fases); conseqüentemente, as fases cúbica e tetragonal são mantidas, e a formação de trincas é contornada. Um material à base de zirconita contendo um teor de calcia dentro da faixa citada acima é conhecido por *zirconita parcialmente estabilizada*, ou *PSZ* (*Partially Stabilized Zirconia*). O óxido de ítrio (Y_2O_3) e o óxido de magnésio também são usados como agentes estabilizantes. Além disso, para teores mais elevados de estabilizadores, somente a fase cúbica pode ser mantida à temperatura ambiente; tal material encontra-se totalmente estabilizado.

O SISTEMA SiO_2–Al_2O_3

Comercialmente, o sistema sílica-alumina é um sistema importante, uma vez que os principais constituintes de muitas cerâmicas refratárias são esses dois materiais. A Fig. 13.26 mostra o diagrama de fases para o sistema SiO_2–Al_2O_3. A forma polimórfica da sílica que é estável a essas temperaturas é conhecida por *cristobalita*; sua célula unitária está mostrada na Fig. 13.10. A sílica e a alumina não são mutuamente solúveis uma na outra, o que fica evidenciado pela ausência de soluções sólidas terminais em ambas as extremidades do diagrama de fases. Ainda pode-se observar que existe um composto intermediário conhecido por *mulita*, $3Al_2O_3$–$2SiO_2$, representado na Fig. 13.26 na forma de um estreito campo de fases; além do mais, a mulita se funde de maneira incongruente a uma temperatura de 1890°C (3435°F). Existe um único eutético à temperatura de 1587°C (2890°F) e 7,7%p Al_2O_3. Nas Seções 14.10 e 14.11, serão discutidos os materiais cerâmicos refratários, cujos principais constituintes são a sílica e a alumina.

PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais cerâmicos têm a sua aplicabilidade limitada em certos aspectos devido às suas propriedades mecânicas, que em muitos aspectos são inferiores àquelas apresentadas pelos metais. A principal desvantagem é uma disposição à fratura catastrófica de uma maneira frágil, com muito pouca absorção de energia.

13.7 Fratura Frágil das Cerâmicas

À temperatura ambiente, tanto as cerâmicas cristalinas como as cerâmicas não-cristalinas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração. Os tópicos da fratura frágil e da mecânica da fratura, conforme foram discutidos anteriormente nas Seções 8.4 e 8.5, também se relacionam à fratura de materiais cerâmicos; assim, esses tópicos serão revistos de maneira sucinta neste contexto.

O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas através da seção reta do material em uma direção perpendicular à carga aplicada. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá geralmente através dos grãos (isto é, transgranular) e ao longo de planos cristalográficos (ou de clivagem) específicos, planos de elevada densidade atômica.

As resistências à fratura medidas para os materiais cerâmicos são substancialmente inferiores àquelas estimadas pela teoria a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos e onipresentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões, ou seja, pontos onde a magnitude de uma tensão de tração que é aplicada é amplificada. O grau de amplificação da tensão depende do comprimento da trinca e do raio de curvatura da extremidade da trinca, de acordo com a Eq. 8.1b, sendo maior no caso de defeitos longos e pontiagudos. Esses concentradores

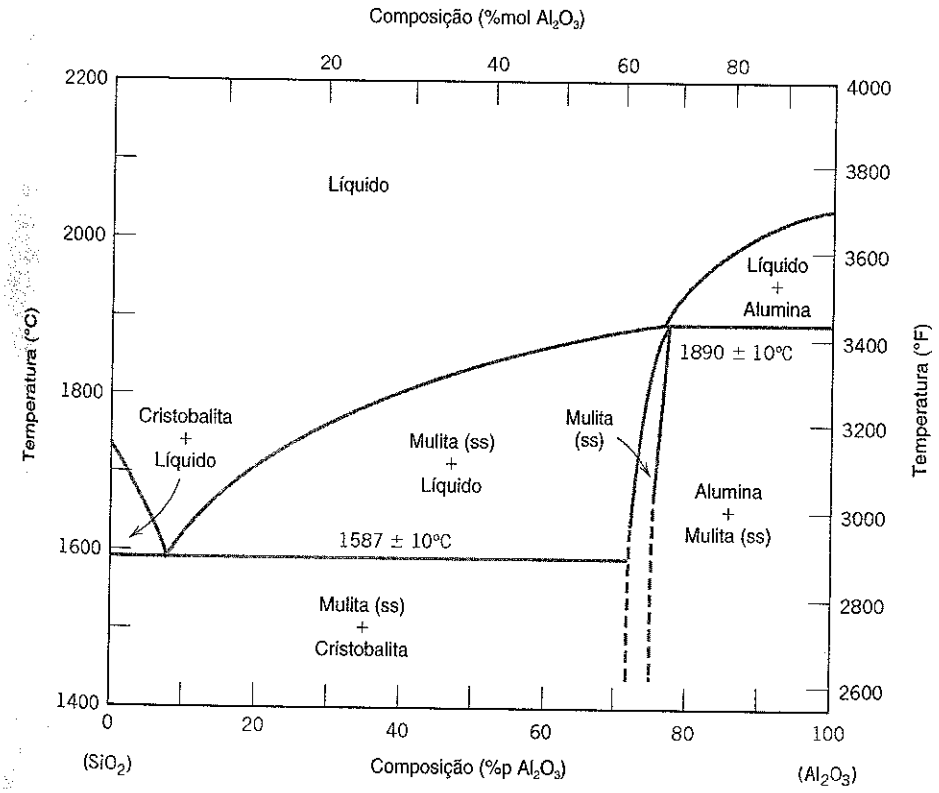


Fig. 13.26 O diagrama de fases para o sistema sílica-alumina. (Adaptado de F. J. Klug, S. Prochazka e R. H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10] 758 (1987). Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

de tensões podem ser diminutas trincas de superfície ou internas (microtrincas), poros internos e arestas de grãos, os quais são virtualmente impossíveis de serem eliminados ou controlados. Por exemplo, mesmo a umidade e os contaminantes presentes na atmosfera podem introduzir trincas de superfície em fibras de vidro recentemente estiradas; essas trincas afetam a resistência de uma maneira negativa. Uma concentração de tensões na extremidade de um defeito pode causar a formação de uma trinca, a qual pode se propagar até uma fratura real.

A medida da habilidade de um material cerâmico em resistir à fratura quando uma trinca está presente é especificada em termos da tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura em deformação plana, K_{Ic}, da forma como foi discutida na Seção 8.5, é definida de acordo com a seguinte expressão

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \qquad (13.2)$$

onde Y representa um parâmetro ou função adimensional que depende tanto da amostra como das geometrias da trinca, σ é a tensão aplicada, e a é o comprimento de uma trinca de superfície, ou a metade do comprimento de uma trinca interna. A propagação da trinca não irá ocorrer enquanto o lado direito da Eq. 13.2 for inferior à tenacidade à fratura em deformação plana do material. Os valores da tenacidade à fratura em deformação plana para os materiais cerâmicos são menores do que aqueles apresentados pelos metais; tipicamente, eles são menores do que 10 MPa$\sqrt{\text{m}}$ (9 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$). Os valores de K_{Ic} para vários materiais cerâmicos estão incluídos na Tabela 8.1 e no Apêndice B.5.

Sob algumas circunstâncias, a fratura de materiais cerâmicos ocorrerá pela propagação lenta de trincas, quando as tensões são de natureza estática e quando o lado direito da Eq. 13.2 é menor do que K_{Ic}. Esse fenômeno é conhecido por *fadiga estática*, ou por *fratura retardada*; o uso do termo "fadiga" pode causar algumas vezes um certo engano, uma vez que uma fratura pode ocorrer na ausência de tensões cíclicas (a fadiga de metais foi discutida no Cap. 8). Foi observado que esse tipo de fratura é especialmente sensível às condições do ambiente, especificamente quando existe umidade presente na atmosfera. Em relação ao mecanismo, ocorre provavelmente um processo de corrosão sob tensão nas extremidades da trinca; isto é, a combinação da aplicação de uma tensão de tração e da dissolução do material leva a um afilamento e a um aumento no comprimento das trincas até que, ao final, uma trinca cresce até um tamanho que é capaz de apresentar uma rápida propagação de acordo com a Eq. 8.3. Adicionalmente, a duração da aplicação da tensão que precede a fratura diminui com o aumento da tensão. Conseqüentemente, ao se especificar a resistência à fadiga estática, o tempo de aplicação da tensão também deve ser estipulado. Os vidros à base de silicato são especialmente suscetíveis a esse tipo de fratura; isso também tem sido observado em outros materiais cerâmicos, incluindo a porcelana, o cimento portland, as cerâmicas com alto teor de alumina, o titanato de bário e o nitreto de silício.

Existe geralmente uma variação e uma dispersão consideráveis na resistência à fratura para muitas amostras de um material cerâmico frágil específico. Uma distribuição das resistências à fratura para o cimento portland está mostrada na Fig. 13.27. Esse fenômeno pode ser explicado pela dependência da resistência à fratura em relação à probabilidade da existência de um defeito que seja capaz de iniciar uma trinca. Essa probabilidade varia de uma amostra para outra de um mesmo material e depende da técnica de fabricação e de qualquer tratamento subseqüente. O tamanho ou o volume da amostra também influencia a resistência à fratura; quanto maior for a amostra,

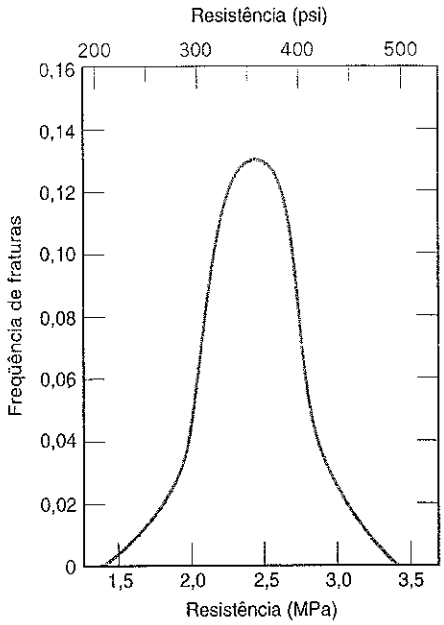


Fig. 13.27 A distribuição de freqüências das resistências à fratura observadas para um cimento portland. (De W. Weibull, *Ing. Vetensk. Akad.*, Proc. 151, No. 153, 1939.)

maior essa probabilidade de existência de defeitos e menor a resistência à fratura.

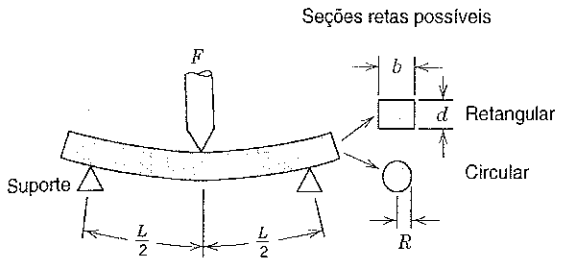
Para tensões de compressão, não existe qualquer amplificação de tensões associada com qualquer defeito existente. Por essa razão, as cerâmicas frágeis exibem resistências muito maiores em compressão do que em tração (da ordem de um fator de 10), e elas são geralmente utilizadas quando as condições de carregamento são compressivas. Ainda, a resistência à fratura de uma cerâmica frágil pode ser melhorada substancialmente pela imposição de tensões residuais de compressão na sua superfície. Uma maneira segundo a qual isso pode ser realizado é através de revenimento térmico (ver Seção 14.4).

Têm sido desenvolvidas teorias estatísticas que em conjunção com dados experimentais são usadas para determinar o risco de fratura para um dado material; uma discussão dessas teorias está além do escopo do presente tratamento. Entretanto, devido à dispersão nos valores medidos para as resistências à fratura dos materiais cerâmicos frágeis, valores médios e fatores de segurança, conforme foram discutidos na Seção 6.12, não são em geral empregados para propósitos de projeto.

13.8 Comportamento Tensão-Deformação

Resistência à Flexão

O comportamento tensão-deformação de cerâmicas frágeis não é em geral avaliado através de um ensaio de tração conforme resumido na Seção 6.2 por três razões. Em primeiro lugar, é difícil preparar e testar amostras que possuam a geometria exigida. Em segundo lugar, é difícil prender e segurar materiais frágeis sem fraturá-los; e em terceiro lugar, as cerâmicas falham após uma deformação de apenas aproximadamente 0,1%; o que exige que os corpos de prova de tração estejam perfeitamente alinhados, com o objetivo de evitar a presença de tensões de dobramento ou flexão, as quais não são facilmente calculadas.



σ = tensão = $\frac{Mc}{I}$

onde M = momento fletor máximo
c = distância do centro do corpo de prova até as fibras mais externas
I = momento de inércia da seção reta
F = carga aplicada

	M	c	I	σ
Retangular	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$	$\frac{3FL}{2bd^2}$
Circular	$\frac{FL}{4}$	R	$\frac{\pi R^4}{4}$	$\frac{FL}{\pi R^3}$

Fig. 13.28 Um esquema de carregamento em três pontos para medição do comportamento tensão-deformação e da resistência à flexão de materiais cerâmicos frágeis, incluindo expressões para calcular a tensão no caso de seções retas retangulares e circulares.

Portanto, na maioria das vezes é empregado um ensaio de flexão transversal, mais adequado para tais casos, onde um corpo de prova na forma de uma barra, com seção reta circular ou retangular, é flexionado até a sua fratura, utilizando uma técnica de carregamento em três ou em quatro pontos;[2] o esquema de carregamento em três pontos está ilustrado na Fig. 13.28. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior encontra-se em tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção reta; esses parâmetros estão destacados na Fig. 13.28 para uma seção reta retangular e uma seção reta circular. A tensão de tração máxima (conforme determinada utilizando essas expressões de tensão) existe na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga. Uma vez que os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos equivalem a aproximadamente um décimo das suas resistências à compressão, e uma vez que a fratura ocorre na face do corpo de prova que está sendo submetida a tração, o ensaio de flexão é um substituto razoável para o ensaio de tração.

A tensão no momento da fratura quando se emprega esse ensaio de flexão é conhecida por **resistência à flexão**, *módulo de ruptura, resistência à fratura* ou *resistência à dobra*, e consiste em um importante parâmetro mecânico para os materiais cerâmicos frágeis. Para uma seção reta retangular, a resistência à flexão, σ_{rf}, é igual a

$$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \qquad (13.3a)$$

onde F_f representa a carga no momento da fratura, L é a distância entre os pontos de suporte, e os outros parâmetros são aqueles que estão indicados na Fig. 13.28. Quando a seção reta do corpo de prova é circular, então

$$\sigma_{rf} = \frac{F_f L}{\pi R^3} \qquad (13.3b)$$

onde R representa o raio do corpo de prova.

Os valores característicos para a resistência à flexão de vários materiais cerâmicos estão dados na Tabela 13.5. Uma vez que, durante a flexão, um corpo de prova está sujeito tanto a tensões compressivas como a tensões de tração, a magnitude da sua resistência à flexão é maior do que a sua resistência à fratura por tração. Além disso, σ_{rf} dependerá do tamanho do corpo de prova. Como foi explicado na seção anterior, com o aumento do volume do corpo de prova (sob tensão) existe um aumento na severidade do defeito e, conseqüentemente, uma diminuição na resistência à flexão.

COMPORTAMENTO ELÁSTICO

O comportamento elástico tensão-deformação para os materiais cerâmicos quando se utilizam esses testes de flexão é semelhante aos resultados apresentados pelos ensaios de tração realizados com metais: existe uma relação linear entre a tensão e a deformação. A Fig. 13.29 compara o comportamento tensão-deformação até a fratura para o óxido de alumínio (alumina) e para o vidro. Novamente, a inclinação (coeficiente angular) da curva na região elástica é o módulo de elasticidade; a faixa para os módulos de elasticidade para os materiais cerâmicos encontra-se entre aproximadamente 70 e 500 GPa (10×10^6 e 70×10^6 psi), sendo ligeiramente maior do que para os metais. A Tabela 13.5 lista valores para vários materiais cerâmicos. Uma tabulação mais abrangente pode ser encontrada no Apêndice B.2.

13.9 Mecanismos da Deformação Plástica

Embora à temperatura ambiente a maioria dos materiais cerâmicos sofra fratura antes do surgimento de qualquer deformação plástica, vale a pena uma rápida exploração dos possíveis mecanismos. A deformação plástica é diferente no caso das cerâmicas cristalinas e das cerâmicas não-cristalinas; entretanto, os dois casos serão discutidos.

CERÂMICAS CRISTALINAS

No caso das cerâmicas cristalinas, a deformação plástica ocorre, como é o caso para os metais, através do movimento de discordâncias (Cap. 7). Uma razão para a dureza e a fragilidade desses materiais é a dificuldade de escorregamento (ou movimento da discordância). Para materiais cerâmicos cristalinos, em que a ligação é predominantemente iônica, existem muito poucos sistemas de escorregamento (planos e direções cristalográficos dentro daqueles planos) ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. Isso é uma conseqüência da natureza eletricamente carregada dos íons. Para o escorregamento em algumas direções, os íons de mesma carga são colocados próximos uns aos outros; devido à repulsão eletrostática, essa modalidade de escorregamento é muito restrita. Esse não é um problema no caso dos metais, uma vez que todos os átomos são eletricamente neutros.

[2]Norma ASTM C1161, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature" (Método Padronizado para Ensaio da Resistência à Flexão de Materiais Cerâmicos Avançados à Temperatura Ambiente).

Tabela 13.5 Tabulação da Resistência à Flexão (Módulo de Ruptura) e do Módulo de Elasticidade para Dez Materiais Cerâmicos Usuais

Material	*Resistência à Flexão*		*Módulo de Elasticidade*	
	MPa	*ksi*	*GPa*	*10^6 psi*
Nitreto de silício (Si_3N_4)	250-1000	35-145	304	44
Zirconita[a] (ZrO_2)	800-1500	115-215	205	30
Carbeto de silício (SiC)	100-820	15-120	345	50
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	275-700	40-100	393	57
Cerâmica-vítrea (Piroceram)	247	36	120	17
Mulita ($3Al_2O_3$–$2SiO_2$)	185	27	145	21
Espinélio ($MgAl_2O_4$)	110-245	16-35,5	260	38
Óxido de magnésio (MgO)	105[b]	15[b]	225	33
Sílica fundida (SiO_2)	110	16	73	11
Vidro de cal de soda	69	10	69	10

[a]Parcialmente estabilizada com 3%mol Y_2O_3.
[b]Sinterizado e contendo aproximadamente 5% de porosidade.

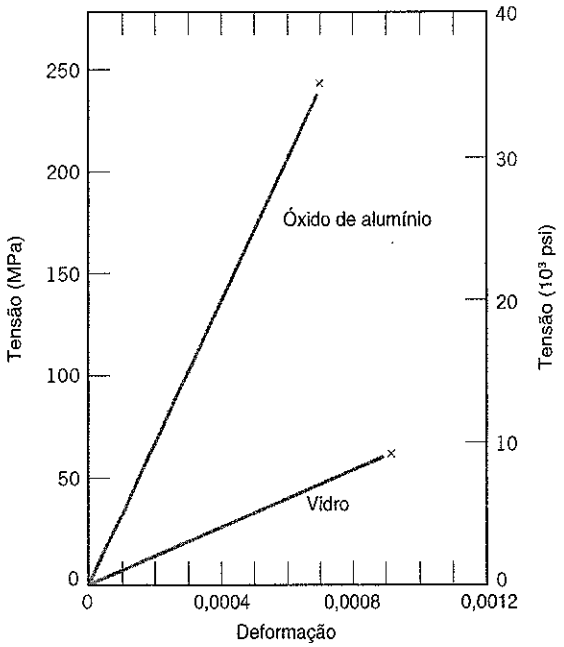


Fig. 13.29 Comportamento típico tensão-deformação até a fratura para o óxido de alumínio e o vidro.

Por outro lado, no caso das cerâmicas, em que a ligação é altamente covalente, o escorregamento também é difícil, e eles são frágeis pelas seguintes razões: (1) as ligações covalentes são relativamente fortes; (2) existe também um número limitado de sistemas de escorregamento; e (3) as estruturas das discordâncias são complexas.

CERÂMICAS NÃO-CRISTALINAS

No caso de cerâmicas não-cristalinas, a deformação plástica não ocorre pelo movimento de discordâncias, pois não existe uma estrutura atômica regular. Ao contrário, esses materiais se deformam através de um *escoamento viscoso*, que é a maneira segundo a qual os líquidos se deformam; a taxa de deformação é proporcional à tensão aplicada. Em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento, os átomos ou íons deslizam uns sobre os outros através da quebra e da reconstrução de ligações interatômicas. Contudo, não existe uma maneira ou direção predeterminada segundo a qual esse fenômeno ocorre, como é o caso para as discordâncias. O escoamento viscoso está demonstrado em uma escala macroscópica na Fig. 13.30.

A propriedade característica para um escoamento viscoso, a **viscosidade**, representa uma medida da resistência à deformação de um material não-cristalino. Para o escoamento viscoso de um líquido que tem sua origem nas tensões de cisalhamento impostas por duas chapas planas e paralelas, a viscosidade η representa a razão entre a tensão de cisalhamento aplicada τ e a alteração na velocidade dv em função da distância dy em uma direção perpendicular e se afastando das chapas, ou seja,

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \tag{13.4}$$

Este esquema está representado na Fig. 13.10.

As unidades para a viscosidade são o poise (P) e o pascal-segundo (Pa-s); 1 P = 1 dina-s/cm², e 1 Pa-s = 1 N-s/m². A conversão de um sistema de unidades para o outro se processa de acordo com a relação

$$10 \text{ P} = 1 \text{ Pa-s}$$

Os líquidos possuem viscosidades relativamente baixas; por exemplo, a viscosidade da água à temperatura ambiente é de aproximadamente 10^{-3} Pa-s. Por outro lado, os vidros possuem

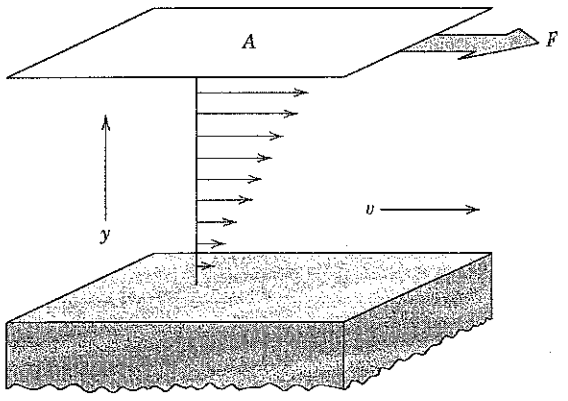


Fig. 13.30 Representação do escorregamento viscoso de um líquido ou vidro fluido em resposta à aplicação de uma força de cisalhamento.

viscosidades extremamente elevadas à temperatura ambiente, o que é causado pelas fortes ligações interatômicas. À medida que a temperatura é elevada, a magnitude da ligação é diminuída, o movimento de escorregamento ou escoamento dos átomos ou íons fica facilitado, e subseqüentemente existe uma concomitante redução na viscosidade. Uma discussão da dependência da viscosidade em relação à temperatura para os vidros será adiada até a Seção 14.2.

13.10 Considerações Mecânicas Diversas

Influência da Porosidade

Como será discutido nas Seções 14.8 e 14.15, para algumas técnicas de fabricação de materiais cerâmicos o material de origem encontra-se na forma de um pó. Após a compactação ou conformação dessas partículas pulverizadas na forma desejada, existirão poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o tratamento térmico posterior, a maior parte da porosidade será eliminada; entretanto, é freqüente o caso de este processo de eliminação de poros ser incompleto, e alguma porosidade residual irá permanecer (Fig. 14.14). Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas como sobre a resistência. Por exemplo, foi observado para alguns materiais cerâmicos que a magnitude do módulo de elasticidade E diminui em função da fração volumétrica da porosidade, P, de acordo com a expressão

$$E = E_0(1 - 1{,}9P + 0{,}9P^2) \qquad (13.5)$$

onde E_0 representa o módulo de elasticidade para o material sem porosidade. A influência da fração volumétrica da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio está mostrada na Fig. 13.31; a curva representada na figura está de acordo com a Eq. 13.5.

A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão por dois motivos: (1) os poros reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada, e (2) eles também atuam como concentradores de tensões (no caso de um poro esférico isolado, uma tensão de tração que seja aplicada é amplificada por um fator de 2). A influência da porosidade sobre a resistência é relativamente drástica; por exemplo, não é incomum que uma porosidade de 10%vol seja responsável por uma diminuição em 50% na resistência à flexão em relação ao valor medido para o material sem porosidade. O grau de influência do volume de poros sobre a resistência à flexão está demonstrado na Fig. 13.32, novamente para o óxido de alumínio. Experimentalmente, tem sido mostrado que a resistência à flexão diminui exponencialmente em função da fração volumétrica da porosidade (P), de acordo com a relação

$$\sigma_{rf} = \sigma_0 \exp(-nP) \qquad (13.6)$$

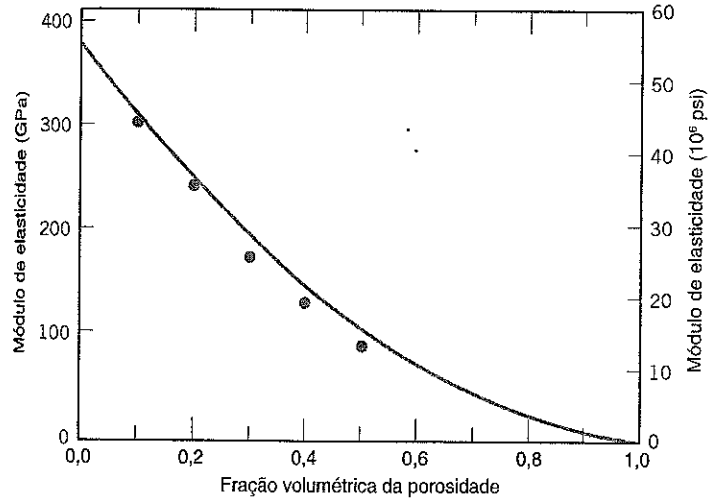


Fig. 13.31 A influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. A curva esboçada está de acordo com a Eq. 13.5. (De R. L. Coble e W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, nov. 1956, p. 381. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

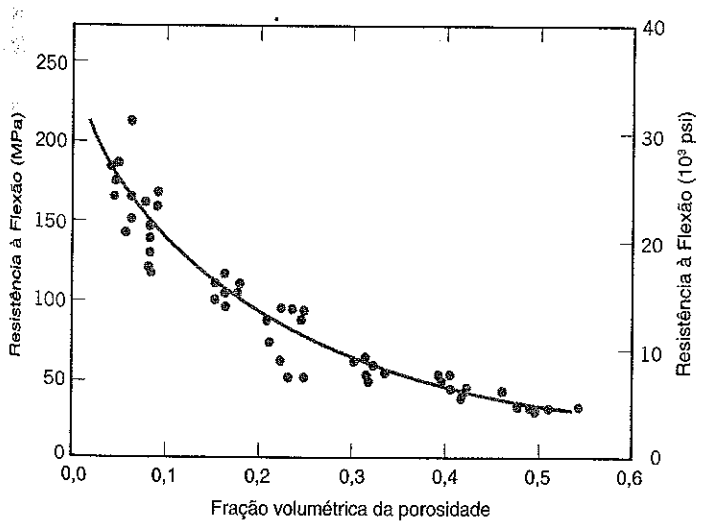


Fig. 13.32 A influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. (De R. L. Coble e W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, nov. 1956, p. 382. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

Tabela 13.6 Durezas Knoop Aproximadas (carga de 100 g) para Sete Materiais Cerâmicos

Material	*Dureza Knoop Aproximada*
Diamante (carbono)	7000
Carbeto de boro (B_4C)	2800
Carbeto de silício (SiC)	2500
Carbeto de tungstênio (WC)	2100
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	2100
Quartzo (SiO_2)	800
Vidro	550

Nessa expressão, σ_0 e n representam constantes experimentais.

DUREZA

Uma propriedade mecânica de utilidade que é apresentada pelos materiais cerâmicos é a sua dureza, que é utilizada com freqüência quando se exige uma ação de abrasão ou de esmerilhamento; de fato, os materiais mais duros conhecidos são materiais cerâmicos. Uma lista contendo vários materiais cerâmicos diferentes, de acordo com as suas durezas Knoop, está apresentada na Tabela 13.6. Somente os materiais cerâmicos que apresentam durezas Knoop de aproximadamente 1000 ou superiores são utilizados em função das suas características abrasivas.

FLUÊNCIA

Freqüentemente, os materiais cerâmicos experimentam deformação por fluência como resultado da exposição a tensões (geralmente compressivas) a temperaturas elevadas. Em geral, o comportamento de fluência tempo-deformação apresentado pelos materiais cerâmicos é semelhante àquele apresentado pelos metais (Seção 8.13); entretanto, a fluência ocorre a temperaturas mais altas nos materiais cerâmicos. Ensaios compressivos de fluência a altas temperaturas são conduzidos em materiais cerâmicos com o objetivo de determinar a deformação por fluência como uma função da temperatura e do nível de tensão.

RESUMO

Tanto o estado cristalino como o estado não-cristalino podem estar presentes nos materiais cerâmicos. As estruturas cristalinas para aqueles materiais onde a ligação atômica é predominantemente iônica são determinadas pela magnitude da carga e pelo raio de cada tipo de íon. Algumas das estruturas cristalinas mais simples são descritas em termos de células unitárias; várias dessas estruturas foram discutidas (as estruturas do sal-gema, do cloreto de césio, da blenda de zinco, do diamante cúbico, da grafita, da fluorita, da perovskita e do espinélio).

Para os silicatos, a estrutura é representada mais convenientemente por meio de tetraedros de SiO_4^{4-} que se interconectam. Estruturas relativamente complexas podem resultar quando outros cátions (por exemplo, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) e ânions (por exemplo, OH^-) são adicionados. As estruturas da sílica (SiO_2), vidro à base de sílica e vários outros silicatos simples e em camadas foram apresentadas.

As várias formas do carbono — diamante, grafita e os fullerenos — também foram discutidas. O diamante é uma pedra preciosa e, devido a sua dureza, é usado para cortar e esmerilhar materiais mais moles. Além disso, ele agora está sendo produzido e utilizado na forma de películas delgadas. A estrutura em camadas da grafita dá origem às suas excelentes propriedades lubrificantes, juntamente com uma condutividade elétrica relativamente alta. A grafita também é conhecida pela sua alta resistência e pela sua estabilidade química a temperaturas elevadas e em atmosferas não-oxidantes. Os recentemente descobertos fullerenos existem como moléculas esféricas e ocas, compostas por sessenta átomos de carbono. No estado cristalino, essas moléculas C_{60} se compactam formando uma matriz cúbica de faces centradas. O material puro é um isolante elétrico, enquanto um comportamento metálico, semicondutor ou supercondutor pode ser induzido através de adições apropriadas de impurezas.

Em relação a defeitos atômicos pontuais, são possíveis defeitos do tipo intersticial e por lacunas para cada tipo de ânion e de cátion. Essas imperfeições ocorrem freqüentemente em pares, na forma de defeitos de Frenkel e de Schottky, de modo a assegurar a manutenção da eletroneutralidade do cristal. A adição de átomos de impurezas pode resultar na formação de soluções sólidas substitucionais ou intersticiais. Qualquer desbalanceamento de carga criado pelos íons de impurezas pode ser compensado pela geração de lacunas ou intersticiais dos íons hospedeiros.

Foram discutidos diagramas de fases para os sistemas Al_2O_3–Cr_2O_3, MgO–Al_2O_3, ZrO_2–CaO e SiO_2–Al_2O_3. Esses diagramas são especialmente úteis ao se avaliar o desempenho de materiais cerâmicos a altas temperaturas.

À temperatura ambiente, virtualmente todos os materiais cerâmicos são frágeis. Microtrincas, cuja presença é muito difícil de controlar, resultam na amplificação das tensões de tração aplicadas e respondem pelas resistências à fratura relativamente baixas (resistências à flexão). Essa amplificação não ocorre com cargas compressivas e, conseqüentemente, os materiais cerâmicos são mais resistentes quando submetidos à compressão. Resistências representativas para os materiais cerâmicos são determinadas através da realização de ensaios de flexão transversal levados até a fratura do material.

Qualquer deformação plástica de materiais cerâmicos cristalinos é um resultado do movimento de discordâncias; a fragilidade desses materiais é explicada, em parte, pelo número limitado de sistemas de escorregamento que são operativos. O modo da deformação plástica para os materiais não-cristalinos se dá através de um escoamento viscoso; a resistência de um material à deformação é expressa como a sua viscosidade. À temperatura ambiente, a viscosidade de muitos materiais cerâmicos não-cristalinos é extremamente elevada.

Muitos corpos cerâmicos contêm porosidade residual, o que é prejudicial tanto para o módulo de elasticidade como para as resistências à fratura desses materiais. Além da sua fragilidade inerente, os materiais cerâmicos são distintamente duros. Ainda, uma vez que esses materiais são utilizados com freqüência a temperaturas elevadas e sob a aplicação de cargas, as características de fluência também são importantes.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Ânion
Cátion
Defeito de Frenkel
Defeito de Schottky
Eletroneutralidade
Estequiometria
Estrutura do defeito
Posição octaédrica
Posição tetraédrica
Resistência à flexão
Viscosidade

REFERÊNCIAS

Barsoum, M. W., *Fundamentals of Ceramics*, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1997.

Bergeron, C. G. and S. H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.

Bowen, H. K., "Advanced Ceramics," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 168–176.

Budworth, D. W., *An Introduction to Ceramic Science*, Pergamon Press, Oxford, 1970.

Chiang, Y. M., D. P. Birnie, III, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

Charles, R. J., "The Nature of Glasses," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 126–136.

Cook, L. P. and H. F. McMurdie (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1989.

Curl, R. F. and R. E. Smalley, "Fullerenes," *Scientific American*, Vol. 265, No. 4, October 1991, pp. 54–63.

Davidge, R.W., *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979. Reimpresso por TechBooks, Marietta, OH.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Gilman, J. J., "The Nature of Ceramics," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 112–124.

Hauth, W. E., "Crystal Chemistry in Ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, 1951: No. 1, pp. 5–7; No. 2, pp. 47–49; No. 3, pp. 76–77; No. 4, pp. 137–142; No. 5, pp. 165–167; No. 6, pp. 203–205. Uma boa visão geral das estruturas dos silicatos.

Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Caps. 1–4, 14 e 15.

Levin, E. M., C. R. Robbins, and H. F. McMurdie (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964. Também os volumes suplementares II, III, IV, V e VI, publicados em 1969, 1973, 1981, 1983 e 1987, respectivamente.

Mysen, B. O. (Editor), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VIII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1990.

Norton, F. H., *Elements of Ceramics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1974. Reimpresso por TechBooks, Marietta, OH, 1991. Caps. 2 e 23.

Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1992.

Van Vlack, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Caps. 1–4 e 6–8.

Wachtman, J. B., *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

13.1 Para um composto cerâmico, quais são as duas características dos íons componentes que determinam a estrutura cristalina?

13.2 Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 4 é de 0,225.

13.3 Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 6 é de 0,414. *Sugestão:* Use a estrutura cristalina do NaCl (Fig. 13.2), e suponha que os ânions e cátions estão se tocando apenas ao longo das arestas do cubo e através das diagonais das faces.

13.4 Demonstre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 8 é de 0,732.

13.5 Com base nas cargas iônicas e nos raios iônicos, estimar as estruturas cristalinas para os seguintes materiais: **(a)** CsI, **(b)** NiO, **(c)** KI, e **(d)** NiS. Justifique as suas seleções.

13.6 Quais dos cátions listados na Tabela 13.3 você estima que formem iodetos com a estrutura cristalina do cloreto de césio? Justifique as suas opções.

13.7 Calcule o fator da compactação atômica para a estrutura cristalina do cloreto de césio com $r_C/r_A = 0{,}732$.

13.8 A Tabela 13.3 fornece os raios iônicos para os íons K^+ e O^{2-} como sendo iguais a 0,138 e 0,140 nm, respectivamente. Qual seria o número de coordenação para cada íon O^{2-}? Descreva sucintamente a estrutura cristalina resultante para o K_2O. Explique por que essa estrutura é chamada de estrutura antifluorita.

13.9 A estrutura cristalina da blenda de zinco é uma que pode ser gerada a partir de planos de ânions densamente compactados.

(a) A estrutura de empilhamento para essa estrutura será CFC ou HC? Por quê?
(b) Os cátions irão preencher posições tetraédricas ou octaédricas? Por quê?
(c) Qual fração das posições será ocupada?

13.10 A estrutura cristalina do coríndon, encontrada para o Al_2O_3, consiste em um arranjo HC de íons O^{2-}; os íons Al^{3+} ocupam posições octaédricas.

(a) Qual fração das posições octaédricas disponíveis está preenchida com íons Al^{3+}?
(b) Esboce dois planos de íons O^{2-} densamente compactados empilhados em uma seqüência *AB*, e anote as po-

sições octaédricas que serão preenchidas com os íons Al^{3+}.

13.11 O sulfeto de ferro (FeS) pode formar uma estrutura cristalina que consiste em um arranjo HC de íons S^{2-}.

(a) Qual o tipo de sítio intersticial que os íons Fe^{2+} irão ocupar?
(b) Qual fração desses sítios intersticiais disponíveis será ocupada pelos íons Fe^{2+}?

13.12 O silicato de magnésio, Mg_2SiO_4, se forma na estrutura cristalina olivina que consiste em um arranjo HC de íons O^{2-}.

(a) Qual o tipo de sítio intersticial que os íons Mg^{2+} irão ocupar? Por quê?
(b) Qual o tipo de sítio intersticial que os íons Si^{4+} irão ocupar? Por quê?
(c) Qual fração da totalidade dos sítios tetraédricos será ocupada?
(d) Qual fração da totalidade dos sítios octaédricos será ocupada?

13.13 Usando o Programa de Definição de Moléculas (*Molecule Definition File* — MDF), gere uma célula unitária tridimensional para o óxido de chumbo, PbO, dadas as seguintes informações: (1) a célula unitária é tetragonal com $a = 0{,}397$ nm e $c = 0{,}502$ nm, (2) os íons oxigênio estão localizados em todos os vértices do cubo e, além disso, nos centros das duas faces quadradas, (3) um íon oxigênio está posicionado sobre cada uma de duas das outras faces opostas (retangulares) na coordenada $0{,}5a$-$0{,}237c$, e (4) nas outras duas faces opostas retangulares os íons oxigênio estão localizados na coordenada $0{,}5a$-$0{,}763c$.

13.14 Calcule a densidade do FeO, sabendo-se que ele possui a estrutura cristalina do sal-gema.

13.15 O óxido de magnésio possui a estrutura cristalina do sal-gema e uma densidade de 3,58 g/cm³.

(a) Determine o comprimento da aresta da célula unitária.
(b) Como esse resultado se compara com o comprimento de aresta determinado a partir dos raios iônicos na Tabela 13.3, supondo que os íons Mg^{2+} e O^{2-} apenas se tocam uns nos outros ao longo das arestas?

13.16 Calcule a densidade teórica do diamante sabendo-se que a distância C-C e o ângulo de ligação são de 0,154 nm e 109,5°, respectivamente. Como esse valor se compara com a densidade medida?

13.17 Calcule a densidade teórica do ZnS sabendo-se que a distância Zn-S e o ângulo de ligação são de 0,234 nm e 109,5°, respectivamente. Como esse valor se compara com a densidade medida?

13.18 O sulfeto de cádmio (CdS) possui uma célula unitária cúbica, e a partir de dados de difração de raios X sabe-se que o comprimento da aresta da célula é de 0,582 nm. Se a densidade medida é de 4,82 g/cm³, quantos íons Cd^{2+} e S^{2-} estão presentes em cada célula unitária?

13.19 **(a)** Usando os raios iônicos dados na Tabela 13.3, calcule a densidade do CsCl. *Sugestão:* Use uma modificação do resultado para o Problema 3.4.
(b) A densidade medida é de 3,99 g/cm³. Como você explica a ligeira discrepância entre o valor que você calculou e o valor medido?

13.20 A partir dos dados na Tabela 13.3, calcule a densidade do CaF_2, que possui a estrutura da fluorita.

13.21 Sabe-se que um dado material cerâmico hipotético do tipo AX possui uma densidade de 2,65 g/cm³, além de uma célula unitária com simetria cúbica e com comprimento de aresta de 0,43 nm. Os pesos atômicos dos elementos A e X são de 86,6 e 40,3 g/mol, respectivamente. Com base nessa informação, qual(is) das seguintes estruturas cristalinas é(são) possível(eis) para esse material: sal-gema, cloreto de césio ou blenda de zinco? Justifique a(s) sua(s) opção(ões).

13.22 A célula unitária para o $MgFe_2O_4$ (MgO–Fe_2O_3) possui uma simetria cúbica com um comprimento de aresta da célula unitária de 0,836 nm. Se a densidade desse material é de 4,52 g/cm³, calcule o seu fator da compactação atômica. Para esse cálculo, você irá precisar utilizar os raios iônicos que estão listados na Tabela 13.3.

13.23 A célula unitária para o Al_2O_3 possui uma simetria hexagonal com os seguintes parâmetros da rede cristalina: $a = 0{,}4759$ nm e $c = 1{,}2989$ nm. Se a densidade desse material é de 3,99 g/cm³, calcule o seu fator da compactação atômica. Para esse cálculo, utilize os raios iônicos que estão listados na Tabela 13.3.

13.24 Calcule o fator da compactação atômica para a estrutura cristalina cúbica do diamante (Fig. 13.15). Suponha que os átomos de ligação se tocam uns nos outros, que o ângulo entre ligações adjacentes é de 109,5°, e que cada átomo no interior da célula unitária está posicionado a $a/4$ da distância para as duas faces da célula mais próximas (a representa o comprimento da aresta da célula unitária).

13.25 Calcule o fator da compactação atômica para o cloreto de césio. Utilize os raios atômicos fornecidos na Tabela 13.3, e suponha que os íons se tocam ao longo das diagonais do cubo.

13.26 Para cada uma das seguintes estruturas cristalinas, represente o plano indicado de acordo com a maneira mostrada nas Figs. 3.9 e 3.10, mostrando tanto os ânions como os cátions: **(a)** plano (100) para a estrutura cristalina do sal-gema, **(b)** plano (110) para a estrutura cristalina do cloreto de césio, **(c)** plano (111) para a estrutura cristalina da blenda de zinco, e **(d)** plano (110) para a estrutura cristalina da perovskita.

13.27 Em termos de ligações, explique por que os materiais à base de silicato possuem densidades relativamente baixas.

13.28 Determine o ângulo entre as ligações covalentes em um tetraedro de SiO_4^{4-}.

13.29 Quando a argila caulinita $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ é aquecida até uma temperatura suficientemente elevada, a água de hidratação é eliminada.

(a) Sob essas circunstâncias, qual é a composição do produto que permanece?
(b) Quais são as temperaturas liquidus e solidus para esse material?

13.30 Você esperaria a existência de defeitos de Frenkel para ânions em concentrações relativamente grandes em materiais cerâmicos iônicos? Por que ou por que não?

13.31 Em suas próprias palavras, defina sucintamente o termo "estequiométrico".

13.32 Se o óxido cúprico (CuO) encontra-se exposto a atmosferas redutoras e a temperaturas elevadas, alguns dos íons Cu^{2+} irão se tornar Cu^{+}.

(a) Sob essas circunstâncias, cite um defeito cristalino que você esperaria que se formasse para manter a neutralidade de cargas.
(b) Quantos íons Cu^{+} são necessários para a criação de cada defeito?

(c) Como você expressaria a fórmula química para esse material não-estequiométrico?

13.33 **(a)** Suponha que Li_2O seja adicionado ao CaO como uma impureza. Se os íons Li^{+} substituem os íons Ca^{2+}, você esperaria a formação de que tipo de lacunas? Quantas dessas lacunas são criadas para cada íon Li^{+} adicionado?
(b) Suponha que o $CaCl_2$ seja adicionado ao CaO como uma impureza. Se os íons Cl^{-} substituem os íons O^{2-}, você esperaria a formação de que tipo de lacunas? Quantas dessas lacunas são criadas para cada íon Cl^{-} adicionado?

13.34 Quais defeitos pontuais são possíveis para o MgO como uma impureza no Al_2O_3? Quantos íons Mg^{2+} devem ser adicionados para formar cada um desses defeitos?

13.35 Para o sistema ZrO_2–CaO (Fig. 13.25), escreva todas as reações eutéticas e eutetóides para o resfriamento.

13.36 A partir da Fig. 13.24, que mostra o diagrama de fases para o sistema MgO–Al_2O_3, pode-se observar que a solução sólida do espinélio existe ao longo de uma faixa de composições, o que significa que ele é não-estequiométrico quando em composições diferentes de 50%mol MgO-50%mol Al_2O_3.

(a) A não-estequiometria máxima pelo lado rico em Al_2O_3 do campo de fases do espinélio ocorre a uma temperatura de aproximadamente 2000°C (3630°F) e corresponde a uma composição de aproximadamente 82%mol (92%p) de Al_2O_3. Determine o tipo do defeito por lacunas que é produzido, bem como o percentual de lacunas que existe nessa composição.
(b) A não-estequiometria máxima pelo lado rico em MgO do campo de fases do espinélio ocorre a uma temperatura de aproximadamente 2000°C (3630°F) e corresponde a uma composição de aproximadamente 39%mol (62%p) de Al_2O_3. Determine o tipo do defeito por lacunas que é produzido, bem como o percentual de lacunas que existe nessa composição.

13.37 Explique sucintamente **(a)** por que pode haver uma dispersão significativa na resistência à fratura para alguns dados materiais cerâmicos, e **(b)** por que a resistência à fratura aumenta em função de uma diminuição do tamanho da amostra.

13.38 O limite de resistência à tração de materiais frágeis pode ser determinado utilizando-se uma variação da Eq. 8.1b. Calcule o raio crítico da extremidade de uma trinca para uma amostra de Al_2O_3 que experimenta fratura por tração a uma tensão aplicada de 275 MPa (40.000 psi). Suponha um comprimento crítico da trinca de superfície de 2×10^{-3} mm, além de uma resistência à fratura teórica de $E/10$, onde E representa o módulo de elasticidade.

13.39 A resistência à fratura para o vidro pode ser aumentada mediante o ataque químico para remoção de uma fina película superficial. Acredita-se que o ataque químico pode alterar a geometria da trinca de superfície (isto é, reduzir o comprimento da trinca e aumentar o raio da sua extremidade). Calcule a razão entre os raios da extremidade original e após o ataque químico para um aumento de oito vezes na resistência à fratura, se dois terços do comprimento da trinca forem removidos.

13.40 Um ensaio de flexão em três pontos é realizado com uma amostra de vidro que possui uma seção reta retangular com altura $d = 5$ mm (0,2 pol.) e largura $b = 10$ mm (0,4 pol.); a distância entre os pontos de apoio é de 45 mm (1,75 pol.).

(a) Calcule a resistência à flexão se a carga na fratura é de 290 N (65 lb_f).
(b) O ponto com deflexão máxima, Δy, ocorre no centro da amostra, e é descrito pela relação

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI}$$

onde E representa o módulo de elasticidade e I o momento de inércia na seção reta. Calcule Δy sob uma carga de 266 N (60 lb_f).

13.41 Uma amostra circular de MgO é carregada usando-se o modo de flexão em três pontos. Calcule o mínimo raio possível para a amostra sem que haja a ocorrência de uma fratura, sabendo-se que a carga aplicada é de 425 N (95,5 lb_f), a resistência à flexão é de 105 MPa (15.000 psi) e a separação entre os pontos de carregamento é de 50 mm (2,0 pol.).

13.42 Um ensaio de flexão em três pontos foi executado com uma amostra de óxido de alumínio, que possui uma seção reta circular com raio de 3,5 mm (0,14 pol.); a amostra fraturou sob uma carga de 950 N (215 lb_f), quando a distância entre os pontos de suporte era de 50 mm (2,0 pol.). Um outro ensaio deve ser realizado com outra amostra desse mesmo material, porém essa nova amostra possui uma seção reta quadrada com 12 mm (0,47 pol.) em cada aresta. Sob qual carga você espera que ocorra a fratura dessa amostra se a separação entre os pontos de suporte agora é de 40 mm (1,6 pol.)?

13.43 **(a)** Um ensaio de flexão transversal em três pontos é conduzido com uma amostra cilíndrica de óxido de alumínio que possui uma resistência à flexão relatada de 390 MPa (56.600 psi). Se o raio da amostra é de 2,5 mm (0,10 pol.) e a distância de separação entre os pontos de suporte é de 30 mm (1,2 pol.), estime se a amostra irá ou não fraturar quando uma carga de 620 N (140 lb_f) for aplicada. Justifique a sua resposta.
(b) Você tem 100% de certeza quanto a sua resposta para a parte a? Por que sim, ou por que não?

13.44 Cite uma razão pela qual os materiais cerâmicos são, em geral, mais duros, porém mais frágeis, do que os metais.

13.45 O módulo de elasticidade para o óxido de berílio (BeO) com 5%vol de porosidade é de 310 GPa (45×10^6 psi).

(a) Calcule o módulo de elasticidade para o material sem porosidade.
(b) Calcule o módulo de elasticidade para o material com 10%vol de porosidade.

13.46 O módulo de elasticidade para o carbeto de boro (B_4C) com 5%vol de porosidade é de 290 GPa (42×10^6 psi).

(a) Calcule o módulo de elasticidade para o material sem porosidade.
(b) Em que condições de percentual volumétrico da porosidade o módulo de elasticidade será de 235 GPa (34×10^6 psi)?

13.47 Usando os dados na Tabela 13.5, faça o seguinte:

(a) Determine a resistência à flexão para o MgO isento de porosidade, supondo um valor de 3,75 para n na Eq. 13.6.
(b) Calcule a fração volumétrica da porosidade na qual a resistência à flexão para o MgO é de 62 MPa (9000 psi).

13.48 A resistência à flexão e a fração volumétrica da porosidade associada para duas amostras do mesmo material cerâmico são as seguintes:

σ_{rf}(MPa)	P
100	0,05
50	0,20

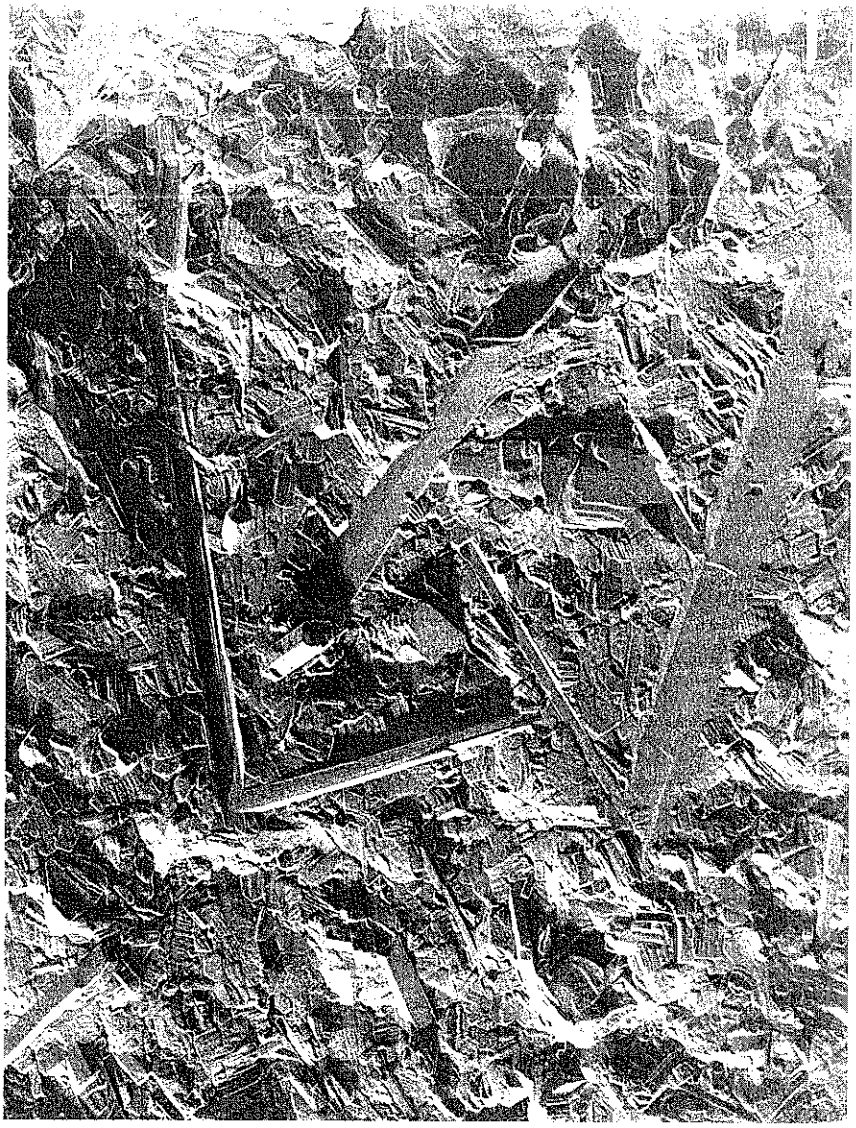
(a) Calcule a resistência à flexão para uma amostra desse material completamente isenta de porosidade.
(b) Calcule a resistência à flexão para uma fração volumétrica da porosidade de 0,1.

Problemas de Projeto

13.P1 Tanto o arseneto de gálio (GaAs) como o fosfeto de gálio (GaP) possuem a estrutura cristalina da blenda de zinco, e eles são solúveis um no outro em todas as concentrações. Determine a concentração em porcentagem em peso de GaP que deve ser adicionada ao GaAs para produzir uma célula unitária com comprimento de aresta de 0,5570 nm. As densidades do GaAs e do GaP são de 5,307 e 4,130 g/cm^3, respectivamente.

13.P2 É necessário selecionar um material cerâmico para ser submetido a tensão usando um esquema de carga em três pontos (Fig. 13.28). A amostra deve ter uma seção reta circular e um raio de 2,5 mm (0,10 pol.) e não deve experimentar fratura ou uma deflexão superior a $6{,}2 \times 10^{-2}$ mm ($2{,}4 \times 10^{-3}$ pol.) no seu centro quando uma carga de 275 N (62 lb_f) é aplicada. Se a distância entre os pontos de suporte é de 45 mm (1,77 pol.), quais dos materiais listados na Tabela 13.5 são possíveis candidatos? A magnitude da deflexão no ponto central pode ser calculada utilizando-se a equação dada no Problema 13.40.

Capítulo 14 / Aplicações e Processamento das Cerâmicas



Micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura de um material vitrocerâmico. As longas lâminas aciculares fornecem um material com resistência e tenacidade não-usuais. Ampliação de 65.000×. (Esta fotografia é uma cortesia de L. R. Pinckney e G. J. Fine da Corning Incorporated.)

Por que Estudar as *Aplicações e Processamento das Cerâmicas?*

É importante para o engenheiro compreender como as aplicações e o processamento dos materiais cerâmicos são influenciados pelas suas propriedades mecânicas e térmicas, tais como dureza, fragilidade e temperaturas de fusão elevadas. Por exemplo, as peças cerâmicas normalmente não podem ser fabricadas utilizando as técnicas convencionais de conformação aplicadas aos metais (Cap. 12). Como discutido nesse capítulo, com freqüência as cerâmicas são conformadas utilizando métodos de compactação do pó, sendo subseqüentemente levadas à ignição (isto é, tratadas termicamente ou cozidas).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Citar e descrever sucintamente quatro métodos de conformação usados para fabricar peças de vidro.
2. Descrever e explicar sucintamente o procedimento segundo o qual peças de vidro são submetidas a uma operação de têmpera térmica.
3. Descrever o processo usado para produzir vitrocerâmicas.
4. Citar os dois tipos de produtos à base de argila, e então dar dois exemplos de cada um.
5. Descrever sucintamente processos que ocorrem durante a secagem e o cozimento de peças cerâmicas à base de argila.
6. Citar três exigências importantes que devem normalmente ser atendidas pelas cerâmicas refratárias e as cerâmicas abrasivas.
7. Descrever/diagramar sucintamente o processo de sinterização de agregados de partículas pulverizadas.
8. Descrever o mecanismo segundo o qual o cimento endurece quando é feita uma adição de água.

14.1 Introdução

A discussão anterior sobre as propriedades dos materiais demonstrou que existe uma disparidade significativa entre as características físicas dos metais e as das cerâmicas. Conseqüentemente, esses materiais são utilizados em tipos totalmente diferentes de aplicações e, neste sentido, tendem a se complementar um ao outro e também completar os polímeros. A maioria dos materiais cerâmicos se enquadra em um esquema de aplicação-classificação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as recentemente desenvolvidas cerâmicas avançadas. A Fig. 14.1 apresenta uma taxonomia desses vários tipos de materiais; neste capítulo dedica-se alguma discussão a cada um desses tipos.

Uma das principais preocupações na aplicação dos materiais cerâmicos é o método de fabricação. Muitas das operações de conformação dos metais que foram discutidas no Cap. 12 dependem de fundição e/ou de técnicas que envolvem alguma forma de deformação plástica. Uma vez que os materiais cerâmicos possuem temperaturas de fusão relativamente elevadas, a fundição desses materiais é normalmente um processo impraticável. Além disso, na maioria dos casos a fragilidade desses materiais impede a sua deformação. Algumas peças cerâmicas são conformadas a partir de pós (ou aglomerados particulados) que devem ao final ser secados e levados a ignição (cozidos). As formas dos vidros são conformadas a temperaturas elevadas, a partir de uma massa fluida que se torna muito viscosa com o resfriamento. Os cimentos são conformados pela colocação de uma pasta fluida no interior de moldes, que endurece e assume uma pega permanente em virtude de reações químicas. Um esquema taxonômico para os vários tipos de técnicas de conformação dos materiais cerâmicos é apresentado na Fig. 14.2. Cada tipo de técnica é discutido juntamente com o grupo de materiais cerâmicos com o qual ela é mais freqüentemente empregada.

VIDROS

Os vidros são um grupo familiar de materiais cerâmicos; recipientes, janelas, lentes e a fibra de vidro representam aplicações típicas desse grupo. Conforme mencionado anteriormente, os vidros consistem em silicatos não-cristalinos que também contêm outros óxidos, notavelmente CaO, Na_2O, K_2O e Al_2O_3, os quais influenciam as suas propriedades. Um vidro de cal de soda típico consiste em aproximadamente 70%p SiO_2, sendo o restante composto principalmente por Na_2O (soda) e CaO (cal). As composições de vários materiais vítreos mais comuns estão listadas na Tabela 14.1. Possivelmente, as duas principais características desses materiais são a sua transparência ótica e a relativa facilidade com a qual eles podem ser fabricados.

14.2 Propriedades dos Vidros

Antes de discutirmos as técnicas específicas para a conformação dos vidros, precisamos apresentar algumas das propriedades

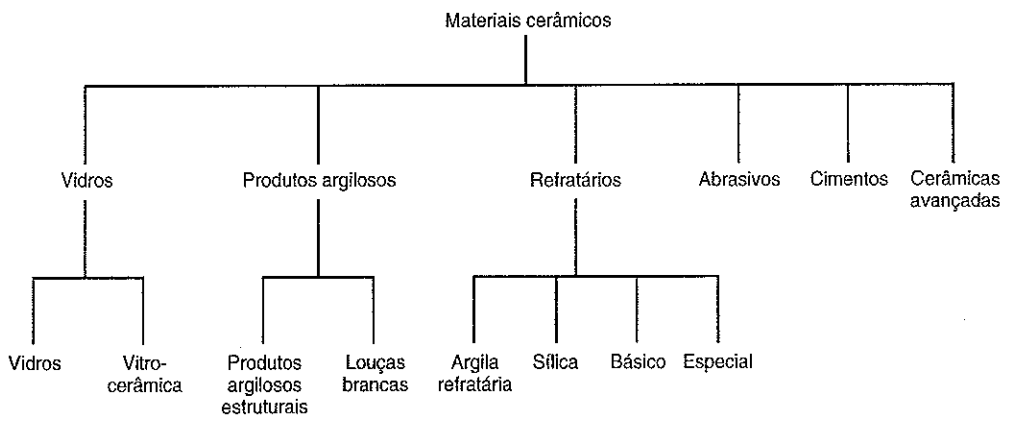


Fig. 14.1 Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.

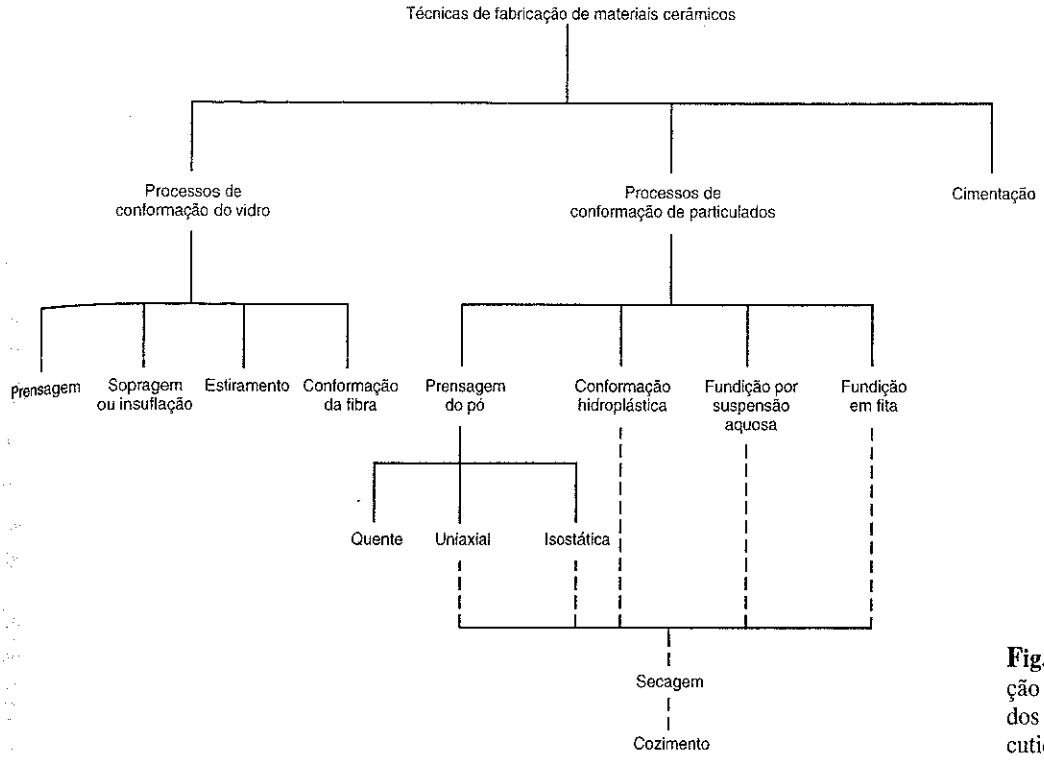


Fig. 14.2 Um esquema de classificação para as técnicas de conformação dos materiais cerâmicos que são discutidas neste capítulo.

dos materiais vítreos sensíveis a alterações na temperatura. Os materiais vítreos, ou não-cristalinos, não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Mediante o resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso; não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre com os materiais cristalinos. De fato, uma das distinções entre os materiais cristalinos e não-cristalinos está na dependência do volume específico (ou volume por unidade de massa, o que é o inverso da densidade) em relação à temperatura, como está ilustrado na Fig. 14.3. No caso dos materiais cristalinos, existe uma diminuição descontínua no volume quando se atinge a temperatura de fusão, T_f. Entretanto, no caso dos materiais vítreos, o volume diminui continuamente em função de uma redução na temperatura; ocorre uma pequena diminuição na inclinação da curva no que é conhecido por **temperatura de transição vítrea**, T_v, ou temperatura *fictícia*. Abaixo dessa temperatura, o material é considerado como sendo um vidro; acima dessa temperatura, o material é primeiro um líquido super-resfriado, e finalmente um líquido.

Também importantes para as operações de conformação do vidro são as características viscosidade-temperatura apresentadas por esses materiais. A Fig. 14.4 plota o logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida,

Tabela 14.1 Composições e Características de Alguns Vidros Comerciais Típicos

	Composição (%p)						
Tipo de Vidro	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	*Outros*	*Características e Aplicações*
Sílica fundida	>99,5						Elevada temperatura de fusão, coeficiente de expansão muito baixo (resistente ao choque)
96% Sílica (Vycor)	96				4		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos — usado em vidrarias de laboratório
Borossilicato (Pyrex)	81	3,5		2,5	13		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos — usado em vidrarias para fornos
Recipientes (cal de soda)	74	16	5	1		4MgO	Baixa temperatura de fusão, facilmente trabalhável e também durável
Fibra de vidro	55		16	15	10	4MgO	Facilmente estirado na forma de compósitos fibras—vidro-resina
Sílex ótico	54	1				37PbO, $8K_2O$	Alta densidade e alto índice de refração — lentes óticas
Vitrocerâmica (Piroceram)	43,5	14		30	5,5	$6,5TiO_2$, $0,5As_2O_3$	Facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos — usados em vidrarias para fornos

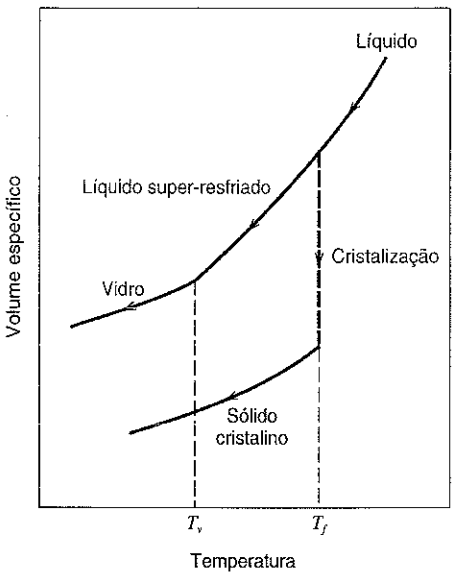


Fig. 14.3 Contraste do comportamento volume específico-temperatura apresentado por materiais cristalinos e não-cristalinos. Os materiais cristalinos se solidificam na temperatura de fusão T_f. Uma característica do estado não-cristalino é a temperatura de transição vítrea, T_v.

vidros de alto teor de sílica, vidro borossilicato e vidros de cal de soda. Sobre a escala de viscosidade estão identificados vários pontos específicos que são importantes na fabricação e no processamento dos vidros:

1. O **ponto de fusão** corresponde à temperatura na qual a viscosidade é de 10 Pa-s (100 P); o vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido.
2. O **ponto de operação** representa a temperatura na qual a viscosidade é de 10^3 Pa-s (10^4 P); o vidro é facilmente deformado nessa viscosidade.
3. O **ponto de amolecimento**, a temperatura na qual a viscosidade é de 4×10^6 Pa-s (4×10^7 P), é a temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar alterações dimensionais significativas.
4. O **ponto de recozimento** é a temperatura na qual a viscosidade é de 10^{12} Pa-s (10^{13} P). Nessa temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, tal que quaisquer tensões residuais podem ser removidas dentro de um intervalo de aproximadamente 15 min.
5. O **ponto de deformação** corresponde à temperatura na qual a viscosidade se torna 3×10^{13} Pa-s (3×10^{14} P). Para temperaturas abaixo do ponto de deformação, a fratura irá ocorrer antes do surgimento da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea será superior à temperatura do ponto de deformação.

A maioria das operações de conformação dos vidros é conduzida dentro da faixa de operação, entre as temperaturas de operação e de amolecimento.

Obviamente, a temperatura na qual cada um desses pontos ocorre depende da composição do vidro. Por exemplo, a partir da Fig. 14.4, os pontos de amolecimento para os vidros de cal de soda e com 96% de sílica são de aproximadamente 700 e 1550°C (1300 e 2825°F), respectivamente. Isto é, as operações de conformação podem ser conduzidas a temperaturas significativamente mais baixas para os vidros de cal de soda. A capacidade de um vidro em ser conformado pode ser em grande parte modificada pela alteração da sua composição.

14.3 Conformação do Vidro

O vidro é produzido pelo aquecimento das matérias-primas até uma temperatura elevada, acima da qual ocorre a fusão. A maioria dos vidros comerciais é do tipo sílica-soda-cal; a sílica é geralmente suprida na forma de areia de quartzo comum, enquan-

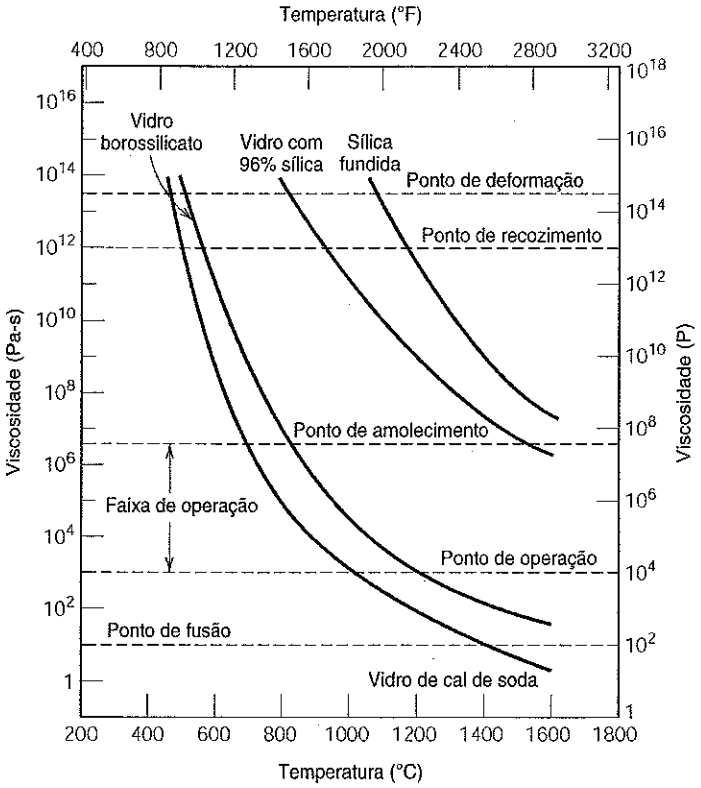


Fig. 14.4 Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida e vários vidros à base de sílica. (De E. B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol. 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262.)

to o Na_2O e o CaO são adicionados como soda barrilha (Na_2CO_3) e calcário ($CaCO_3$). Para a maioria das aplicações, especialmente quando a transparência ótica é um fator importante, torna-se essencial que o vidro produzido seja homogêneo e esteja isento de poros. A homogeneidade é atingida através da fusão e da mistura completa dos ingredientes brutos. A porosidade resulta de pequenas bolhas de gás que são produzidas; essas devem ser absorvidas pelo material fundido ou de outra maneira eliminadas, o que exige um ajuste apropriado da viscosidade do material fundido.

Quatro diferentes métodos de conformação são usados para fabricar produtos à base de vidro: prensagem, insuflação, estiramento e conformação das fibras. A prensagem é usada na fabricação de peças com paredes relativamente espessas, tais como pratos e louças. A peça de vidro é conformada pela aplicação de pressão em um molde de ferro fundido revestido com grafita, que possui a forma desejada; o molde é normalmente aquecido para assegurar uma superfície uniforme.

Embora alguma insuflação de vidros seja feita manualmente, especialmente no caso de objetos de arte, o processo foi completamente automatizado para a produção de jarras, garrafas e lâmpadas de vidro. As várias etapas envolvidas em uma dessas técnicas estão ilustradas na Fig. 14.5. A partir de um tarugo de vidro, um *parison*, ou forma temporária, é moldado por prensagem mecânica em um molde. Essa peça é inserida dentro de um molde de acabamento ou de insuflação, e então forçada a se conformar com os contornos do molde pela pressão que é criada por uma injeção de ar.

O estiramento é usado para conformar longas peças de vidro, como lâminas, barras, tubos e fibras, as quais possuem uma seção reta constante. Um processo segundo o qual são formadas lâminas de vidro está ilustrado na Fig. 14.6; elas também podem ser fabricadas por laminação a quente. O grau de planificação e o acabamento da superfície podem ser melhorados de maneira

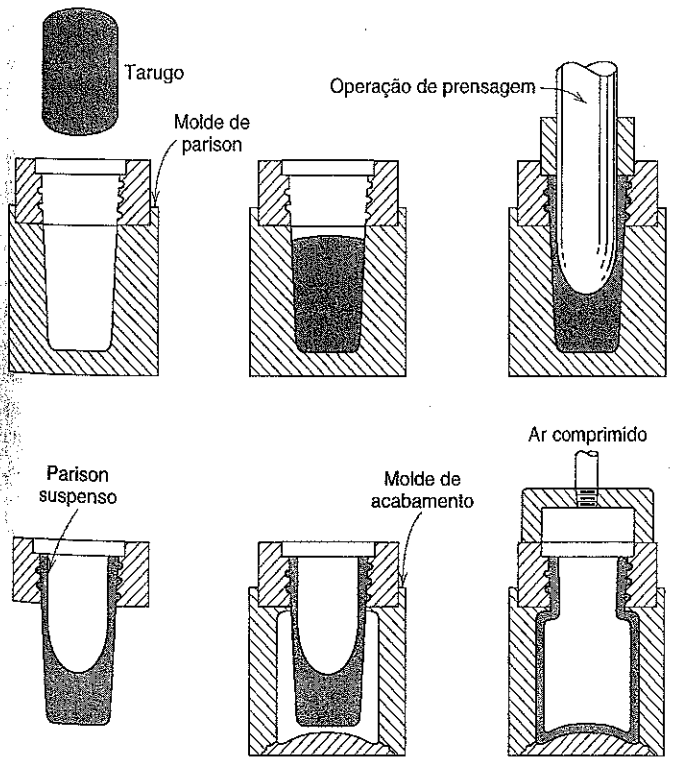


Fig. 14.5 A técnica de prensagem e insuflação para produção de uma garrafa de vidro. (Adaptado de C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Reproduzido sob permissão da Pitman Publishing Ltd., London.)

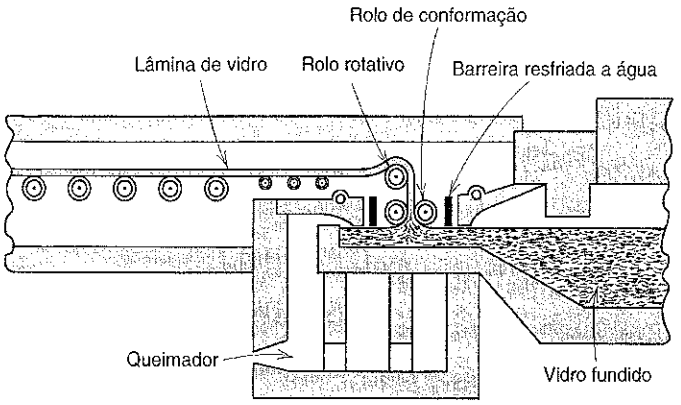


Fig. 14.6 Um processo para o estiramento contínuo de lâminas de vidro. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright ©, 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

significativa pela flutuação da lâmina em um banho de estanho fundido a uma temperatura elevada; a peça é resfriada lentamente e depois tratada termicamente por recozimento.

Fibras de vidro contínuas são conformadas segundo uma operação de estiramento que é um tanto sofisticada. O vidro fundido é colocado em uma câmara de aquecimento de platina. As fibras são conformadas pelo estiramento do vidro derretido através de muitos orifícios pequenos na base da câmara. A viscosidade do vidro, que é crítica, é controlada pelas temperaturas da câmara e dos orifícios.

14.4 Tratamento Térmico dos Vidros

RECOZIMENTO

Quando um material cerâmico é resfriado a partir de uma temperatura elevada, tensões internas, conhecidas por tensões térmicas, podem ser introduzidas como resultado da diferença na taxa de resfriamento e na contração térmica entre as regiões da superfície e do interior da peça. Essas tensões térmicas são importantes nas cerâmicas frágeis, especialmente nos vidros, uma vez que elas podem enfraquecer o material ou, em casos extremos, levar à fratura, um fenômeno conhecido por **choque térmico** (ver Seção 20.5). Normalmente, são feitas tentativas para evitar as tensões térmicas, o que pode ser conseguido pelo resfriamento da peça a uma taxa suficientemente lenta. Uma vez que tais tensões tenham sido introduzidas, no entanto, é possível a eliminação, ou pelo menos uma redução na sua magnitude, através de um tratamento térmico de recozimento, onde a peça de vidro é aquecida até o ponto de recozimento e então lentamente resfriada até a temperatura ambiente.

TÊMPERA DO VIDRO

A resistência de uma peça de vidro pode ser melhorada pela indução intencional de tensões residuais de superfície de natureza compressiva. Isso pode ser atingido através de um procedimento de tratamento térmico conhecido por **têmpera térmica**. Com essa técnica, a peça de vidro é aquecida até uma temperatura acima da região de transição vítrea, porém abaixo do ponto de amolecimento. Ela é então resfriada até a temperatura ambiente

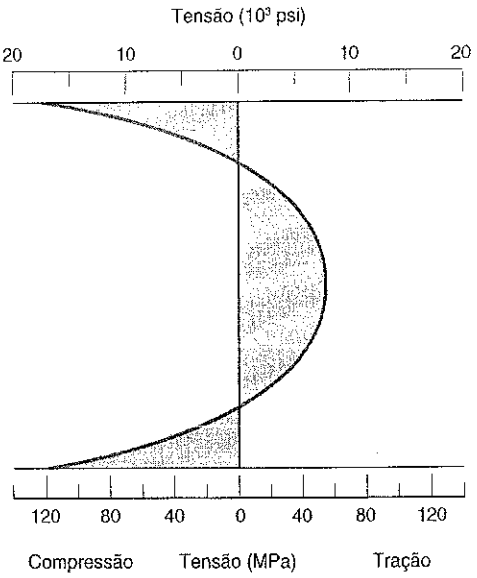


Fig. 14.7 Distribuição de tensões residuais à temperatura ambiente ao longo da seção reta de uma lâmina de vidro temperado. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

em meio a um jato de ar ou, em alguns casos, em meio a um banho de óleo. As tensões residuais surgem de diferenças nas taxas de resfriamento para as regiões da superfície e do interior da peça. No início, a superfície resfria mais rapidamente e, uma vez que ela tenha se resfriado até uma temperatura abaixo do ponto de deformação, torna-se rígida. Nesse momento, o interior, que se resfriou mais lentamente, encontra-se a uma temperatura mais elevada (acima do ponto de deformação), e portanto ainda em condição plástica. Com a continuação do resfriamento, o interior tenta se contrair em maior grau do que o agora rígido exterior irá permitir. Dessa forma, o interior tende a contrair o exterior, ou a impor tensões radiais voltadas para dentro. Como conseqüência, após a peça de vidro ter-se resfriado até a temperatura ambiente, ela mantém tensões compressivas sobre a superfície, com tensões de tração nas regiões interiores. A distribuição das tensões à temperatura ambiente ao longo da seção reta de uma chapa de vidro está representada esquematicamente na Fig. 14.7.

A falha de materiais cerâmicos quase sempre resulta de uma trinca que é iniciada na superfície pela aplicação de uma tensão de tração. Para causar a fratura de uma peça de vidro temperado, a magnitude de uma tensão de tração aplicada externamente deve ser grande o suficiente para, em primeiro lugar, superar a tensão residual de superfície de natureza compressiva e, além disso, para tensionar a superfície em tração o suficiente para dar início a uma trinca, a qual poderá então se propagar. No caso de um vidro que não foi submetido a têmpera, uma trinca será introduzida a um nível mais baixo de tensão externa e, conseqüentemente, a resistência à fratura será menor.

O vidro temperado é usado para aplicações onde é importante uma alta resistência; entre essas aplicações estão incluídas portas grandes, pára-brisas de automóveis e lentes de óculos.

14.5 Vitrocerâmicos

A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não-cristalino para um estado cristalino mediante um tratamento térmico apropriado a alta temperatura. Este processo é conhecido por **devitrificação**, e o seu produto consiste em um material policristalino com grãos finos, que é freqüentemente conhecido por **vitrocerâmica**. Um agente de nucleação (freqüentemente o dióxido de titânio) deve ser adicionado para induzir o processo de cristalização ou devitrificação. As características desejáveis dos materiais vitrocerâmicos incluem um baixo coeficiente de expansão térmica tal que o material vitrocerâmico não vá experimentar choque térmico; além disso, são obtidas resistências mecânicas e condutividades térmicas relativamente elevadas. Alguns vitrocerâmicos podem ser tornados oticamente transparentes; outros são opacos. Possivelmente, o atributo mais atrativo dessa classe de materiais é a facilidade com que eles podem ser fabricados; as técnicas convencionais de conformação de vidros podem ser usadas de maneira conveniente na produção em massa de peças praticamente isentas de poros.

Os vitrocerâmicos são fabricados comercialmente segundo os nomes comerciais de Pyroceram, Corningware, Cercor e Vision. As aplicações mais comuns para esses materiais se dão na fabricação de peças para irem ao forno ou de louças para irem à mesa, principalmente devido à sua elevada condutividade térmica. Eles também servem como isolantes elétricos e como substratos para placas de circuito impresso, e são utilizados como revestimento em trabalhos de arquitetura e para trocadores de calor e regeneradores. Um vitrocerâmico típico também está incluído na Tabela 14.1, e a microestrutura de um material comercial é mostrada na página inicial deste capítulo.

PRODUTOS À BASE DE ARGILA

Uma das matérias-primas cerâmicas mais amplamente utilizadas é a argila. Esse ingrediente muito barato, encontrado naturalmente e em grande abundância, é usado freqüentemente na forma como é extraído, sem qualquer melhoria na sua qualidade. Uma outra razão para a sua popularidade reside na facilidade com que os produtos à base de argila podem ser conformados; quando misturados nas proporções corretas, a argila e a água formam uma massa plástica que é muito suscetível a modelagem. A peça modelada é secada para remover parte da umidade, após o que ela é cozida a uma temperatura elevada para melhorar a sua resistência mecânica.

A maioria dos produtos à base de argila se enquadra dentro de duas classificações abrangentes: os **produtos estruturais à base de argila** e as **louças brancas**. Os produtos estruturais à base de argila incluem os tijolos de construção, os azulejos e as tubulações de esgoto, ou seja, aplicações onde a integridade estrutural é importante. Os materiais cerâmicos que incluem as louças brancas se tornam brancos após um **cozimento** a uma temperatura elevada. Estão incluídos nesse grupo porcelanas, louças de barro, louças para mesa, louça vitrificada e acessórios para encanamento (louças sanitárias). Além da argila, muitos desses produtos contêm também ingredientes não-plásticos que influenciam tanto as alterações que ocorrem durante os processos de secagem e cozimento como as características da peça acabada.

14.6 As Características das Argilas

Os minerais argilosos desempenham dois papéis muito importantes nos corpos cerâmicos. Em primeiro lugar, quando água é

adicionada, eles se tornam muito plásticos, uma condição conhecida por hidroplasticidade. Essa propriedade é muito importante durante as operações de conformação, como será discutido abaixo. Além disso, a argila se funde ou se derrete ao longo de uma faixa de temperaturas; dessa forma, uma peça cerâmica densa e resistente pode ser produzida durante o cozimento sem que ocorra a sua fusão completa, de forma tal que a sua forma desejada seja mantida. Essa faixa de temperaturas de fusão, obviamente, depende da composição da argila.

As argilas são aluminossilicatos, sendo compostas por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), as quais contêm água quimicamente ligada. Elas possuem uma ampla faixa de características físicas, composições químicas e estruturas; dentre as impurezas presentes mais comuns estão incluídos compostos (geralmente óxidos) à base de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro, e também alguns materiais orgânicos. As estruturas cristalinas para os minerais à base de argila são relativamente complicadas; entretanto, uma característica que prevalece é uma estrutura em camadas. Os minerais argilosos mais comuns que são de interesse possuem o que é conhecido por estrutura da caolinita. A argila caolinita $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ possui a estrutura cristalina mostrada na Fig. 13.14. Quando água é adicionada, as moléculas de água se posicionam entre essas lâminas em camadas e formam uma película fina ao redor das partículas de argila. As partículas ficam, dessa forma, livres para se moverem umas sobre as outras, o que é responsável pela plasticidade resultante da mistura água-argila.

14.7 Composições dos Produtos à Base de Argila

Além da argila, muitos desses produtos (em particular as louças brancas) também contêm alguns ingredientes não-plásticos; os minerais não-argilosos incluem o sílex, ou quartzo finamente moído, e um fundente, tal como o feldspato. O quartzo é usado principalmente como um material de enchimento, ou carga, sendo barato, relativamente duro e quimicamente não-reativo. Ele experimenta pouca alteração durante o tratamento térmico a alta temperatura, pois possui elevada temperatura de fusão; quando fundido, no entanto, o quartzo apresenta a habilidade para formar um vidro.

Quando misturado com a argila, um fundente forma um vidro que possui um ponto de fusão relativamente baixo. Os feldspatos são alguns dos agentes fundentes mais comuns; eles compõem um grupo de materiais à base de aluminossilicatos que contém os íons K^+, Na^+ e Ca^{2+}.

Como seria de se esperar, as alterações que ocorrem durante os processos de secagem e cozimento, e também as características da peça acabada, são influenciadas pelas proporções desses três constituintes, quais sejam: argila, quartzo e fundente. Uma porcelana típica pode conter aproximadamente 50% de argila, 25% de quartzo e 25% de feldspato.

14.8 Técnicas de Fabricação

As matérias-primas no estado em que são extraídas geralmente têm que ser submetidas a uma operação de moagem ou trituração, onde os tamanhos das partículas são reduzidos; isso é seguido por um peneiramento ou uma classificação por granulometria que produz um produto pulverizado que possui uma faixa desejada de tamanho de partículas. Para sistemas multicomponentes, os materiais pulverizados devem ser completamente misturados com água e, talvez, outros ingredientes, para dar as características de escoamento que são compatíveis com a técnica particular de conformação empregada. A peça conformada deve possuir uma resistência mecânica suficiente para permanecer intacta durante as operações de transporte, secagem e cozimento. Duas técnicas usuais de modelagem são utilizadas para a conformação de composições à base de argila: **conformação hidroplástica** e **fundição por suspensão**.

CONFORMAÇÃO HIDROPLÁSTICA

Como mencionado acima, os minerais à base de argila, quando misturados com água, se tornam altamente plásticos e flexíveis, e podem ser moldados sem que ocorram trincas; entretanto, eles possuem limites de escoamento extremamente baixos. A consistência (razão água-argila) da massa hidroplástica deve dar um limite de escoamento suficiente para permitir que uma peça conformada mantenha a sua forma durante o manuseio e a secagem.

A técnica de conformação hidroplástica mais comum é a extrusão, onde uma massa cerâmica plástica rígida é forçada através de um orifício de uma matriz que possui a geometria de seção reta desejada; ela é semelhante à extrusão de metais (Fig. 12.2*c*). Tijolos, tubos, blocos cerâmicos e azulejos são todos geralmente fabricados utilizando uma técnica de conformação hidroplástica. Normalmente, a cerâmica plástica é forçada através de uma matriz por meio de uma rosca sem fim acionada por um motor, e o ar é freqüentemente removido em uma câmara a vácuo, para melhorar a densidade da peça. As colunas ocas no interior da peça extrudada (por exemplo, no tijolo de construção) são formadas pela introdução de inserções colocadas dentro do molde.

FUNDIÇÃO POR SUSPENSÃO

Um outro processo de modelação usado para composições à base de argila é a fundição por suspensão. Uma "suspensão" consiste em uma suspensão de argila e/ou outros materiais não-plásticos em água. Quando derramada dentro de um molde poroso (feito em geral de gesso-de-paris), a água da suspensão é absorvida no interior do molde, deixando para trás uma camada sólida sobre a parede do molde, cuja espessura irá depender do tempo. Esse processo pode ser continuado até que a totalidade da cavidade do molde se torne sólida (fundição sólida), como está demonstrado na Fig. 14.8*a*. Ou ele pode ser interrompido quando a casca sólida atingir a espessura desejada, pela inversão do molde e o derramamento do excesso de suspensão; isso é conhecido por fundição com dreno (Fig. 14.8*b*). Na medida em que a peça fundida seca e se contrai em volume, ela se separa (ou se libera) da parede do molde; nesse momento, o molde pode ser desmontado e a peça fundida pode ser removida.

A natureza da suspensão é extremamente importante; ela precisa possuir uma gravidade específica alta, e ainda assim precisa ser muito fluida e derramável. Essas características dependem da razão sólido-água, bem como de outros agentes que são adicionados. Uma taxa de fundição satisfatória é uma exigência essencial. Além disso, a peça fundida precisa estar isenta de bolhas e apresentar uma baixa contração de volume ao se secar, além de uma resistência relativamente alta.

As propriedades do molde também influenciam a qualidade da fundição. Normalmente, o gesso-de-paris, que é econômico, relativamente fácil de ser fabricado em formas intrincadas e reutilizável, é usado como material de molde. A maioria dos moldes é composta por peças múltiplas, que devem ser monta-

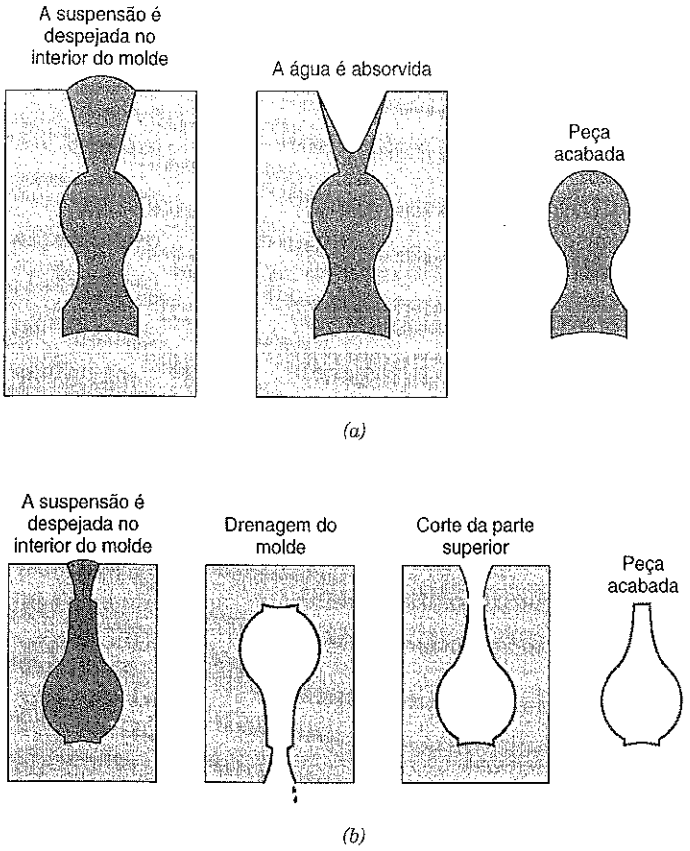


Fig. 14.8 As etapas em uma fundição por suspensão (*a*) sólida e (*b*) com dreno, utilizando uma fôrma de gesso. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

das antes da fundição. Ainda, a porosidade do molde pode ser variada para se controlar a taxa de fundição. As formas cerâmicas consideravelmente complexas que podem ser produzidas através de uma fundição por suspensão incluem louças sanitárias, objetos de arte e peças de laboratórios científicos, tais como tubos cerâmicos.

14.9 Secagem e Cozimento

Uma peça cerâmica que tenha sido conformada hidroplasticamente ou através de uma fundição por suspensão retém uma porosidade significativa e também possui uma resistência que é insuficiente para a maioria das aplicações práticas. Além do mais, ela pode conter ainda algum líquido (por exemplo, água), que foi adicionado para auxiliar na operação de conformação. Esse líquido é removido em um processo de secagem; a densidade e a resistência são melhoradas como resultado de um tratamento térmico a alta temperatura ou de um procedimento de cozimento. Um corpo que tenha sido conformado e que esteja seco, mas que não tenha sido cozido, é conhecido por **cru**. As técnicas de secagem e cozimento são críticas no sentido de que defeitos que ordinariamente tornam a peça imprestável (por exemplo, empenamento, distorção e trincas) podem ser introduzidos durante a operação. Esses defeitos resultam normalmente de tensões que são estabelecidas por uma contração de volume não-uniforme.

SECAGEM

Na medida em que um corpo cerâmico à base de argila seca, ele também experimenta alguma contração de volume. Nos estágios iniciais do processo de secagem, as partículas de argila estão virtualmente envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação interpartículas diminui, o que é manifestado na forma de uma contração de volume (Fig. 14.9). Durante a secagem, torna-se crítico controlar a taxa de remoção da água. A secagem nas regiões internas de um corpo é realizada através da difusão das moléculas de água para a superfície, onde ocorre a evaporação. Se a taxa de evaporação for maior do que a taxa de difusão, a superfície irá secar (e, como conseqüência, irá contrair em volume) mais rapidamente do que o interior, com uma grande probabilidade de formação dos defeitos anteriormente mencionados. A taxa de evaporação da superfície deve ser diminuída para, no máximo, a taxa de difusão da água; a taxa de evaporação pode ser controlada pela temperatura, pela umidade e pela taxa de escoamento do ar.

Outros fatores também influenciam a contração de volume. Um desses fatores é a espessura do corpo; uma contração de volume não-uniforme e a formação de defeitos são mais pronunciadas em peças mais grossas do que em peças mais finas. O teor de água no corpo conformado também é crítico: quanto maior o teor de água, mais intensa é a contração de volume. Conseqüentemente, o teor de água é mantido normalmente tão baixo quanto possível. O tamanho das partículas de argila também possui influência; a contração de volume é aumentada na medida em que o tamanho das partículas é diminuído. Para minimizar a contração de volume, o tamanho das partículas pode ser aumentado, ou materiais não-plásticos que possuam partículas relativamente grandes podem ser adicionados à argila.

A energia de microondas também pode ser usada para secar peças cerâmicas. Uma vantagem dessa técnica é que as altas temperaturas usadas nos métodos convencionais são evitadas; as

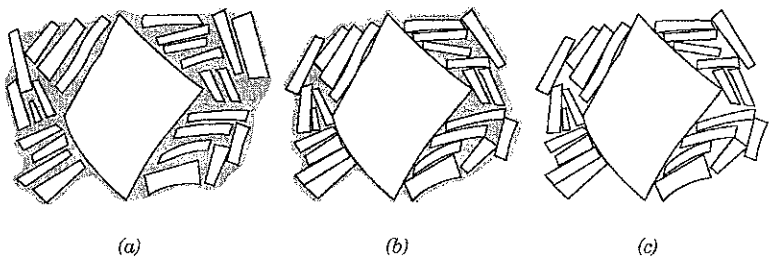


Fig. 14.9 Vários estágios na remoção da água existente entre partículas de argila durante um processo de secagem. (*a*) Corpo molhado. (*b*) Corpo parcialmente seco. (*c*) Corpo completamente seco. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

temperaturas de secagem podem ser mantidas abaixo de 50°C (120°F). Isso é importante, uma vez que a temperatura de secagem de alguns materiais sensíveis a temperaturas elevadas deve ser mantida tão baixa quanto possível.

COZIMENTO

Após a secagem, um corpo é geralmente cozido a uma temperatura entre 900 e 1400°C (1650 e 2550°F); a temperatura de cozimento depende da composição e das propriedades desejadas para a peça acabada. Durante a operação de cozimento, a densidade é novamente aumentada (com uma conseqüente diminuição na porosidade) e a resistência mecânica é melhorada.

Quando materiais à base de argila são aquecidos a temperaturas elevadas, ocorrem algumas reações consideravelmente complexas. Uma dessas reações é a **vitrificação**, a formação gradual de um vidro líquido que flui para dentro e preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de cozimento, bem como da composição do corpo. A temperatura na qual a fase líquida se forma é reduzida pela adição de agentes fundentes, como o feldspato. Essa fase fluida escoa ao redor das partículas não fundidas que permanecem no meio e preenche os poros, como resultado de forças de tensão superficial (ou ação capilar); uma contração de volume também acompanha esse processo. Com o resfriamento, essa fase fundida forma uma matriz vítrea que resulta em um corpo denso e resistente. Dessa forma, a microestrutura final consiste em uma fase vitrificada, quaisquer partículas de quartzo que não reagiram e alguma porosidade. A Fig. 14.10 mostra uma micrografia eletrônica de varredura de uma porcelana cozida onde esses elementos microestruturais podem ser vistos.

O grau de vitrificação, obviamente, controla as propriedades à temperatura ambiente da peça cerâmica; resistência, durabilidade e densidade são melhoradas à medida que a vitrificação aumenta. A temperatura de cozimento determina a extensão de acordo com a qual ocorre a vitrificação; isto é, a vitrificação aumenta em função de um aumento na temperatura de cozimento. Os tijolos de construção são cozidos normalmente a uma temperatura de aproximadamente 900°C (1650°F), e são relativamente porosos. Por outro lado, o cozimento de uma porcelana altamente vitrificada, que está no limiar de ser oticamente translúcida, ocorre a temperaturas muito mais altas. Uma vitrificação completa deve ser evitada durante o cozimento, uma vez que o corpo se torna muito mole e irá eventualmente colapsar.

REFRATÁRIOS

Uma outra classe importante de materiais cerâmicos utilizados em larga escala são as **cerâmicas refratárias**. As propriedades características desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou decompor, e a capacidade de permanecer não-reativo e inerte quando são expostos a ambientes severos. Ademais, a habilidade para proporcionar isolamento térmico é com freqüência uma consideração importante. Os materiais refratários são comercializados em uma grande variedade de formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Dentre as suas aplicações típicas, podemos citar revestimentos de fornos para o refino de metais, a fabricação de vidro, tratamento térmico metalúrgico e a geração de energia.

Obviamente, o desempenho de uma cerâmica refratária depende em grande parte da sua composição. Com base nisso, existem várias classificações, quais sejam: argila refratária, sílica, básica, e refratários especiais. As composições para vários materiais refratários comerciais estão listadas na Tabela 14.2. Para muitos materiais comerciais, os ingredientes brutos consistem tanto em partículas grandes (ou chamotes) como em partículas finas, as quais podem possuir composições diferentes. Mediante o cozimento, as partículas finas estão normalmente envolvidas na formação de uma fase de ligação ou colagem, que é responsável pela maior resistência do tijolo; essa fase pode ser pre-

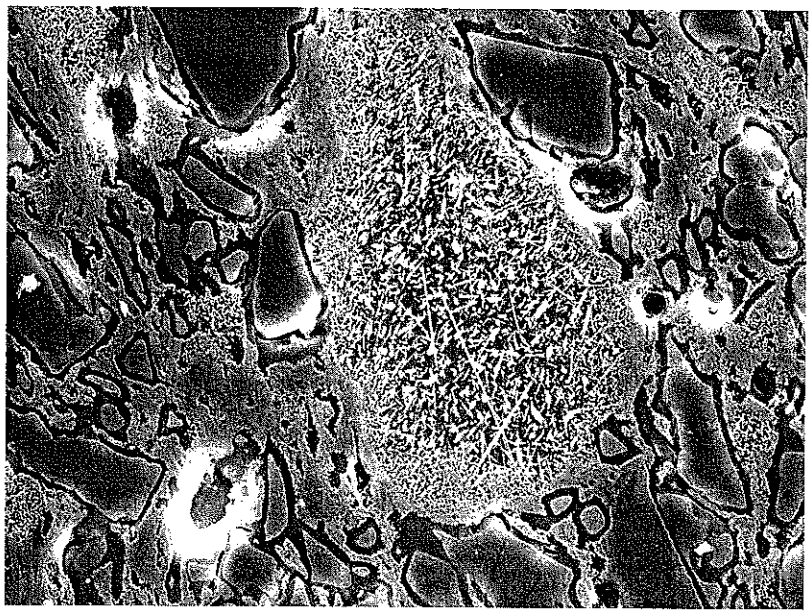


Fig. 14.10 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de porcelana cozida (atacada quimicamente durante 15 s, a 5°C, com HF 10%) onde podem ser vistas as seguintes características: grãos de quartzo (grandes partículas escuras) envolvidos por escuras bordas de solução vítrea; regiões de feldspato parcialmente dissolvido (pequenas áreas sem características distintas); agulhas de mulita; e poros (buracos escuros com regiões de borda branca). Além disso, podem ser observadas trincas dentro das partículas de quartzo, as quais foram formadas durante o resfriamento, como resultado da diferença na contração de volume entre a matriz vítrea e o quartzo. Ampliação de 1500×. (Cortesia de H. G. Brinkies, Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Australia.)

Tabela 14.2 Composições de Cinco Materiais Refratários Cerâmicos Típicos

Tipo de Material Refratário	*Composição (%p)*							*Porosidade Aparente (%)*
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	
Argila refratária	25-45	70-50	0-1		0-1	0-1	1-2	10-25
Argila refratária com alto teor de alumina	90-50	10-45	0-1		0-1	0-1	1-4	18-25
Sílica	0,2	96,3	0,6			2,2		25
Periclásio	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5		22
Minério de magnesita-cromo	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2		21

Fonte: De W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

dominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é normalmente inferior àquela na qual a peça refratária foi cozida.

A porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para produzir um tijolo refratário adequado. A resistência, a capacidade de suportar uma carga e a resistência ao ataque por materiais corrosivos aumentam em função de uma redução na porosidade. Ao mesmo tempo, as características de isolamento térmico e a resistência a choques térmicos são diminuídas. Obviamente, a porosidade ótima depende das condições do serviço.

14.10 Argilas Refratárias

Os ingredientes principais das argilas refratárias são argilas refratárias de alta pureza, misturas de alumina e sílica contendo geralmente entre 25 e 45%p de alumina. De acordo com o diagrama de fases para o sistema SiO_2-Al_2O_3, (Fig. 13.26), ao longo dessa faixa de composições a maior temperatura possível sem que ocorra a formação de uma fase líquida é de 1587°C (2890°F). Abaixo dessa temperatura, as fases em equilíbrio que estão presentes são a mulita e a sílica (cristobalita). Durante o uso em serviços refratários, a presença de uma pequena quantidade de uma fase líquida pode ser permitida sem que haja um comprometimento da integridade mecânica. Acima de 1587°C, a fração de fase líquida presente dependerá da composição do refratário. O aumento do teor de alumina irá aumentar a temperatura máxima de serviço, permitindo a formação de uma pequena quantidade de líquido.

Os tijolos de argila refratária são usados principalmente na construção de fornos, para confinar atmosferas quentes e para isolamento térmico de membros estruturais contra temperaturas excessivas. Para os tijolos de argila refratária, a resistência não é habitualmente uma consideração importante, uma vez que habitualmente não é exigido o suporte de cargas estruturais. Normalmente, mantém-se algum controle sobre a precisão dimensional e a estabilidade do produto acabado.

14.11 Refratários à Base de Sílica

O ingrediente principal dos refratários à base de sílica, algumas vezes chamados de refratários ácidos, é a sílica. Esses materiais, bastante conhecidos pela sua capacidade de suportar cargas a altas temperaturas, são comumente utilizados nos tetos em arco de fornos para fabricação de aços e vidros; para essas aplicações, podem ser atingidas temperaturas tão elevadas quanto 1650°C (3000°F). Sob essas condições, uma pequena fração do tijolo irá, na realidade, existir como líquido. A presença de mesmo pequenas concentrações de alumina tem uma influência negativa sobre o desempenho desses materiais refratários, o que pode ser explicado pelo diagrama de fases para o sistema sílica-alumina, mostrado na Fig. 13.26. Uma vez que a composição do eutético (7,7%p Al_2O_3) está muito próxima da extremidade da sílica do diagrama de fases, mesmo pequenas adições de Al_2O_3 reduzem a temperatura liquidus de maneira expressiva, o que significa que quantidades substanciais de líquido podem estar presentes a temperaturas acima de 1600°C (2910°F). Dessa forma, o teor de alumina deve ser mantido em um mínimo possível, normalmente até entre 0,2 e 1,0%p.

Esses materiais refratários também são resistentes a escórias ricas em sílica (conhecidas por escórias ácidas) e são usados com freqüência como vasos de contenção para tal. Por outro lado, eles são facilmente atacados por escórias que contêm uma proporção elevada de CaO e/ou MgO (escórias básicas), de tal forma que o contato com esses materiais óxidos deve ser evitado.

14.12 Refratários Básicos

Os materiais refratários ricos em periclásio, ou magnesita (MgO), são chamados de refratários básicos; eles podem conter também compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é prejudicial ao desempenho desses materiais a altas temperaturas. Os refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias que contêm concentrações elevadas de MgO e CaO, e encontram uma extensa aplicação em alguns fornos de soleira aberta usados para fabricação de aços.

14.13 Refratários Especiais

Existem ainda outros materiais cerâmicos que são usados em aplicações refratárias consideradas específicas. Alguns desses materiais consistem em óxidos com pureza relativamente alta, muitos dos quais podem ser produzidos com muito pouca porosidade. Incluídos nesse grupo estão alumina, sílica, magnesita, berília (BeO), zircônia (ZrO_2) e mulita ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$). Outros materiais incluem compostos à base de carbeto, além do carbono e da grafita. O carbeto de silício (SiC) tem sido usado para fabricar elementos de aquecimento por resistência elétrica, como os materiais usados em cadinhos, e em componentes internos de fornos. O carbono e a grafita são muito refratários, porém encontram uma aplicação limitada devido à sua susceti-

bilidade a oxidação quando expostos a temperaturas superiores a aproximadamente 800°C (1470°F). Como esperado, esses materiais refratários especiais são relativamente caros.

OUTRAS APLICAÇÕES E MÉTODOS DE PROCESSAMENTO

14.14 Abrasivos

As **cerâmicas abrasivas** são usadas para desgastar por abrasão, esmerilhar ou cortar outros materiais que sejam necessariamente mais moles. Portanto, a exigência principal para esse grupo de materiais é a dureza ou resistência ao desgaste; além disso, um elevado grau de tenacidade é essencial para assegurar que as partículas abrasivas não sejam fraturadas com facilidade. Ademais, podem ser produzidas altas temperaturas a partir das forças abrasivas de atrito, de modo tal que são desejáveis algumas propriedades refratárias.

Os diamantes, tanto naturais como sintéticos, são utilizados como abrasivos; entretanto, eles são relativamente caros. Os materiais cerâmicos abrasivos mais comuns incluem o carbeto de silício, o carbeto de tungstênio (WC), o óxido de alumínio (ou coríndon) e a areia de sílica.

Os materiais abrasivos são usados em várias formas — colados a rodas de esmerilhamento, na forma de abrasivos revestidos, e como grãos soltos. No primeiro caso, as partículas abrasivas estão coladas a uma roda por meio de uma resina cerâmica vítrea ou orgânica. A estrutura da superfície deve conter alguma porosidade; um escoamento contínuo de correntes de ar ou de refrigerantes líquidos dentro dos poros que envolvem os grãos do material refratário irá prevenir o aquecimento excessivo. A Fig. 14.11 mostra a microestrutura de um abrasivo colado, revelando os grãos de material abrasivo, a fase de colagem e os poros.

Fig. 14.11 Fotomicrografia de um abrasivo cerâmico colado, à base de óxido de alumínio. As regiões claras mostram os grãos abrasivos de Al_2O_3; as áreas cinzentas e escuras são a fase de colagem e a porosidade, respectivamente. Ampliação de 100×. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p. 568. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Os abrasivos revestidos são aqueles onde um pó abrasivo reveste algum tipo de material à base de papel ou tecido; a lixa de papel é provavelmente o exemplo mais familiar. As madeiras, os metais, as cerâmicas e os plásticos são geralmente lixados e polidos utilizando essa forma de abrasivo.

As rodas de esmerilhamento, as lixas e o polimento com disco empregam, com freqüência, grãos soltos de material abrasivo, os quais são colocados em contato com o material através de algum tipo de veículo à base de água ou de óleo. Os diamantes, o coríndon, o carbeto de silício e o rouge (um óxido de ferro) são usados na forma solta, ao longo de uma ampla faixa de tamanhos de grãos.

14.15 Prensagem do Pó

Várias técnicas de conformação de materiais cerâmicos já foram discutidas em relação à fabricação de produtos de vidro e de argila. Um outro método importante e comumente utilizado, e que garante um tratamento rápido, é a prensagem de pós. A prensagem de pós, o análogo cerâmico à metalurgia do pó, é usada para fabricar composições tanto argilosas como não-argilosas, incluindo cerâmicas eletrônicas e magnéticas, bem como alguns produtos à base de tijolos refratários. Em essência, uma massa pulverizada, contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro elemento aglutinante, é compactada na forma desejada, mediante pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazio é minimizada pelo uso de partículas maiores e mais finas misturadas em proporções apropriadas. Não existe qualquer deformação plástica das partículas durante o processo de compactação, como pode ocorrer com os pós de metais. Uma das funções do elemento aglutinante é a de lubrificar as partículas pulverizadas, à medida que elas se movem umas contra as outras durante o processo de compactação.

Existem três procedimentos básicos de prensagem de pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada. Esse método está restrito a formas relativamente simples; contudo, as taxas de produção são altas e o processo é barato. As etapas envolvidas em uma técnica estão ilustradas na Fig. 14.12.

Na prensagem isostática, o material pulverizado está contido em um envelope de borracha, e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto é, ele possui a mesma magnitude de pressão em todas as direções). São possíveis formas mais complicadas do que em uma situação de prensagem uniaxial; entretanto, a técnica isostática consome mais tempo e é de execução mais cara.

Tanto para o procedimento uniaxial como para o isostático, é exigida uma operação de cozimento após a operação de prensagem. Durante o cozimento, a peça moldada apresenta uma contração em volume e experimenta uma redução em sua porosidade, juntamente com uma melhoria da sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem mediante a coalescência das partículas de pó para formar uma massa mais densa, em um processo conhecido por **sinterização**. O mecanismo da sinterização está ilustrado esquematicamente na Fig. 14.13. Após a prensagem, muitas das partículas do pó se tocam umas nas outras (Fig. 14.13*a*). Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de empescoçamentos ao longo

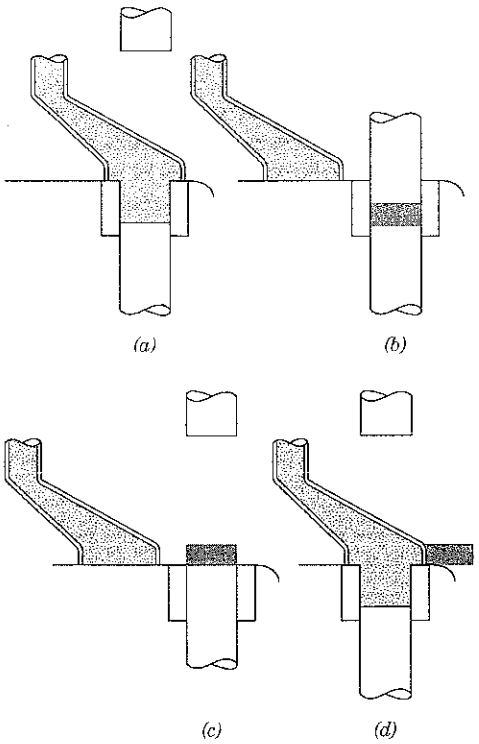


Fig. 14.12 Representação esquemática das etapas envolvidas em um processo de prensagem uniaxial de pós. (*a*) A cavidade do molde é preenchida com o pó. (*b*) O pó é compactado por meio de pressão aplicada sobre a parte superior do molde. (*c*) A peça compactada é ejetada pela ação de elevação do punção inferior. (*d*) A sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora do molde, e a etapa de enchimento é repetida. (De W. D. Kingery, Editor, *Ceramic Fabrication Processes*, MIT Press. Copyright © 1958 do Massachusetts Institute of Technology.)

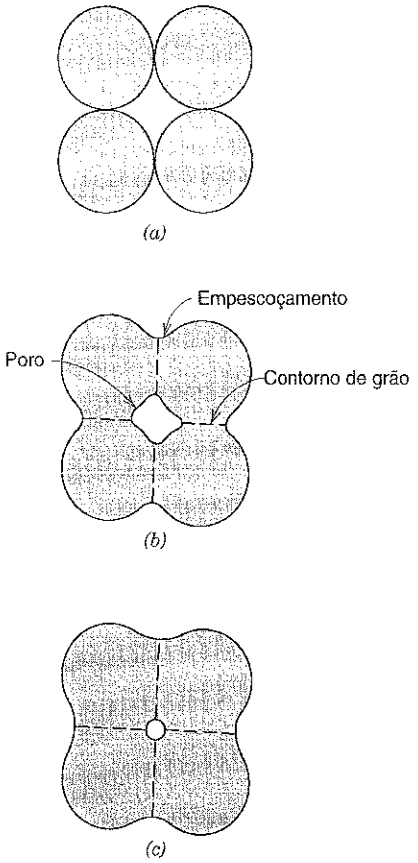


Fig. 14.13 Para um compactado de pós, as alterações microestruturais que ocorrem durante o cozimento. (*a*) Partículas de pó após a prensagem. (*b*) Coalescência das partículas e formação de poros que ocorrem quando a sinterização tem início. (*c*) Com a progressão do processo de sinterização, os poros mudam de tamanho e de forma.

das regiões de contato entre partículas adjacentes; além disso, forma-se um contorno de grão dentro de cada pescoço, e cada interstício entre partículas se torna um poro (Fig. 14.13*b*). À medida que o processo de sinterização progride, os poros se tornam menores e adquirem formas mais esféricas (Fig. 14.13*c*). A Fig. 14.14 mostra uma micrografia eletrônica de varredura tirada de um material feito em alumina sinterizada. A força motriz para o processo de sinterização é a redução na área superficial total das partículas; as energias de superfície são maiores em magnitude do que as energias dos contornos de grão. A sinterização é conduzida a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, de modo tal que normalmente não existe uma fase líquida presente. O transporte de massa necessário para efetuar as alterações mostradas na Fig. 14.13 é obtido através da difusão atômica das partículas no interior do líquido para as regiões de empescoçamento.

Com a prensagem a quente, a prensagem do pó e o tratamento térmico são realizados simultaneamente — o agregado pulverizado é compactado a uma temperatura elevada. O procedimento é usado para materiais que não formam uma fase líquida exceto quando submetidos a temperaturas muito elevadas e impraticáveis de serem aplicadas; também ela é utilizada quando são desejadas densidades elevadas sem que haja um crescimento apreciável no tamanho do grão. Essa é uma técnica de fabricação cara, que possui algumas limitações. Ela é onerosa em termos de tempo, uma vez que o molde e a matriz devem ser aquecidos e resfriados a cada ciclo. Além disso, geralmente o molde é de fabricação cara, além de possuir normalmente uma vida útil curta.

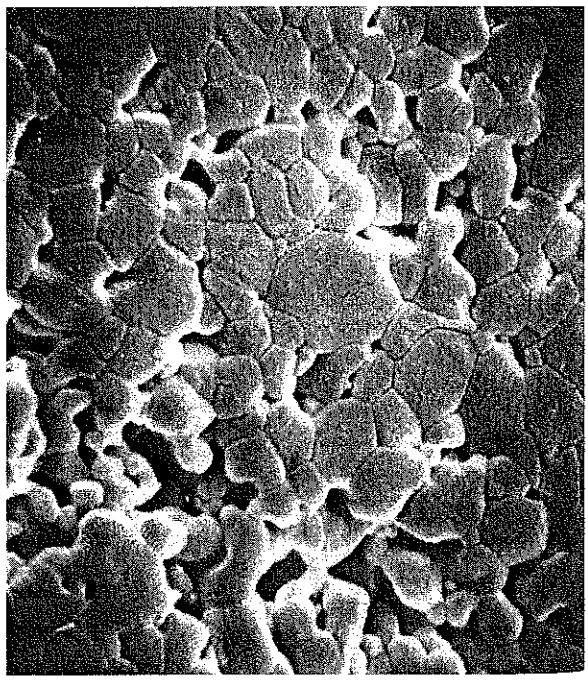


Fig. 14.14 Micrografia eletrônica de varredura de um compactado de pós de óxido de alumínio que foi sinterizado a 1700°C durante 6 min. Ampliação de 5000×. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p. 483. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

14.16 Fundição em Fita

Uma técnica de fabricação de materiais cerâmicos relativamente nova e importante, a fundição em fita, será agora discutida sucintamente. Como o nome indica, lâminas delgadas de uma fita flexível são produzidas mediante um processo de fundição. Essas lâminas são preparadas a partir de suspensões, em muitos aspectos semelhantes àquelas que são empregadas para um processo de fundição por suspensão (Seção 14.8). Esse tipo de suspensão consiste em uma suspensão de partículas cerâmicas em um líquido orgânico que contém elementos aglutinantes e agentes plasticizantes, incorporados para introduzir resistência e flexibilidade à fita fundida. A desaeração em vácuo pode também ser necessária para remover quaisquer bolhas de ar ou de vapor de solvente que tenham sido aprisionadas no material, as quais podem atuar como sítios de iniciação de trincas na peça acabada. A fita real é formada pelo derramamento da suspensão sobre uma superfície plana (de aço inoxidável, vidro, uma película polimérica ou papel); uma lâmina afiada espalha a suspensão na forma de uma fita delgada com espessura uniforme, como é mostrado esquematicamente na Fig. 14.15. No processo de secagem, os componentes voláteis da suspensão são removidos por evaporação; esse produto cru consiste em uma fita flexível que pode ser cortada ou no interior da qual podem ser perfurados orifícios, antes de uma operação de cozimento. As espessuras das fitas variam normalmente entre 0,1 e 2 mm (0,004 a 0,08 pol.). A fundição em fita é amplamente utilizada na produção de substratos cerâmicos usados para fabricação de circuitos integrados e de capacitores com camadas múltiplas.

14.17 Cimentos

Vários materiais cerâmicos familiares são classificados como **cimentos** inorgânicos: cimento, gesso-de-paris e cal, os quais, como um grupo, são produzidos em quantidades extremamente grandes. A característica especial desses materiais é que quando eles são misturados com água formam uma pasta que, subseqüentemente, pega e endurece. Esse comportamento é especialmente útil no sentido de que estruturas sólidas e rígidas com praticamente qualquer forma podem ser rapidamente moldadas. Ainda alguns desses materiais atuam como uma fase de colagem, que aglutina quimicamente os agregados particulados para formar uma única estrutura coesa. Sob essas circunstâncias, o papel do cimento é semelhante àquele desempenhado pela fase de colagem vítrea que se forma quando produtos à base de argila e alguns tijolos refratários são cozidos. Uma diferença importante, contudo, é que a ligação no cimento se desenvolve à temperatura ambiente.

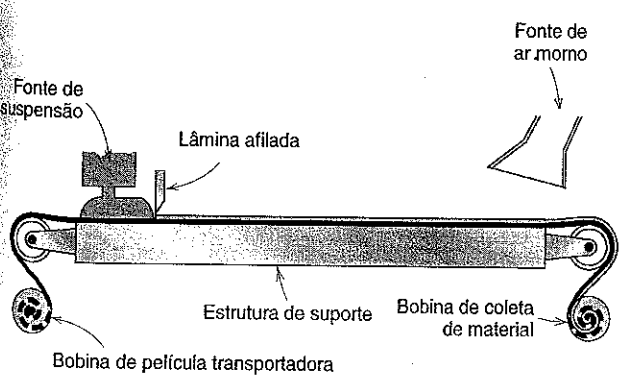


Fig. 14.15 Diagrama esquemático mostrando o processo de fundição em fita utilizando uma lâmina afilada. (De D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., NY, 1992. Reimpresso de *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, p. 472 por cortesia de Marcel Dekker, Inc.)

Deste grupo de materiais, o cimento portland é aquele que é consumido em maiores quantidades. Ele é produzido pela moagem e mistura íntima de argila e minerais que contêm cal nas proporções adequadas, e depois pelo aquecimento da mistura resultante até uma temperatura de aproximadamente 1400°C (2550°F) em um forno rotativo; esse processo, algumas vezes chamado de **calcinação**, produz alterações físicas e químicas nas matérias-primas. O produto "clínquer" que resulta é então moído na forma de um pó muito fino, ao qual adiciona-se uma pequena quantidade de gesso ($CaSO_4$-$2H_2O$) para retardar o processo de pega do cimento. Esse produto é o cimento portland. As propriedades do cimento portland, incluindo o tempo de pega e a resistência final, dependem em larga escala da sua composição.

Vários constituintes diferentes são encontrados no cimento portland, sendo os principais o silicato tricálcico ($3CaO$-SiO_2) e o silicato dicálcico ($2CaO$-SiO_2). A pega e o endurecimento desse material resultam de reações de hidratação relativamente complicadas, que ocorrem entre os vários constituintes do cimento e a água que é adicionada para tal fim. Por exemplo, uma reação de hidratação envolvendo o silicato dicálcico é a seguinte:

$$2CaO-SiO_2 + xH_2O = 2CaO-SiO_2-xH_2O \quad (14.1)$$

onde x representa um valor variável e depende da quantidade de água que está disponível. Esses produtos hidratados encontram-se na forma de géis complexos ou substâncias cristalinas que formam as ligações de cimentação. As reações de hidratação começam imediatamente após a adição da água ao cimento. Essas reações se manifestam primeiro na forma de uma pega (isto é, o enrijecimento da pasta que antes era plástica), que ocorre logo após a mistura, geralmente dentro de algumas horas. O endurecimento da massa prossegue como resultado de uma hidratação adicional, um processo relativamente lento que pode continuar por períodos longos, podendo durar vários anos. Deve-se enfatizar que o processo segundo o qual o cimento endurece não é um processo de secagem, e sim um processo de hidratação, onde a água participa efetivamente de uma reação química de colagem.

Diz-se que o cimento portland é um cimento hidráulico, pois sua dureza se desenvolve através de reações químicas com a água. Ele é usado principalmente em argamassa e em concreto, para aglutinar, na forma de uma massa coesa, agregados de partículas inertes (areia e/ou cascalho); esses são considerados materiais compósitos (ver Seção 17.2). Outros materiais de cimentação, tais como a cal, são não-hidráulicos; isto é, outros compostos que não a água (por exemplo, CO_2) estão envolvidos na reação de endurecimento.

14.18 Cerâmicas Avançadas

Embora as cerâmicas tradicionais discutidas anteriormente correspondam à maior parte da produção desses materiais, o desenvolvimento de novas e, como são conhecidas, "avançadas" cerâmicas teve início e continuará a estabelecer um nicho importante em nossas tecnologias de ponta. Em particular, as propriedades elétricas, magnéticas e óticas, bem como combinações de propriedades exclusivas dos materiais cerâmicos, têm sido ex-

ploradas em uma gama de novos produtos; alguns desses produtos serão discutidos nos Caps. 19, 21 e 22. Além disso, as cerâmicas avançadas são, ou têm o potencial para ser, utilizadas em motores a combustão interna e de turbina, em chapas de blindagem, em embalagens de componentes eletrônicos, como ferramentas de corte, e para conversão, armazenamento e geração de energia. Algumas dessas aplicações serão agora discutidas.

APLICAÇÕES EM MÁQUINAS TÉRMICAS

Os materiais cerâmicos avançados estão apenas começando a ser utilizados em motores a combustão interna em automóveis. As principais vantagens desses novos materiais sobre as ligas metálicas convencionais incluem: a habilidade destes materiais de suportar temperaturas de operação elevadas, dessa forma aumentando a eficiência do combustível; excelentes resistências ao desgaste e à corrosão; perdas por atrito mais baixas; a habilidade de operar sem um sistema de resfriamento; menores densidades, o que resulta em pesos mais baixos dos motores. Tais motores ainda se encontram em estágio de desenvolvimento; entretanto, blocos de motores cerâmicos, bem como válvulas, cilindros, revestimentos, pistões, mancais e outros componentes já foram demonstrados. Também têm sido conduzidas pesquisas com motores a turbina a gás para automóveis. Estes motores empregam rotores, estatores, regeneradores e cárteres de combustão feitos com materiais cerâmicos.

Com base nas suas características físicas e químicas desejáveis mencionadas, os materiais cerâmicos avançados irão, em algum lugar do futuro, certamente ser utilizados nos motores de aviões a jato. De importância particular são as densidades relativamente baixas desses materiais, o que irá resultar em palhetas de turbinas mais leves do que os seus análogos feitos a partir de superligas e também levará a outros componentes de peso leve. Os materiais atualmente em consideração para uso em máquinas térmicas cerâmicas incluem o nitreto de silício (Si_3N_4), o carbeto de silício (SiC) e a zircônia (ZrO_2).

A resistência ao desgaste e/ou as características de deterioração de algumas peças de máquinas térmicas metálicas atualmente em uso foram aprimoradas de maneira significativa pelo uso de revestimentos de superfície à base de materiais cerâmicos. Por exemplo, componentes dos motores de turbinas de aeronaves feitos em superligas estão sendo protegidos por um revestimento de blindagem térmica à base de zircônia. O desempenho bem-sucedido desses revestimentos depende do estabelecimento de uma forte ligação entre a cerâmica e o seu substrato metálico, ligação esta que deve ser mantida durante o ciclo térmico.

A principal desvantagem do uso de materiais cerâmicos em máquinas térmicas é a disposição desses materiais a falhas frágeis e a falhas catastróficas, devido às suas tenacidades à fratura relativamente baixas. Atualmente, estão sendo desenvolvidas técnicas para melhorar as características de tenacidade desses materiais; essas técnicas envolvem compósitos cerâmica-matriz, os quais serão discutidos na Seção 17.10.

Além disso, são necessárias técnicas aprimoradas para o processamento de materiais, de modo a produzir materiais que possuam microestruturas específicas e, portanto, características mecânicas e de resistência à corrosão que sejam uniformes e confiáveis a temperaturas elevadas. Várias questões-chave relacionadas ao processamento incluem as características iniciais dos materiais cerâmicos pulverizados (isto é, pureza, tamanho das partículas e distribuição granulométrica); a síntese e o processamento do pó; técnicas aprimoradas de aumento de densidade; e avaliação de propriedades (por exemplo, propriedades mecânicas, físicas e químicas). Além disso, é importante desenvolver uma metodologia segundo a qual possam ser feitas estimativas mais confiáveis sobre a vida útil desses materiais.

BLINDAGEM CERÂMICA

Algumas das novas cerâmicas avançadas estão sendo usadas em sistemas de blindagem para proteger pessoal e veículos militares contra projéteis balísticos. A consideração principal nessas aplicações é o peso do material de proteção exigido para bloquear o impacto dos projéteis. Em uma escala baseada no peso, alguns materiais cerâmicos são altamente eficientes como blindagem.

A maioria dos sistemas de blindagem cerâmicos consiste em uma ou mais chapas cerâmicas voltadas para o lado exterior, combinadas com uma chapa de fundo dúctil e mais mole. Ao impacto, as chapas do lado exterior precisam ser duras o suficiente para fraturar o projétil, o qual também causa uma fratura frágil na própria chapa. Os materiais cerâmicos utilizados em blindagens incluem a alumina (Al_2O_3), o carbeto de boro (B_4C), o carbeto de silício (SiC) e o diboreto de titânio (TiB_2).

A chapa de fundo que suporta a blindagem deve absorver, mediante sua deformação, a energia cinética remanescente do projétil e, além disso, impedir a continuação da penetração do projétil e dos fragmentos cerâmicos. O alumínio e laminados de fibras sintéticas embutidos em uma matriz plástica são usados com freqüência.

EMBALAGENS DE COMPONENTES ELETRÔNICOS

A indústria eletrônica busca continuamente novos materiais para atender às suas tecnologias, que, por sua vez, estão mudando constantemente. De interesse particular são as embalagens dos componentes eletrônicos de circuitos integrados (CI). No caso de alguns projetos de embalagens, os CIs são montados sobre um material de substrato que deve ser um isolante elétrico, deve possuir as características dielétricas apropriadas (isto é, baixa constante dielétrica) e também deve dissipar o calor gerado pelas correntes elétricas que passam através dos componentes eletrônicos (isto é, devem ser condutores térmicos). Na medida em que os componentes eletrônicos de CI se tornam densamente compactos, essa dissipação de calor se torna uma consideração cada vez mais crítica.

O óxido de alumínio tem sido o material substrato de suporte padrão; sua principal limitação, no entanto, é a condutividade térmica relativamente baixa. Como regra geral, os materiais que são maus condutores elétricos também são maus condutores térmicos, e vice-versa. As exceções (isto é, isolantes elétricos e condutores térmicos) são os materiais cerâmicos de elevada pureza que possuem estruturas cristalinas simples; esses materiais incluem o nitreto de boro (BN), o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de alumínio (AlN). Atualmente, a alternativa de substrato mais promissora é o AlN, que possui uma condutividade térmica 10 vezes superior à apresentada pela alumina. Além disso, a expansão térmica do AlN é muito próxima daquela dos *chips* de silício dos CIs para os quais ela serve de substrato.

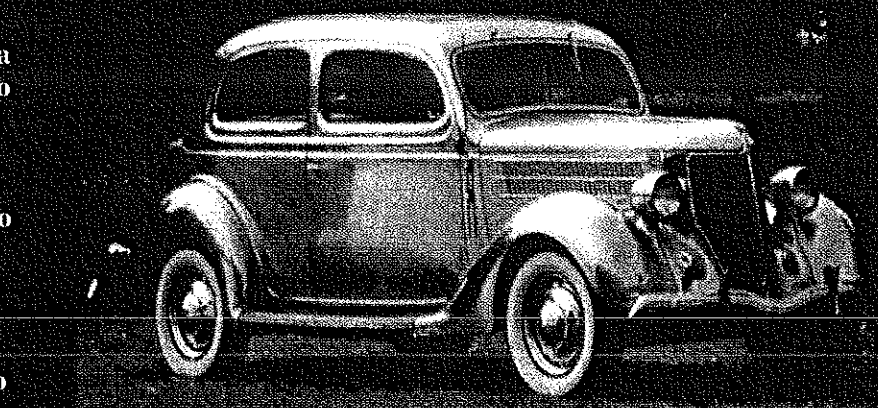
O Cap. 23 contém um estudo de caso detalhado relativo aos materiais utilizados nas embalagens de componentes eletrônicos.

RESUMO

Este capítulo discutiu vários tipos de materiais cerâmicos e, para cada um deles, os principais métodos de fabricação.

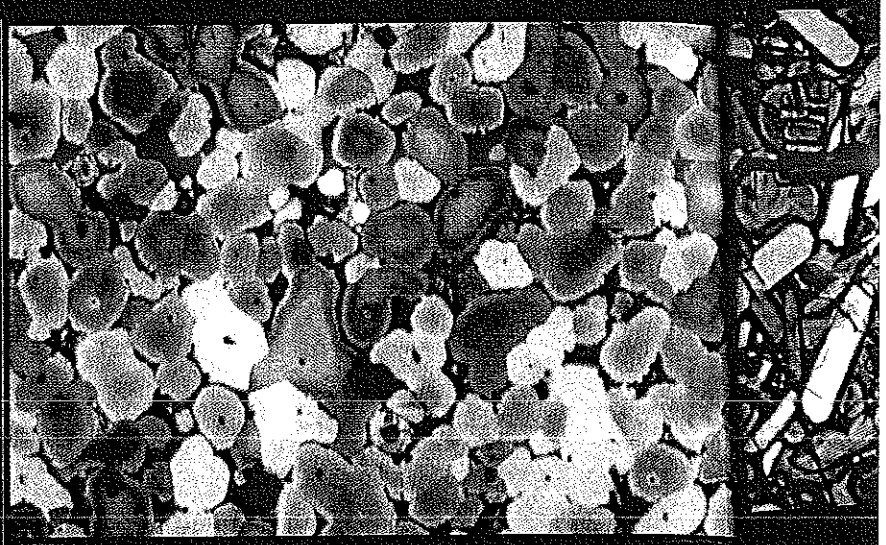
Uma vez que os vidros são conformados a temperaturas elevadas, o comportamento temperatura-viscosidade é uma consi-

A. Um Ford Sedan Deluxe 1936, com carcaça feita totalmente em aço inoxidável sem pintura. Seis desses automóveis foram fabricados de modo a proporcionar um teste definitivo quanto à durabilidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Cada automóvel, usado diariamente, percorreu centenas de milhares de quilômetros. Enquanto o acabamento de superfície do aço inoxidável é essencialmente o mesmo que na ocasião em que o automóvel deixou a linha de produção do fabricante, outros componentes que não eram feitos em aço inoxidável, tais como motor, amortecedores, freios, molas, embreagem, transmissão e engrenagens, tiveram que ser substituídos; por exemplo, um dos carros passou por três motores. (Esta fotografia é uma cortesia de Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, PA.)



B. Esse carro conceitual Axcess Australia é um automóvel tecnologicamente avançado construído totalmente pela indústria de componentes automotivos australiana. Mais de 130 empresas estiveram envolvidas no projeto e na construção deste automóvel. Novas tecnologias que foram incorporadas incluem: 1. painéis da carcaça feitos em compósitos reforçados com fibras de carbono de 2 mm (0,1 pol.); 2. Uma estrutura oca em peça única com fibras de carbono que pesa somente 68 kg (150 lb_m); 3. Suspensão traseira com uma mola de folhas traseira em fibra de carbono de peso leve e que proporciona economia de espaço; e 4. Rodas feitas a partir de uma liga de magnésio que pesam 8,4 kg (18 lb_m) cada uma. (Esta fotografia é uma cortesia da Strategic Industry Research Foundation, Melbourne, Australia. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

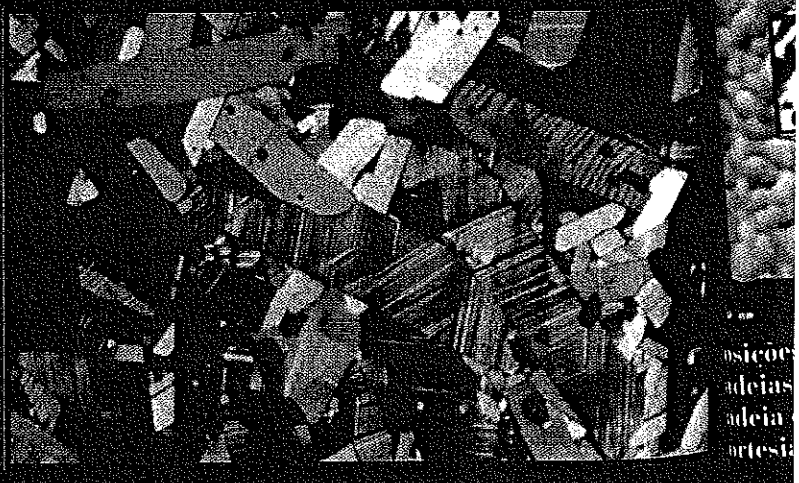
C. Uma faca que possui uma lâmina de aço damasquino. Os aços que possuem padrões decorativos como o que é mostrado nesta fotografia são feitos empregando-se uma técnica de metalurgia do pó. Os pós de dois ou mais tipos de aço diferentes são misturados para formar um padrão básico. Essa mistura de pós é então estampada isostaticamente a quente para formar uma peça completamente densa, a qual é, em seguida, trabalhada a quente para fazer a forma do produto acabado (por exemplo, a lâmina da faca). Etapas de amassamento durante essa operação de trabalho a quente produzem o padrão final, revelado após um ataque químico da superfície. (Esta fotografia é uma cortesia da Damasteel AB, Söderfors, Suécia.)



D. Fotomicrografia mostrando a microestrutura de uma liga de bronze no estado bruto de fusão que foi encontrada na Síria e que é datada do século XIX a.C. O procedimento de ataque químico revelou a "segregação dendrítica" ("*coring*" — variações de composição no interior dos grãos [Seção 9.6]) como variações na matiz da cor ao longo dos grãos. A orientação cristalográfica dos grãos também influencia a cor; os grãos com uma mesma cor possuem orientações semelhantes. Ampliação de 45×. (Cortesia de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

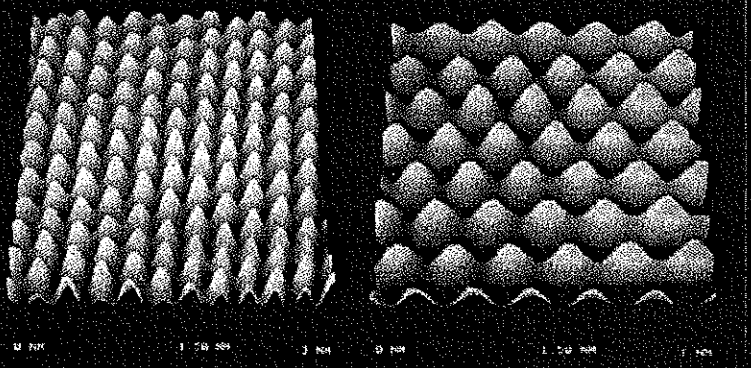
E. Fotomicrografia mostrando a microestrutura no estado bruto de fusão de um aço inoxidável AISI tipo 304 com boro (contendo aproximadamente 1,75%p B). A fase matriz colorida é a austenita, enquanto os filetes brancos são as fases de boreto de cromo. Esse material, na forma forjada, é usado para a moderação de nêutrons. Ampliação de 150×. (Cortesia de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

F. Fotomicrografia de uma liga com efeito memória de forma com 69%p Cu-26%p Zn-5% Al, que mostra agulhas de martensita no interio de uma matriz de austenita. Ampliação de 300× (Cortesia de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

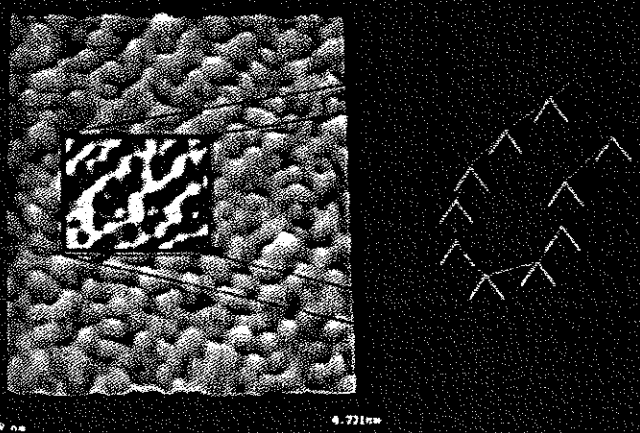


G. Fotomicrografia mostrando a microestrutura de um supercondutor cerâmico $YBa_2Cu_3O_7$ de alta temperatura. O material não é totalmente denso, como fica evidenciado pelos pequenos poros que aparecem em preto. Ampliação de 150×. (Cortesia de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

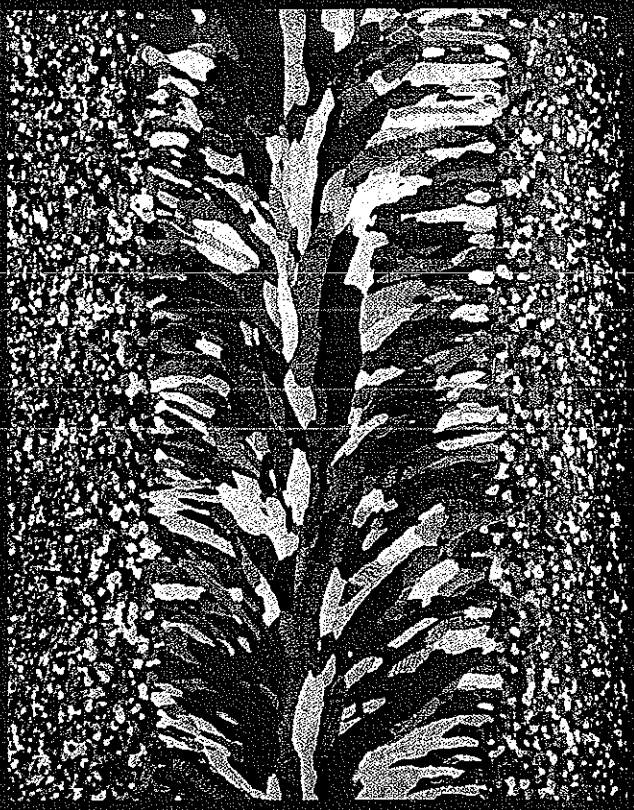
H. Micrografia ótica de transmissão (usando luz polarizada) de uma cerâmica de nitreto de silício (Si_3N_4). Os grãos em forma de bastão que se formaram durante o tratamento térmico por sinterização aumentam a tenacidade à fratura do material. Ampliação de aproximadamente 750×. (Cortesia de M. F. Hoffmann e U. Täffner. Reimpresso com permissão da Materials Research Society.)



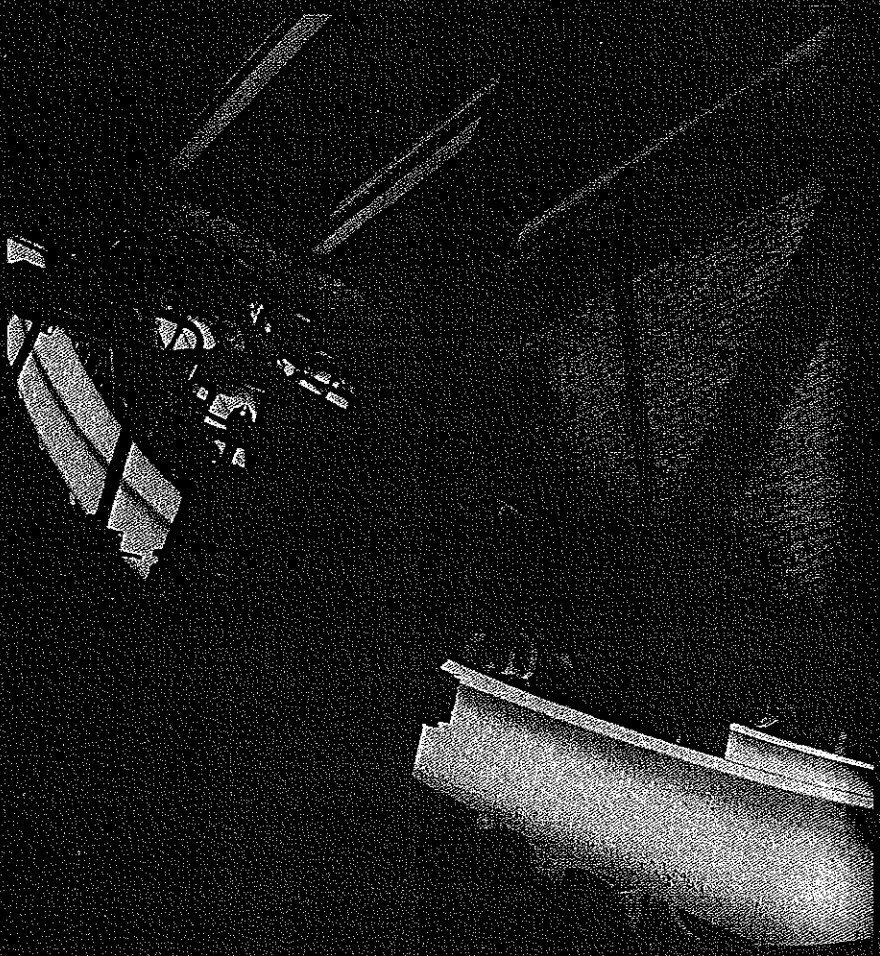
I. Imagens produzidas por um microscópio de tunelamento de varredura (*STM — scanning tunneling microscope*) em que é obtida a resolução dos átomos. A fotografia à esquerda mostra um plano de superfície (111) para o ouro. Na fotografia à direita está mostrado esse mesmo plano de superfície sobre o qual uma monocamada de um terço de átomos de cobre foi depositada eletroquimicamente. Escalas dimensionais (na faixa do nanômetro) também estão incluídas. (Esta imagem é uma cortesia do Dr. Michael Green. TopoMetrix Corporation.)



J. (Esquerda) Imagem de um polietileno altamente ordenado que foi produzida por um microscópio de ponta de prova de varredura; a resolução produzida encontra-se em nível atômico, como está indicado pela escala dimensional (na faixa do nanômetro) na parte inferior. A região retangular com inversão de cor sobre a imagem da sonda mostra uma dobra da cadeia em "grampo de cabelo" para o polietileno. (Direita) Esse detalhe da região retangular (ampliada) mostra o traço da cadeia de carbono (em verde) para essa dobra da cadeia, e, além disso, as posições dos átomos de hidrogênio ligados lateralmente (nas extremidades dos "V" invertidos em amarelo). As cadeias de carbono e seus átomos de hidrogênio associados ligados lateralmente adjacentes a essa dobra da cadeia estão indicados, respectivamente, pelas linhas azuis e os "V" invertidos em azul. (Esta imagem é uma cortesia do Michigan Molecular Institute.)



K. Fotomicrografia de uma chapa com 80%p Nb-10%p Hf-10%p W soldada com feixe de elétrons. (Essa técnica de solda utiliza um feixe de elétrons para aquecer as superfícies dos metais que devem ser unidas.) A coloração do grão na fotomicrografia foi produzida através de coloração térmica. Ampliação de 15×. (Cortesia de Paul E. Danielson, Teledyne Wah Chang Albany.)



L. Fundição contínua de um bloco em aço inoxidável na Sandvik Steel, Suécia. (Esta fotografia é uma cortesia de Philip Belejchak, Tubular Products Division, Sandvik Steel, Scranton, PA. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

deração de importância. Os pontos de fusão, operação, amolecimento, recozimento e deformação representam temperaturas que correspondem a valores específicos de viscosidade. O conhecimento desses pontos é importante na fabricação e no processamento de um vidro com uma dada composição. Quatro das técnicas mais usuais para a conformação de um vidro, quais sejam, prensagem, sopragem (ou insuflação), estiramento e conformação da fibra, foram discutidas de maneira sucinta. Após a fabricação, os vidros podem ser recozidos e/ou temperados, com o objetivo de melhorar as suas características mecânicas. Os vitrocerâmicos são fabricados inicialmente como um vidro, e em seguida cristalizados ou devitrificados.

A argila é o componente principal das louças brancas e dos produtos estruturais à base de argila. Podem ser adicionados outros ingredientes, tais como o feldspato e o quartzo, os quais influenciam as alterações que ocorrem durante uma operação de cozimento. Duas técnicas de fabricação utilizadas com freqüência são a conformação hidroplástica e a fundição por suspensão. Após a conformação, um corpo deve ser primeiro secado, e então cozido a uma temperatura elevada para reduzir a sua porosidade e aumentar sua resistência. Uma contração de volume que seja excessiva ou muito rápida pode resultar em trincamento e/ou empenamento, tornando a peça inutilizável. O aumento de densidade durante o processo de cozimento é obtido através de vitrificação, que é o processo de formação de uma fase vítrea de colagem do material.

Os materiais que são empregados a temperaturas elevadas e com freqüência em ambientes reativos são as cerâmicas refratárias; ocasionalmente, a habilidade desses materiais em atuar como isolantes térmicos também é utilizada. Com base na composição e na aplicação, as quatro divisões principais das cerâmicas refratárias são a argila refratária, sílica, básica e especial.

As cerâmicas abrasivas, sendo duras e tenazes, são utilizadas para cortar, esmerilhar e polir outros materiais mais moles. O diamante, o carbeto de silício, o carbeto de tungstênio, o coríndon e a areia de sílica são os exemplos mais comuns. Os abrasivos podem ser empregados na forma de grãos soltos, colados a uma roda abrasiva, ou revestidos sobre um papel ou tecido.

Algumas peças cerâmicas são conformadas por compactação do pó; são possíveis técnicas de prensagem uniaxial, isostática e a quente. Além disso, com freqüência camadas finas de substratos cerâmicos são fabricadas através de um processo de fundição em fita.

Quando misturados com água, os cimentos inorgânicos formam uma pasta capaz de assumir qualquer forma desejada. A subseqüente pega ou endurecimento do cimento é resultado de reações químicas que envolvem as partículas de cimento e que ocorrem à temperatura ambiente. No caso de cimentos hidráulicos, dentre os quais o cimento portland é o mais comum, a reação química é uma reação de hidratação.

Muitas das nossas tecnologias modernas empregam e continuarão a empregar materiais cerâmicos avançados devido às suas exclusivas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e óticas, bem como devido às suas combinações de propriedades. As técnicas de caracterização, processamento e confiabilidade dos materiais cerâmicos avançados precisam ser desenvolvidas para tornar esses materiais mais viáves em termos de custo.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Abrasivo (cerâmicas)
Calcinação
Cimento
Choque térmico
Conformação hidroplástica
Corpo cerâmico cru
Cozimento
Devitrificação
Fundição por suspensão
Louças brancas
Ponto de amolecimento (vidro)
Ponto de deformação (vidro)
Ponto de fusão (vidro)
Ponto de operação (vidro)
Ponto de recozimento (vidro)
Produto estrutural à base de argila
Refratário (cerâmicas)
Sinterização
Têmpera térmica
Temperatura de transição vítrea
Vitrificação
Vitrocerâmica

REFERÊNCIAS

Coes, L., Jr., *Abrasives*, Springer-Verlag, New York, 1971.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 1, 10, 11, and 16.

Lea, F. M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, Chemical Publishing Company, New York, 1971.

Norton, F. H., *Refractories*, 4th edition. Reprinted by TechBooks, Marietta, OH, 1985.

Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1995.

Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1992.

Tooley, F. V. (Editor), *Handbook of Glass Manufacture*, Ashlee Publishing Company, Inc., New York, 1985. In two volumes.

Van Vlack, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Chapters 8, 13, and 14.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

14.1 Cite duas características desejáveis para os vidros.

14.2 Soda e cal são adicionadas a uma batelada de vidro na forma de soda barrilha (Na_2CO_3) e calcário ($CaCO_3$). Durante o aquecimento, esses dois ingredientes se decompõem para liberar dióxido de carbono (CO_2), tendo como produtos resultantes a soda e a cal. Calcule os pesos de soda barrilha e de calcário que devem ser adicionados a 100 lb_m de quartzo (SiO_2) para produzir um vidro com composição de 75%p SiO_2, 15%p Na_2O e 10%p CaO.

14.3 Qual é a distinção entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão?

14.4 Com base nas características mecânicas associadas aos comportamentos mostrados na Fig. 14.3, explique por que um vidro pode ser estirado na forma de fibras enquanto um óxido de alumínio cristalino não pode.

14.5 Compare as temperaturas nas quais os vidros dos tipos cal de soda, borossilicato, 96% sílica, e sílica fundida podem ser recozidos.

14.6 Compare os pontos de amolecimento para os vidros dos tipos 96% sílica, borossilicato e cal de soda.

14.7 A viscosidade η de um vidro varia em função da temperatura de acordo com a seguinte relação

$$\eta = A \exp\left(\frac{Q_{vis}}{RT}\right)$$

onde Q_{vis} representa a energia de ativação para o escoamento viscoso, A é uma constante independente da temperatura, e R e T são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura absoluta. Um gráfico de ln η em função de $1/T$ deve ser quase linear, possuindo uma inclinação (coeficiente angular) de Q_{vis}/R. Usando os dados apresentados na Fig. 14.4, **(a)** construa um gráfico desse tipo para o vidro borossilicato e **(b)** determine a energia de ativação entre as temperaturas de 500 e 900°C.

14.8 Para muitos materiais viscosos, a viscosidade η pode ser definida em termos da expressão

$$\eta = \frac{\sigma}{d\epsilon/dt}$$

onde σ e $d\epsilon/dt$ representam, respectivamente, a tensão de tração e a taxa de deformação. Uma amostra cilíndrica de um vidro de cal de soda com diâmetro de 5 mm (0,2 pol.) e comprimento de 100 mm (4 pol.) é submetida a uma força de tração de 1 N (0,224 lb_f) ao longo do seu eixo. Se a sua deformação deve ser inferior a 1 mm (0,04 pol.) ao longo de um período de uma semana, utilizando a Fig. 14.4, determine a temperatura máxima à qual a amostra pode ser aquecida.

14.9 **(a)** Explique por que são introduzidas tensões térmicas residuais em uma peça de vidro quando esta é resfriada.
(b) São introduzidas tensões térmicas em um processo de aquecimento? Dizer por que sim ou por que não.
(c) Como a espessura de uma peça de vidro afeta a magnitude das tensões térmicas? Por quê?

14.10 Os vidros de borossilicato e a sílica fundida são resistentes a choques térmicos. Por que isto?

14.11 Em suas próprias palavras, descreva sucintamente o que acontece quando uma peça de vidro é termicamente temperada.

14.12 As peças de vidro também podem ter a sua resistência aumentada mediante um processo químico de têmpera. Com esse procedimento, a superfície do vidro é colocada em um estado de compressão pela troca de alguns dos cátions próximos à superfície por outros cátions que possuam diâmetro maior. Sugira um tipo de cátion que possa substituir íons Na^+ e que vá induzir uma têmpera química em um vidro de cal de soda.

14.13 **(a)** O que é devitrificação?
(b) Cite duas propriedades que podem ser melhoradas através de um processo de devitrificação e duas que podem ser prejudicadas.

14.14 Explique sucintamente por que os materiais vitrocerâmicos em geral não são transparentes. Talvez seja interessante consultar o Cap. 22.

14.15 Cite duas características desejáveis dos minerais argilosos relativas aos processos de fabricação.

14.16 De um ponto de vista molecular, explique sucintamente o mecanismo segundo o qual os minerais argilosos se tornam hidroplásticos quando se adiciona água ao meio.

14.17 Peças cerâmicas grossas são mais suscetíveis a trinca quando submetidas a um processo de secagem do que as peças mais finas. Por que isto acontece?

14.18 Explique por que uma argila, uma vez cozida a uma temperatura elevada, perde a sua hidroplasticidade.

14.19 **(a)** Quais são os três componentes principais de uma cerâmica do tipo louça branca, tal como a porcelana?
(b) Qual o papel que cada um desses componentes desempenha nos procedimentos de conformação e cozimento?

14.20 **(a)** Por que é tão importante controlar a taxa de secagem de um corpo cerâmico que tenha sido conformado hidroplasticamente ou através de uma fundição por suspensão?
(b) Cite três fatores que influenciam a taxa de secagem, e explique como cada um deles afeta essa taxa.

14.21 Cite uma razão pela qual a contração de volume durante a secagem é maior para os produtos hidroplásticos ou de uma fundição por suspensão que possuem partículas de argila menores.

14.22 **(a)** Cite três fatores que influenciam o grau segundo o qual a vitrificação ocorre em peças cerâmicas à base de argila.
(b) Explique como a densidade, a distorção do cozimento, a resistência, a resistência à corrosão e a condutividade térmica são afetadas pelo grau de vitrificação.

14.23 Para os materiais cerâmicos refratários, cite três de suas características que são melhoradas e duas de suas características que são afetadas de maneira negativa pelo aumento da porosidade.

14.24 Determine a temperatura máxima segundo a qual os dois materiais refratários seguintes, à base de magnésia-alumina, podem ser aquecidos antes do surgimento de uma fase líquida.

(a) Um material à base de alumina colado por espinélio, com composição de 95%p Al_2O_3-5%p MgO.
(b) Um espinélio de magnésia-alumina com composição de 65%p Al_2O_3-35%p MgO. Consulte a Fig. 13.24.

14.25 Considerando o diagrama de fases para o sistema SiO_2-Al_2O_3 apresentado na Fig. 13.26 para cada par da seguinte lista de composições, qual composição você julga possuir as características refratárias mais desejáveis? Justifique as suas opções.

(a) 20%p Al_2O_3-80%p SiO_2 e 25%p Al_2O_3-75%p SiO_2.
(b) 70%p Al_2O_3-30%p SiO_2 e 80%p Al_2O_3-20%p SiO_2.

14.26 Calcule as frações mássicas de líquido nos seguintes materiais refratários a 1600°C (2910°F):

(a) 6%p Al_2O_3-94%p SiO_2.
(b) 10%p Al_2O_3-90%p SiO_2.
(c) 30%p Al_2O_3-70%p SiO_2.
(d) 80%p Al_2O_3-20%p SiO_2.

14.27 **(a)** Para o sistema SiO_2-Al_2O_3, qual a temperatura máxima possível sem que ocorra a formação de uma fase lí-

quida? Em qual composição, ou ao longo de qual faixa de composições, essa temperatura máxima será atingida? **(b)** Para o sistema MgO-Al_2O_3, qual a temperatura máxima possível sem que ocorra a formação de uma fase líquida? Em qual composição, ou ao longo de qual faixa de composições, essa temperatura máxima será atingida?

14.28 Alguns materiais cerâmicos são fabricados mediante um processo de prensagem isostática a quente. Cite algumas das limitações e dificuldades que estão associadas a essa técnica.

14.29 Compare a maneira segundo a qual o agregado de partículas fica colado entre si em misturas à base de argila durante um processo de cozimento e em cimentos durante a pega.

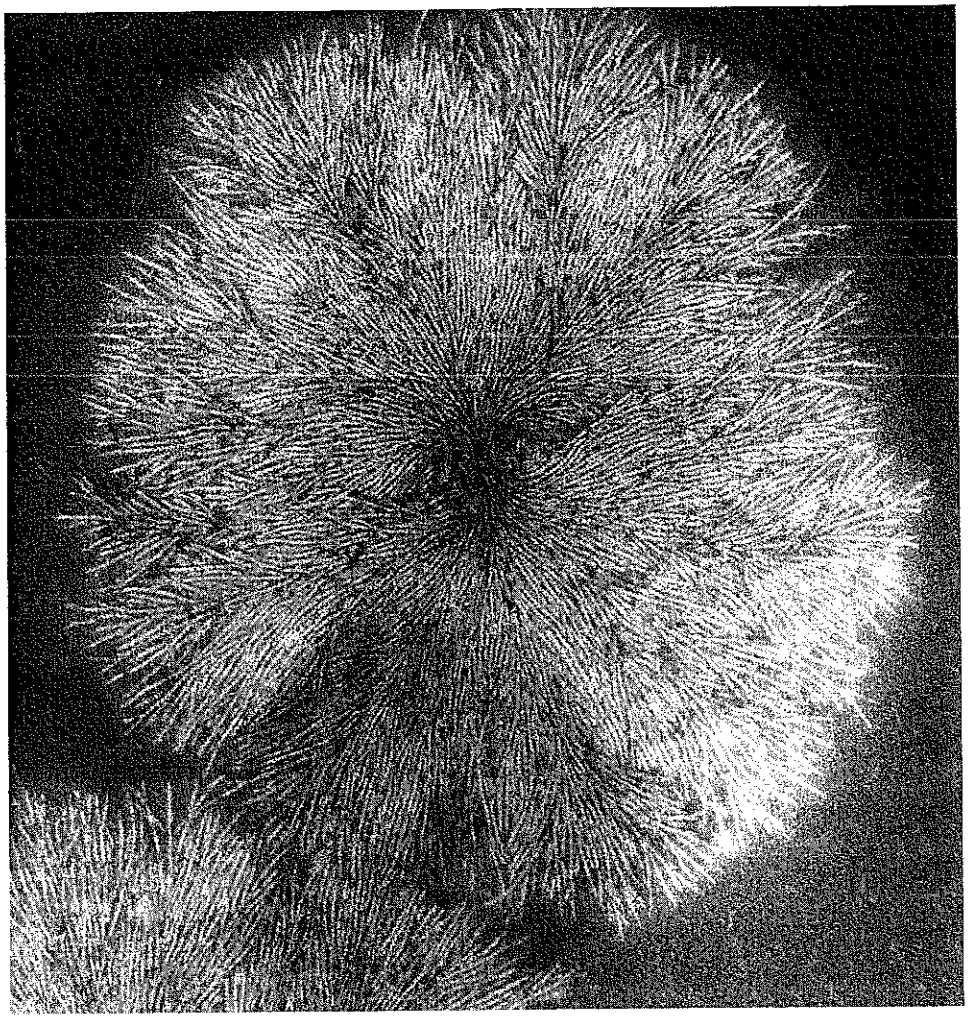
14.30 Explique por que é importante moer o cimento na forma de partículas finas.

Problema de Projeto

14.P1 Alguns de nossos utensílios de cozinha modernos são feitos a partir de materiais cerâmicos.

(a) Liste pelo menos três características importantes exigidas de um material para que ele seja usado em tal aplicação.
(b) Faça uma comparação entre três materiais cerâmicos em relação às suas propriedades relativas e, além disso, em relação aos seus custos.
(c) Com base nessa comparação, selecione aquele material que é mais adequado para ser utilizado como utensílio de cozinha.

Capítulo 15 / Estruturas Poliméricas



*M*icrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura de esferulite em uma amostra de borracha natural. Cristalitos lamelares com cadeia dobrada com aproximadamente 10 nm de espessura se estendem em direções radiais a partir do centro; eles aparecem na forma de linhas brancas nesta micrografia. Ampliação de 30.000×. (Fotografia fornecida por P. J. Phillips. Publicada inicialmente em R. Bartnikas e R. M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics*, Vol. IIA, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpresso sob permissão.)

Por que Estudar as *Estruturas Poliméricas*?

Um número relativamente grande de características químicas e estruturais afeta as propriedades e os comportamentos dos materiais poliméricos. Algumas dessas influências são:

1. Grau de cristalinidade dos polímeros semicristalinos — em relação à sua densidade, rigidez, resistência e dutilidade (Seções 15.10 e 16.4).
2. Grau de ligações cruzadas — em relação à rigidez dos materiais com características de borracha (Seção 16.8).
3. Química dos polímeros — em relação às temperaturas de fusão e de transição vítrea (Seção 16.5).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever uma molécula de polímero típica em termos da estrutura da sua cadeia e, além disso, dizer como a molécula pode ser gerada pela repetição de unidades mero.
2. Desenhar as estruturas do mero para o polietileno, o cloreto de polivinila, o politetrafluoroetileno, o polipropileno e o poliestireno.
3. Para um polímero específico, calcular os pesos moleculares médios pelo número de moléculas e pelo peso, bem como os graus de polimerização médios pelo número de moléculas e pelo peso.
4. Citar e descrever sucintamente:
   (a) os quatro tipos gerais de estruturas moleculares encontradas nos polímeros;
   (b) os três tipos de estereoisômeros;
   (c) as duas espécies de isômeros geométricos;
   (d) os quatro tipos de copolímeros.
5. Descrever sucintamente o estado cristalino em materiais poliméricos.
6. Descrever/esboçar na forma de diagramas, de maneira sucinta, a estrutura esferulítica para um polímero semicristalino.

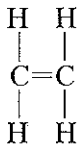
15.1 Introdução

Os polímeros que ocorrem naturalmente, aqueles que são derivados de plantas e animais, têm sido usados por muitos séculos; esses materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais, como as proteínas, as enzimas, os amidos e a celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos, nas plantas e nos animais. Ferramentas modernas de pesquisa científica tornaram possível a determinação das estruturas moleculares deste grupo de materiais, bem como o desenvolvimento de numerosos polímeros, os quais são sintetizados a partir de moléculas orgânicas pequenas. Muitos dos plásticos, borrachas e materiais fibrosos que nos são úteis nos dias de hoje consistem em polímeros sintéticos. De fato, desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos. Os materiais sintéticos podem ser produzidos de maneira barata, e as suas propriedades podem ser administradas num nível em que muitas delas são superiores às suas contrapartes naturais. Em algumas aplicações, peças metálicas e de madeira foram substituídas por plásticos, que possuem propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a custos mais baixos.

Como ocorre com os metais e com os materiais cerâmicos, as propriedades dos polímeros estão relacionadas de maneira complexa aos elementos estruturais do material. Este capítulo explora as estruturas molecular e cristalina dos polímeros; o Cap. 16 discute as relações entre a estrutura e algumas das propriedades físicas e químicas desses materiais, juntamente com aplicações típicas e métodos de conformação.

15.2 Moléculas de Hidrocarbonetos

Uma vez que a maioria dos polímeros possui origem orgânica, iremos agora revisar de maneira sucinta alguns dos principais conceitos básicos relacionados à estrutura das suas moléculas. Em primeiro lugar, muitos materiais orgânicos são *hidrocarbonetos*; isto é, são compostos por hidrogênio e por carbono. Ademais, as ligações intramoleculares são covalentes. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons que podem participar em ligações covalentes, enquanto cada átomo de hidrogênio possui apenas um elétron de ligação. Uma ligação covalente única ou simples existe quando cada um dos dois átomos de ligação contribui com um elétron, como está representado esquematicamente na Fig. 2.10 para uma molécula de metano (CH_4). As ligações duplas e triplas entre dois átomos de carbono envolvem o compartilhamento de dois e três pares de elétrons, respectivamente. Por exemplo, no etileno, que tem a fórmula química C_2H_4, os dois átomos de carbono estão ligados entre si por meio de uma ligação dupla, e cada átomo ainda está ligado por meio de uma ligação simples a dois átomos de hidrogênio, como pode ser representado pela seguinte fórmula estrutural



onde — e = representam, respectivamente, as ligações covalentes simples e dupla. Um exemplo de uma ligação tripla pode ser encontrado no acetileno, C_2H_2:

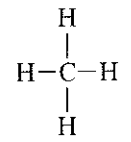
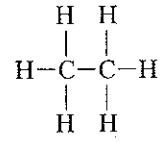
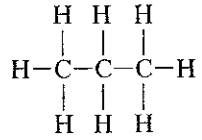
$$H-C\equiv C-H$$

As moléculas com ligações covalentes duplas e triplas são chamadas de **insaturadas**; isto é, cada átomo de carbono não está ligado ao número máximo de outros átomos que é possível (ou seja, quatro). No caso de uma molécula insaturada, uma ligação dupla pode ser considerada como sendo composta por duas ligações simples. Uma transferência na posição ao redor do átomo de carbono de uma dessas ligações simples permite a adição de um outro átomo ou grupo de átomos para a molécula original. Obviamente, em um hidrocarboneto **saturado**, todas as ligações são simples (e saturadas), e nenhum átomo adicional pode ser unido sem a remoção de um outro que já esteja ligado.

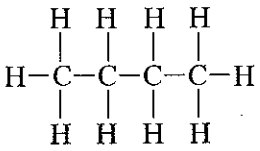
Alguns dos hidrocarbonetos simples pertencem à família das parafinas; as moléculas parafínicas, com o aspecto de cadeias, incluem o metano (CH_4), o etano (C_2H_6), o propano (C_3H_8) e o butano (C_4H_{10}). As composições e estruturas moleculares para as moléculas parafínicas estão na Tabela 15.1. As ligações covalentes em cada molécula são fortes, porém entre as moléculas distintas existem apenas as fracas ligações de hidrogênio e de van der Waals, de forma tal que esses hidrocarbonetos têm pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos. Entretanto, as temperaturas de ebulição aumentam em função de um aumento do peso molecular (Tabela 15.1).

Compostos hidrocarbonetos com uma mesma composição podem possuir arranjos atômicos diferentes, um fenômeno conhe-

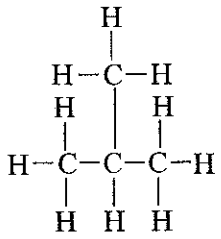
Tabela 15.1 Composições e Estruturas Moleculares para Alguns dos Compostos Parafínicos: C_nH_{2n+2}

Nome	*Composição*	*Estrutura*	*Ponto de Ebulição (°C)*
Metano	CH_4		−164
Etano	C_2H_6		−88,6
Propano	C_3H_8		−42,1
Butano	C_4H_{10}	·	−0,5
Pentano	C_5H_{12}	·	36,1
Hexano	C_6H_{14}	·	69,0

cido por **isomerismo**. Por exemplo, existem dois isômeros para o butano; o butano normal tem a estrutura



enquanto a molécula de isobutano é representada da seguinte maneira:

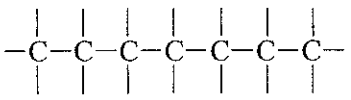


Algumas das propriedades físicas dos hidrocarbonetos irão depender de seu estado isomérico; por exemplo, as temperaturas de ebulição para o butano normal e para o isobutano são de −0,5 e −12,3°C (31,1 e 9,9°F), respectivamente.

Existe uma variedade de outros grupos orgânicos, muitos dos quais estão envolvidos em estruturas poliméricas. Alguns destes grupos mais comuns estão apresentados na Tabela 15.2, onde os símbolos R e R′ representam radicais orgânicos, ou seja, grupos de átomos que permanecem como uma unidade única e que mantêm sua identidade durante as reações químicas. São exemplos de radicais hidrocarbonetos que se ligam através das ligações simples os grupos CH_3, C_2H_5 e C_6H_5 (metila, etila e fenila, respectivamente).

15.3 Moléculas dos Polímeros

As moléculas dos polímeros são gigantescas em comparação com as moléculas de hidrocarbonetos até aqui mencionadas; em virtude do seu tamanho, elas são chamadas freqüentemente de **macromoléculas**. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si através de ligações interatômicas covalentes. No caso da maioria dos polímeros, essas moléculas se encontram na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo esqueleto principal consiste em uma série de átomos de carbono; muitas vezes, cada átomo de carbono se liga através de ligações simples a dois átomos de carbono adjacentes, em ambos os seus lados, o que pode ser representado esquematicamente em duas dimensões, conforme abaixo:



Cada um dos dois elétrons de valência adicionais presentes em cada átomo de carbono pode estar envolvido em ligações laterais com átomos ou radicais que estejam posicionados adjacentes à cadeia. Obviamente, ligações duplas tanto na cadeia como laterais também são possíveis.

Essas longas moléculas são compostas por entidades estruturais conhecidas por unidades **mero**, as quais se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. O termo "mero" tem sua origem na palavra grega *meros*, que significa parte; um único mero é chamado de **monômero**; o termo **polímero** foi criado para significar muitos meros. O "mero" representa a unidade que se repete na cadeia de um polímero, enquanto o termo "monômero" é usado para se referir a uma molécula que consiste em um único mero.

15.4 A Química das Moléculas dos Polímeros

Considere novamente o hidrocarboneto etileno (C_2H_4), que é um gás à temperatura e pressão ambientes, com a seguinte estrutura molecular:

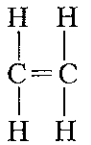
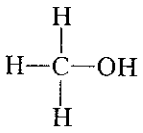
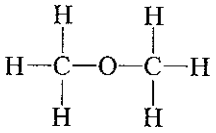
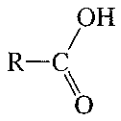
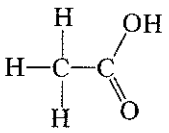
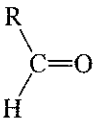
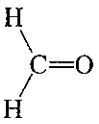
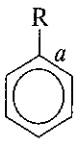
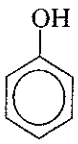
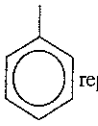
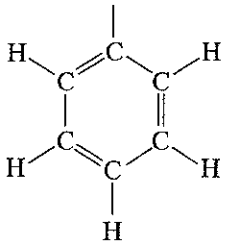
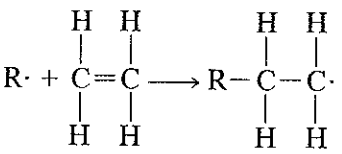


Tabela 15.2 Alguns Grupos Hidrocarbonetos Mais Comuns

Família	*Unidade Característica*	*Composto Representativo*	
Álcoois	R—OH		Álcool metílico
Éteres	R—O—R′		Éter dimetílico
Ácidos			Ácido acético
Aldeídos			Formaldeído
Hidrocarbonetos aromáticos			Fenol

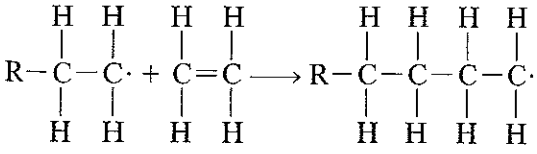
[a]A estrutura simplificada  representa um grupo fenila, 

Se o gás etileno for submetido cataliticamente às condições apropriadas de temperatura e pressão, ele irá se transformar em polietileno (PE), que por sua vez consiste em um material polimérico sólido. Esse processo tem seu início quando um mero ativo se forma pela reação entre um espécime iniciador ou catalisador (R·) e a unidade mero do etileno, conforme mostrado a seguir:



$$\text{R}\cdot + \text{CH}_2{=}\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_2\cdot \qquad (15.1)$$

A cadeia polimérica se forma então pela adição seqüencial de unidades monoméricas de polietileno a esse centro iniciador mero ativo. O sítio ativo, ou elétron não-emparelhado (representado por ·), é transferido para cada monômero da extremidade sucessivo à medida que este se liga à cadeia. Isso pode ser representado esquematicamente da seguinte maneira:

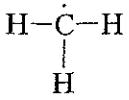


$$\text{R}{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2{=}\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_2\cdot \qquad (15.2)$$

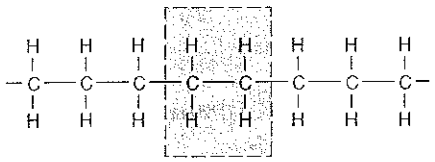
O resultado final, após a adição de muitas unidades monoméricas de etileno, é a molécula de polietileno; uma porção de uma molécula de polietileno está mostrada na Fig. 15.1*a*. Essa representação não está estritamente correta, no sentido em que o ângulo entre os átomos de carbono ligados através de ligações simples não é de 180° como está mostrado, mas encontra-se próximo de 109°. Um modelo tridimensional mais preciso seria aquele em que os átomos de carbono formassem um padrão em ziguezague (Fig. 15.1*b*), onde o comprimento da ligação C—C fosse da ordem de 0,154 nm. Nessa discussão, a representação das moléculas dos polímeros é freqüentemente simplificada pela utilização do modelo com cadeia linear.

Se todos os átomos de hidrogênio no polietileno forem substituídos por átomos de flúor, o polímero resultante é o *politetrafluoroetileno* (PTFE); as estruturas do seu mero e da sua cadeia estão mostradas na Fig. 15.2*a*. O politetrafluoroetileno (cujo nome comercial é Teflon) pertence à família dos polímeros conhecidos por fluorocarbonos.

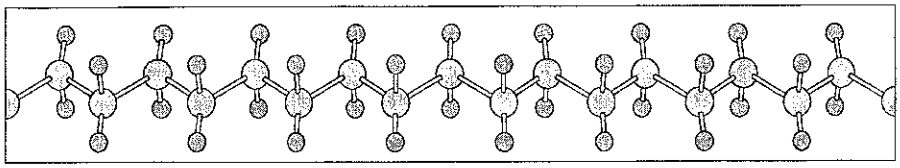
O *cloreto de polivinila* (PVC), um outro polímero comumente encontrado, possui uma estrutura que é uma pequena variação daquela apresentada pelo polietileno, onde o último em cada quatro átomos de hidrogênio é substituído por um átomo de Cl. Além disso, a substituição de cada átomo de Cl por um grupo metila, CH_3,

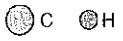


no PVC produz o *polipropileno* (PP). As estruturas das cadeias



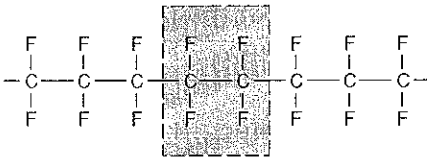
(a)



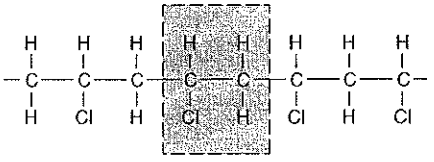


(b)

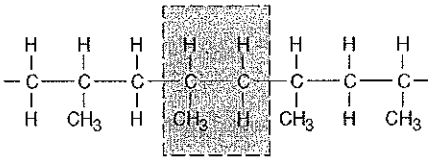
Fig. 15.1 Para o polietileno, (*a*) uma representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia e (*b*) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura principal em ziguezague.



(a)



(b)



(c)

Fig. 15.2 Estruturas do mero e da cadeia para (*a*) politetrafluoroetileno, (*b*) cloreto de polivinila e (*c*) polipropileno.

do cloreto de polivinila e do polipropileno também estão representadas na Fig. 15.2. A Tabela 15.3 lista as estruturas dos meros para alguns dos polímeros mais comuns. Como se pode observar, alguns deles, como por exemplo o náilon, o poliéster e o policarbonato, são relativamente complexos. As estruturas dos meros para um grande número de polímeros relativamente comuns são fornecidas no Apêndice D.

Quando todas as unidades repetidas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo, o polímero resultante é chamado **homopolímero**. Não existe qualquer restrição na síntese de polímeros que impeça a formação de compostos que não sejam homopolímeros; e, na realidade, as cadeias podem ser compostas por duas ou mais unidades mero diferentes, formando o que é conhecido por **copolímero** (ver Seção 15.9).

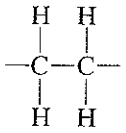
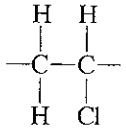
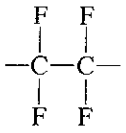
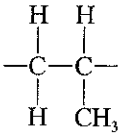
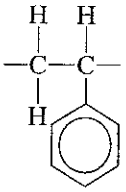
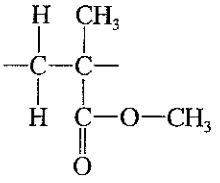
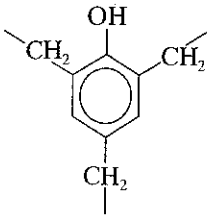
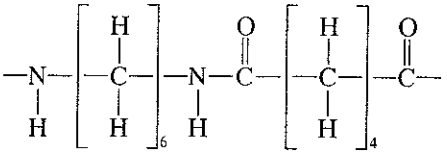
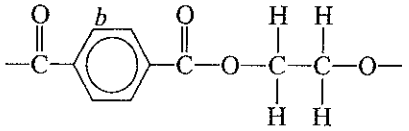
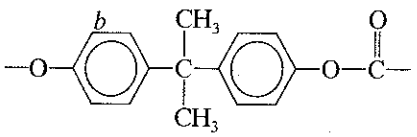
As unidades mero discutidas até o momento possuem duas ligações ativas que podem ser ligadas covalentemente a outras unidades mero, como está indicado acima para o etileno; esse tipo de mero é chamado de **bifuncional**; isto é, ele pode se ligar a duas outras unidades durante a formação da estrutura molecular bidimensional em forma de cadeia. Entretanto, outros meros, como o fenol-formaldeído (ver Tabela 15.3), são **trifuncionais**; eles possuem três ligações ativas, a partir das quais resulta uma estrutura tridimensional da rede molecular, como será discutido posteriormente neste capítulo.

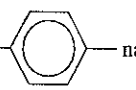
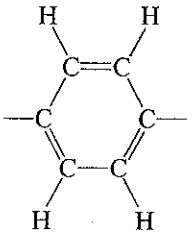
15.5 Peso Molecular

Pesos moleculares[1] extremamente elevados são encontrados nos polímeros com cadeias longas. Durante o processo de polimeri-

[1] Os termos "massa molecular", "massa molar" e "massa molecular relativa" são algumas vezes usados e são, na realidade, termos mais apropriados do que "peso molecular" no contexto da discussão atual — de fato, estamos lidando com massas e não com pesos. Entretanto, o termo peso molecular é encontrado com maior freqüência na literatura sobre polímeros, e por esse motivo ele será utilizado ao longo de todo este livro.

Tabela 15.3 Uma Lista das Estruturas dos Meros para 10 dos Materiais Poliméricos Mais Comuns

Polímero	*Estrutura Repetida (Mero)*
Polietileno (PE)	
Cloreto de polivinila (PVC)	
Politetrafluoroetileno (PTFE)	
Polipropileno (PP)	
Poliestireno (PS)	
Polimetil metacrilato (PMMA)	
Fenol-formaldeído (Baquelite)	
Poliexametileno adipamida (náilon 6,6)	
Polietileno tereftalato (PET, um poliéster)	
Policarbonato	

[b]O símbolo  na cadeia principal representa um anel aromático, conforme 

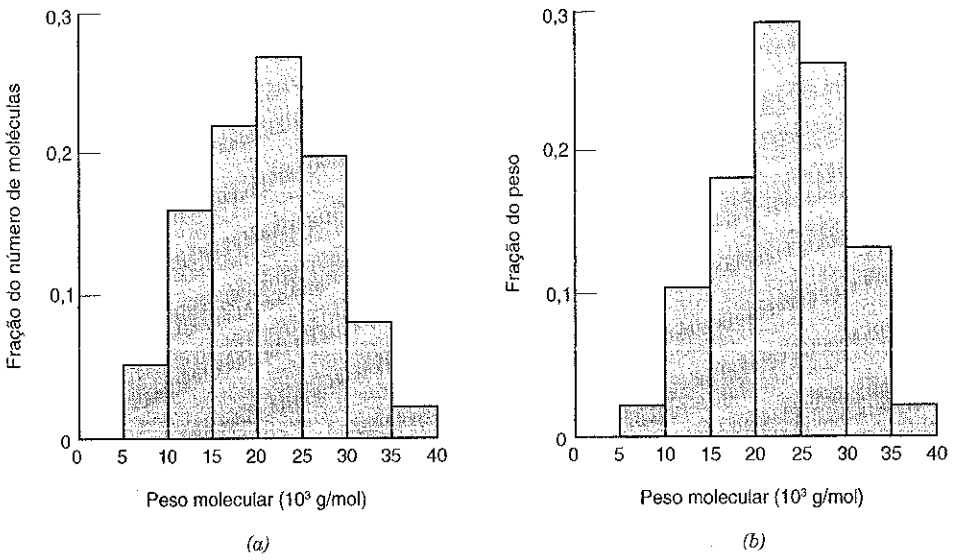


Fig. 15.3 Distribuições hipotéticas do tamanho das moléculas de um polímero com base nas frações do (*a*) número de moléculas e do (*b*) peso das moléculas.

zação, em que essas grandes macromoléculas são sintetizadas a partir de moléculas menores, as diferentes cadeias de polímeros não irão crescer até o mesmo comprimento; isso resulta em uma distribuição dos comprimentos das cadeias, ou dos pesos moleculares. Normalmente, especifica-se um peso molecular médio, que pode ser determinado pela medição de diversas propriedades físicas, tais como a viscosidade e a pressão osmótica.

Existem várias maneiras segundo as quais o peso molecular médio pode ser definido. O peso molecular médio pelo número de moléculas, $\overline{M}_n$, é obtido pela classificação das cadeias em uma série de faixas de tamanhos, seguida pela determinação da fração das cadeias que se encontram dentro de cada faixa de tamanhos (Fig. 15.3*a*). Esse peso molecular médio pelo número de moléculas é expresso como

$$\overline{M}_n = \Sigma x_i M_i \tag{15.3a}$$

onde M_i representa o peso molecular médio (no meio) da faixa de tamanhos i, e x_i representa a fração do número total das cadeias que se encontram dentro da faixa de tamanhos correspondente.

Um peso molecular médio pelo peso, $\overline{M}_p$, se baseia na fração em peso das moléculas que se encontram dentro das várias faixas de tamanho (Fig. 15.3*b*). Ele é calculado de acordo com a relação

$$\overline{M}_p = \Sigma w_i M_i \tag{15.3b}$$

onde, novamente, M_i representa o peso molecular médio (no meio) dentro de uma faixa de tamanhos, enquanto w_i representa a fração em peso das moléculas dentro do mesmo intervalo de tamanhos. Os cálculos tanto para o peso molecular médio pelo número de moléculas como para o peso molecular médio pelo peso estão executados no Problema-Exemplo 15.1. Uma distribuição típica de pesos moleculares, juntamente com esses pesos moleculares médios, está mostrada na Fig. 15.4.

Uma forma alternativa para expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é através do seu **grau de polimerização**, n, que representa o número médio de unidades mero em uma cadeia. São possíveis graus de polimerização médios pelo número de moléculas (n_n) e pelo peso (n_p), conforme a seguir:

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} \tag{15.4a}$$

$$n_p = \frac{\overline{M}_p}{\overline{m}} \tag{15.4b}$$

onde $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_p$ são, respectivamente, os pesos moleculares médios pelo número de moléculas e pelo peso, conforme definidos antes, enquanto $\overline{m}$ representa o peso molecular do mero. Para um copolímero (que possui duas ou mais unidades mero diferentes), o valor de $\overline{m}$ é determinado a partir da expressão

$$\overline{m} = \Sigma f_j m_j \tag{15.5}$$

Nessa expressão, f_j e m_j são, respectivamente, a fração da cadeia e o peso molecular do mero j.

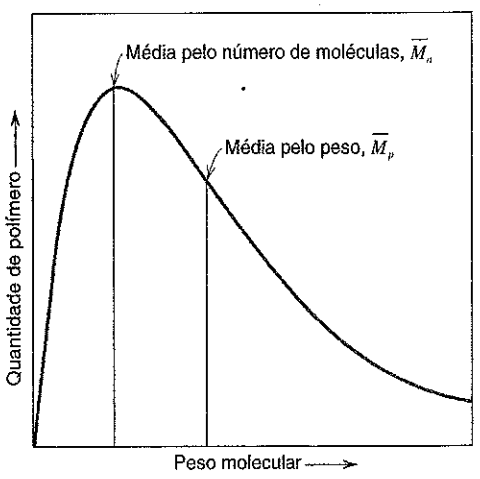


Fig. 15.4 Distribuição de pesos moleculares para um polímero típico.

PROBLEMA-EXEMPLO 15.1

Considere que as distribuições de pesos moleculares mostradas na Fig. 15.3 sejam para o cloreto de polivinila. Para esse material, calcule **(a)** o peso molecular médio pelo número de moléculas; **(b)** o grau de polimerização médio pelo número de moléculas; e **(c)** o peso molecular médio pelo peso.

SOLUÇÃO

(a) Os dados necessários para esse cálculo, conforme tirados da Fig. 15.3*a*, estão apresentados na Tabela 15.4a. De acordo com a Eq. 15.3a, a soma de todos os produtos $x_i M_i$ (da coluna mais à direita na tabela) fornece o peso molecular médio pelo número de moléculas, que nesse caso equivale a 21.150 g/mol.

Tabela 15.4a Dados Usados para os Cálculos do Peso Molecular Médio pelo Número de Moléculas no Problema-Exemplo 15.1

Faixas de Pesos Moleculares (g/mol)	*Média M_i (g/mol)*	x_i	$x_i M_i$
5.000-10.000	7.500	0,05	375
10.000-15.000	12.500	0,16	2000
15.000-20.000	17.500	0,22	3850
20.000-25.000	22.500	0,27	6075
25.000-30.000	27.500	0,20	5500
30.000-35.000	32.500	0,08	2600
35.000-40.000	37.500	0,02	750
			$\overline{M}_n = 21.150$

Tabela 15.4b Dados Usados para os Cálculos do Peso Molecular Médio pelo Peso no Problema-Exemplo 15.1

Faixas de Pesos Moleculares (g/mol)	*Média M_i (g/mol)*	w_i	$w_i M_i$
5.000-10.000	7.500	0,02	150
10.000-15.000	12.500	0,10	1250
15.000-20.000	17.500	0,18	3150
20.000-25.000	22.500	0,29	6525
25.000-30.000	27.500	0,26	7150
30.000-35.000	32.500	0,13	4225
35.000-40.000	37.500	0,02	750
			$\overline{M}_p = 23.200$

(b) Para determinar o grau de polimerização médio pelo número de moléculas (Eq. 15.4a), torna-se necessário, em primeiro lugar, calcular o peso molecular do mero. No caso do PVC, cada mero consiste em dois átomos de carbono, três átomos de hidrogênio e um único átomo de cloro (Tabela 15.3). Além disso, os pesos atômicos do C, H e Cl são, respectivamente, 12,01, 1,01 e 35,45 g/mol. Dessa forma, para o PVC

$$\overline{m} = 2(12{,}01\ \text{g/mol}) + 3(1{,}01\ \text{g/mol}) + 35{,}45\ \text{g/mol}$$
$$= 62{,}50\ \text{g/mol}$$

e

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} = \frac{21.150\ \text{g/mol}}{62{,}50\ \text{g/mol}} = 338$$

(c) A Tabela 15.4b apresenta os dados para o peso molecular médio pelo peso, conforme tirados da Fig. 15.3*b*. Os produtos $w_i M_i$ para os vários intervalos de tamanhos estão tabulados na coluna mais à direita na tabela. A soma desses produtos (Eq. 15.3b) fornece um valor de 23.200 g/mol para $\overline{M}_p$.

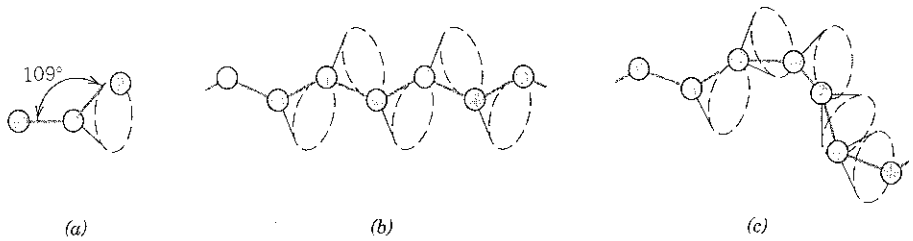


Fig. 15.5 Representações esquemáticas de como a forma das cadeias de polímeros é influenciada pelo posicionamento dos átomos de carbono da cadeia principal (círculos cheios). No caso de (*a*), o átomo mais à direita pode se localizar em qualquer posição sobre o círculo em linha tracejada e ainda assim subtender um ângulo de 109° com a ligação entre os dois outros átomos. São gerados segmentos de cadeia em linha reta e retorcidos quando os átomos da cadeia principal estão localizados conforme está mostrado em (*b*) e (*c*), respectivamente. (Reimpresso com permissão de Brooks/Cole Publishing Company, uma divisão da International Thomson Publishing Inc.; fax nos Estados Unidos (800) 730-2215. De *The Science and Engineering of Materials*, 3/e por D. Askeland. © 1994.)

Várias características dos polímeros são afetadas pela magnitude do peso molecular. Uma dessas características é a temperatura de fusão ou de amolecimento; a temperatura de fusão aumenta em função de um aumento do peso molecular (para valores de $\overline{M}$ de até aproximadamente 100.000 g/mol). À temperatura ambiente, os polímeros com cadeias muito curtas (com pesos moleculares da ordem de 100 g/mol) existem na forma de líquidos ou gases. Aqueles com pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol são sólidos pastosos (tais como a cera parafínica) e resinas moles. Os polímeros sólidos (algumas vezes chamados de *polímeros de alto peso molecular*), que são os de maior interesse neste livro, possuem normalmente pesos moleculares que variam entre 10.000 e vários milhões de g/mol.

15.6 Forma Molecular

Não existe qualquer razão para se supor que as moléculas das cadeias de polímero sejam estritamente retilíneas, no sentido em que um arranjo dos átomos da cadeia principal (Fig. 15.1*b*) em ziguezague seja desconsiderado. As ligações simples na cadeia são capazes de sofrer rotação e torção em três dimensões. Considere os átomos da cadeia mostrados na Fig. 15.5*a*; um terceiro átomo de carbono pode se localizar em qualquer posição sobre o cone de revolução e ainda subtender um ângulo de aproximadamente 109° em relação à ligação entre os outros dois átomos. Um segmento de cadeia retilíneo resulta quando átomos sucessivos da cadeia ficam posicionados como está mostrado na Fig. 15.5*b*. Por outro lado, a torção e a dobra da cadeia são possíveis quando existe uma rotação dos átomos da cadeia para outras posições, como está ilustrado na Fig. 15.5*c*.[2] Dessa forma, uma molécula composta por uma única cadeia formada pelos muitos átomos que compõem essa cadeia pode assumir uma forma semelhante àquela que está representada esquematicamente na Fig. 15.6, apresentando uma grande quantidade de dobras, torções e contorções.[3] Ainda, a distância de uma extremidade à outra extremidade da cadeia do polímero, *r*, está indicada nesta figura; essa distância é muito menor do que o comprimento total da cadeia.

Os polímeros consistem em grandes números de cadeias moleculares, cada uma das quais pode se dobrar, espiralar e se contorcer segundo a maneira mostrada na Fig. 15.6. Isso leva a um extenso entrelace e embaraço entre as moléculas de cadeias vizinhas, criando uma situação que é semelhante àquela de uma linha de pesca que experimentou uma folga entre as engrenagens do carretel de um molinete de pesca. Esses espirais e embaraços moleculares aleatórios são responsáveis por uma grande quantidade das características importantes para os polímeros, incluindo as grandes extensões elásticas demonstradas pelos materiais como as borrachas.

Algumas das características mecânicas e térmicas dos polímeros são uma função da habilidade dos segmentos da cadeia em experimentar uma rotação em resposta a aplicações de tensões ou a vibrações térmicas. A flexibilidade rotacional depende da estrutura e da química do mero. Por exemplo, a região de um segmento de cadeia que possui uma dupla ligação (C=C) é rotacionalmente rígida. Ainda, a introdução de um grupo de átomos lateral que seja grande ou volumoso irá restringir o movimento de rotação. Por exemplo, as moléculas de poliestireno, que possuem um grupo lateral fenila (ver Tabela 15.3), são mais resistentes ao movimento de rotação do que as cadeias de polietileno.

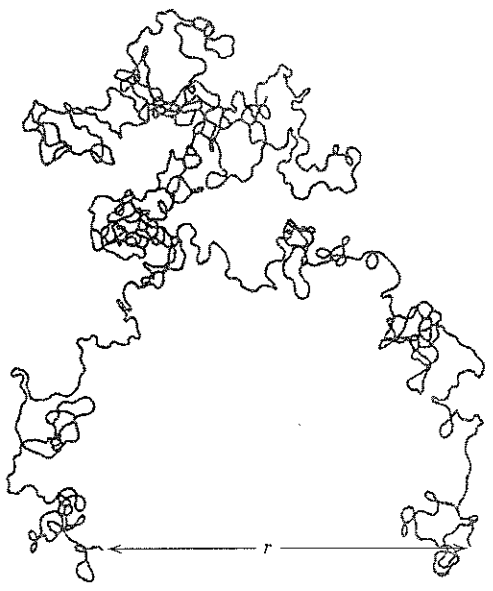


Fig. 15.6 Representação esquemática de uma única molécula de uma cadeia de polímero com numerosas contorções e espirais aleatórias, produzidas pelas rotações das ligações entre os átomos que compõem a cadeia. (De L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2nd edition, Oxford University, Oxford, 1958, p. 47.)

[2] Para alguns polímeros, a rotação dos átomos de carbono da cadeia principal dentro do cone de revolução pode ser impedida ou dificultada pela presença de elementos volumosos de grupos laterais em cadeias vizinhas.

[3] O termo *conformação* é usado com freqüência em referência ao perfil físico de uma molécula, ou à sua forma molecular, a qual só pode ser alterada mediante uma rotação dos átomos da cadeia ao redor de ligações simples.

15.7 Estrutura Molecular

As características físicas de um polímero dependem não apenas do seu peso molecular e da sua forma, mas também das diferenças na estrutura das cadeias moleculares. As técnicas modernas de síntese de polímeros permitem um controle considerável sobre várias possibilidades estruturais. Essa seção discute várias estruturas moleculares, incluindo estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas, e em rede, além de várias configurações isoméricas.

POLÍMEROS LINEARES

Os **polímeros lineares** são aqueles em que as unidades mero estão unidas ponta a ponta em cadeias únicas. Essas longas cadeias são flexíveis, e podem ser consideradas como se fossem uma massa de espaguete, como está representado esquematicamente na Fig. 15.7*a*, onde cada círculo representa uma unidade mero. Nos polímeros lineares, podem existir grandes quantidades de ligações de van der Waals entre as cadeias. Alguns dos polímeros comuns que se formam como estruturas lineares são o polietileno, o cloreto de polivinila, o poliestireno, o polimetil metacrilato, o náilon e os fluorocarbonos.

POLÍMEROS RAMIFICADOS

Podem ser sintetizados polímeros onde cadeias de ramificações laterais encontram-se conectadas às cadeias principais, como está indicado esquematicamente na Fig. 15.7*b*; esses polímeros são, apropriadamente, conhecidos como **polímeros ramificados**. As ramificações, consideradas uma parte da molécula da cadeia principal, resultam de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. A eficiência de compactação da cadeia é reduzida com a formação de ramificações laterais, o que resulta em uma diminuição da densidade do polímero. Aqueles polímeros que formam estruturas lineares também podem ser ramificados.

POLÍMEROS COM LIGAÇÕES CRUZADAS

Nos **polímeros com ligações cruzadas**, as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições através de ligações covalentes, como está representado na Fig. 15.7*c*. O processo de formação de ligações cruzadas é atingido ou durante a síntese do polímero ou através de uma reação química não-reversível que é realizada geralmente a uma temperatura elevada. Com freqüência, essa formação de ligações cruzadas é obtida através de átomos ou moléculas aditivos que estão ligados covalentemente às cadeias. Muitos dos materiais elásticos com características de borracha apresentam ligações cruzadas; nas borrachas, isso é conhecido por vulcanização, um processo que será descrito na Seção 16.15.

POLÍMEROS EM REDE

Unidades mero trifuncionais, as quais possuem três ligações covalentes ativas, formam redes tridimensionais (Fig. 15.7*d*) chamadas de **polímeros em rede**. Na realidade, um polímero que possua muitas ligações cruzadas pode ser classificado como um polímero em rede. Esses materiais possuem propriedades mecânicas e térmicas distintas; os materiais epóxi e à base de fenol-formaldeído pertencem a esse grupo.

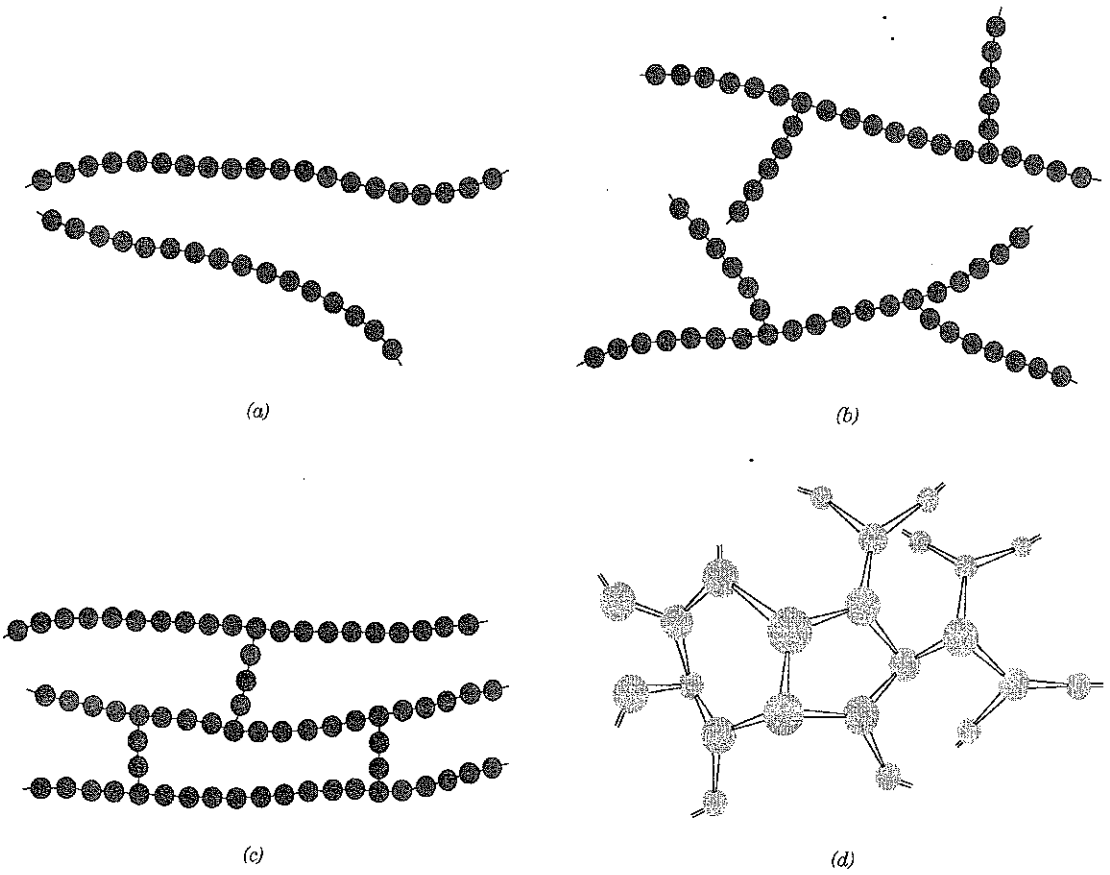
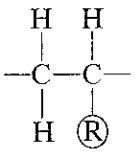


Fig. 15.7 Representações esquemáticas de estruturas moleculares (*a*) lineares, (*b*) ramificadas, (*c*) com ligações cruzadas e (*d*) em rede (tridimensional). Os círculos representam as unidades mero individuais.

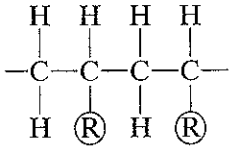
Deve-se observar que normalmente os polímeros não são de um único tipo estrutural distinto. Por exemplo, um polímero predominantemente linear pode possuir uma quantidade limitada de ramificações e de ligações cruzadas.

15.8 Configurações Moleculares

Para os polímeros com mais de um átomo lateral ou grupo de átomos ligados à cadeia principal, a regularidade e a simetria do arranjo do grupo lateral podem influenciar as propriedades do material de uma maneira significativa. Considere a seguinte unidade mero

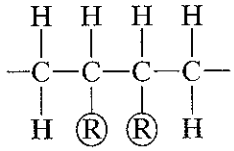


onde R representa um átomo ou grupo lateral diferente do hidrogênio (por exemplo, Cl, CH_3). É possível a formação de um arranjo quando os grupos laterais R de unidades mero sucessivas se ligam a átomos de carbono alternados, como se segue:



(15.6a)

Esse arranjo é designado como uma configuração[4] "cabeça-a-cauda", onde a extremidade anterior de um mero se liga à extremidade posterior de um outro mero. O seu complemento, uma configuração do tipo "cabeça-a-cabeça", onde a extremidade anterior de um mero se liga à extremidade anterior de um outro mero, ocorre quando os grupos R se ligam a átomos adjacentes da cadeia:



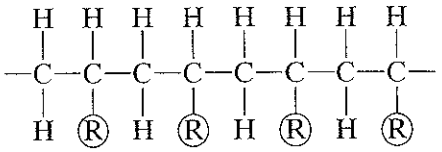
(15.6b)

Na maioria dos polímeros, a configuração predominante é a do tipo "cabeça-a-cauda"; com freqüência, ocorre uma repulsão polar entre os grupos R em uma configuração do tipo "cabeça-a-cabeça".

O isomerismo (Seção 15.2) também é encontrado nas moléculas de polímero, onde são possíveis configurações atômicas diferentes para uma mesma composição. Duas subclasses isoméricas, o estereoisomerismo e o isomerismo geométrico, serão os tópicos das seções seguintes.

ESTEREOISOMERISMO

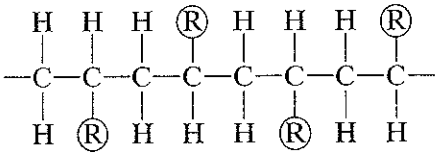
O **estereoisomerismo** representa o caso em que os átomos estão ligados uns aos outros na mesma ordem ("cabeça-a-cauda"), porém diferem em seu arranjo espacial. Para um tipo de estereoisômero, todos os grupos R estão localizados no mesmo lado da cadeia, como mostrado a seguir:



(15.7)

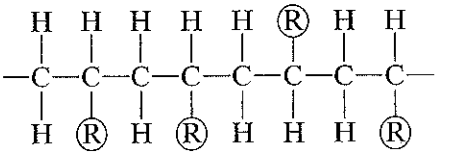
Isso é conhecido por **configuração isotática**.

Em uma **configuração sindiotática**, os grupos R encontram-se em lados alternados da cadeia:



(15.8)

E no caso de um posicionamento aleatório,



(15.9)

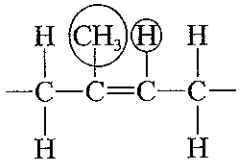
usa-se o termo **configuração atática**.

A conversão de um tipo de estereoisômero em outro (por exemplo, de isotático para sindiotático) não é possível através de uma simples rotação ao redor de ligações simples na cadeia; essas ligações devem, em primeiro lugar, ser rompidas, e então, após a ocorrência da rotação apropriada, ser refeitas.

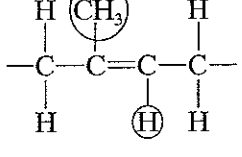
Na realidade, um polímero específico não exibe apenas uma dessas configurações; a forma predominante depende do método empregado na síntese do polímero.

ISOMERISMO GEOMÉTRICO

Outras configurações importantes da cadeia, ou isômeros geométricos, são possíveis dentro das unidades mero que possuem uma dupla ligação entre átomos de carbono na cadeia. Ligado a cada um dos átomos de carbono que participam da dupla ligação encontra-se um único átomo ou radical ligado através de uma ligação simples, que pode estar localizado em um dos lados da cadeia ou no seu lado oposto. Considere-se o mero do isopreno, que possui a estrutura



onde o grupo CH_3 e o átomo de H estão posicionados do mesmo lado da cadeia. Isso é conhecido como estrutura **cis**, e o polímero resultante, o *cis*-poli-isopreno, é a borracha natural; um segmento de cadeia de *cis*-poli-isopreno está mostrado no início deste livro. No caso do isômero alternativo,



a estrutura **trans**, o grupo CH_3 e o átomo de H estão localizados em lados opostos da cadeia. O *trans*-poli-isopreno, algumas vezes cha-

[4] O termo *configuração* é usado em referência a arranjos de unidades ao longo do eixo da cadeia, ou a posições de átomos que não possam ser alterados exceto pela quebra e em seguida reformação das ligações principais.

mado de guta-percha, possui propriedades que são muito diferentes daquelas apresentadas pela borracha natural como um resultado dessa alteração na configuração. A conversão de uma estrutura trans em uma estrutura cis, ou vice-versa, não é possível através de uma simples rotação das ligações na cadeia, pois a ligação dupla na cadeia é extremamente rígida. No início deste livro está mostrado um segmento de uma cadeia de *trans*-poli-isopreno.

Resumindo as seções anteriores, as moléculas de polímeros podem ser caracterizadas em termos de seus tamanhos, formas e estruturas. O tamanho molecular é especificado em termos do peso molecular (ou do grau de polimerização). A forma molecular se relaciona ao grau de torção, espiralamento e dobra da cadeia. A estrutura molecular depende da maneira segundo a qual as unidades estruturais estão unidas entre si. São possíveis estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas, em rede, além de diversas configurações isoméricas (isotática, sindiotática, atática, cis e trans). Essas características moleculares estão apresentadas na Fig. 15.8 na forma de um diagrama taxonômico. Deve-se observar que alguns dos elementos estruturais não são mutuamente exclusivos uns aos outros, e que, de fato, pode ser necessário especificar a estrutura molecular em termos de mais de um elemento estrutural. Por exemplo, um polímero linear também pode ser isotático.

15.9 Copolímeros

Os químicos e cientistas de polímeros buscam continuamente novos materiais que possam ser facilmente e economicamente sintetizados e fabricados, com propriedades aprimoradas ou com melhores combinações de propriedades do que aquelas oferecidas pelos homopolímeros até aqui discutidos. Um grupo desses materiais é o grupo dos copolímeros.

Considere um copolímero que seja composto por duas unidades mero, como representado pelos símbolos ● e ● na Fig. 15.9. Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas desses tipos de mero, são possíveis diferentes arranjos de formação de seqüências ao longo das cadeias de polímeros. Para um destes arranjos, como está mostrado na Fig. 15.9*a*, as duas unidades mero diferentes estão dispersas aleatoriamente ao longo da cadeia, no que é conhecido como um **copolímero aleatório**. No caso de um **copolímero alternado**, como o próprio nome sugere, as duas unidades mero alternam as suas posições na cadeia, como está ilustrado na Fig. 15.9*b*. Um **copolímero em bloco** é um onde meros idênticos ficam aglomerados em blocos ao longo da cadeia (Fig. 15.9*c*). E, finalmente, as ramificações laterais de homopolímeros de um determinado tipo podem ser enxertadas em cadeias principais de homopolímeros compostos por um tipo diferente de mero; esse tipo de material é conhecido como **copolímero por enxerto** (Fig. 15.9*d*).

As borrachas sintéticas, que serão discutidas na Seção 16.15, são freqüentemente copolímeros; as unidades químicas repetidas que são empregadas em algumas dessas borrachas estão incluídas na Tabela 15.5. A borracha estireno-butadieno (SBR — *Styrene-Butadiene Rubber*) é um copolímero aleatório comum, a partir do qual são feitos os pneus de automóveis. A borracha nitrílica (NBR — *Nitrile Rubber*) é um outro copolímero aleatório, composto por acrilonitrila e butadieno. Ele também é muito elástico e, além do mais, resistente a um processo de inchação frente a solventes orgânicos; por isso, as mangueiras de gasolina são feitas em NBR.

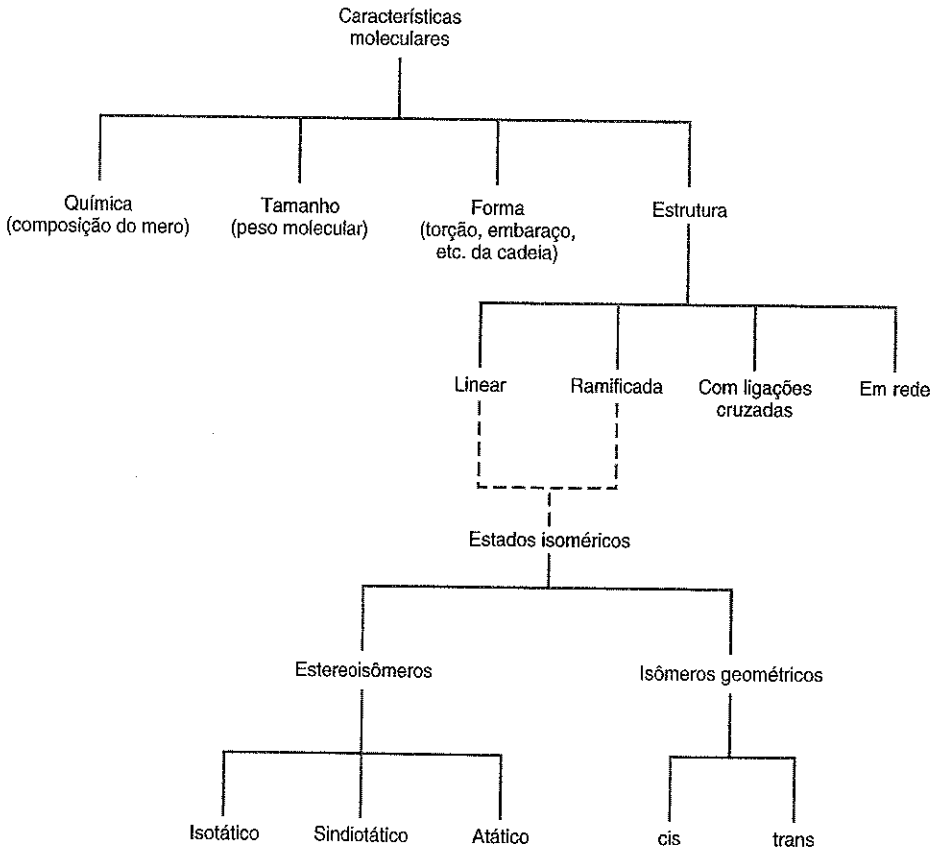


Fig. 15.8 Esquema de classificação para as características das moléculas de polímeros.

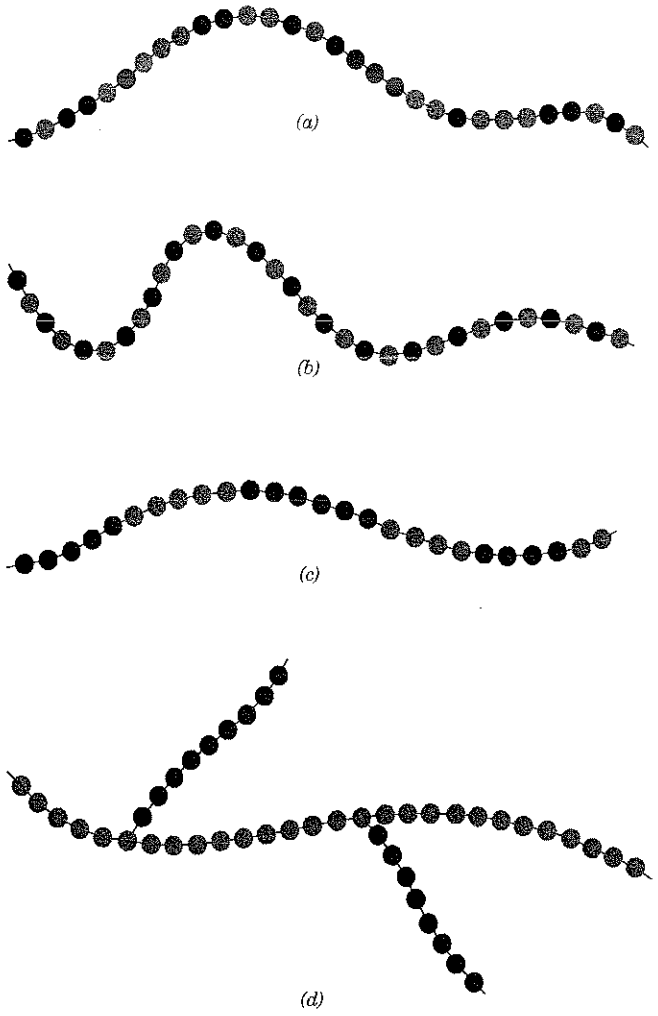


Fig. 15.9 Representações esquemáticas de copolímeros (*a*) aleatórios, (*b*) alternados, (*c*) em bloco e (*d*) por enxerto. Os dois tipos de mero diferentes estão representados por círculos cinzas e negros.

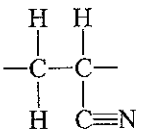
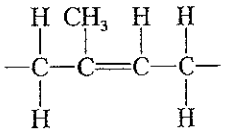
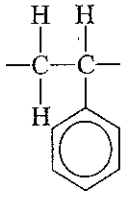
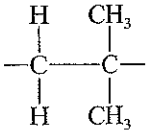
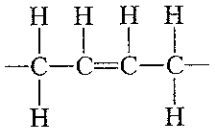
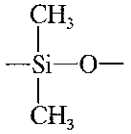
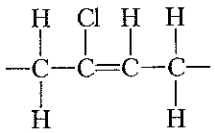
15.10 Cristalinidade do Polímero

O estado cristalino pode existir nos materiais poliméricos. Entretanto, como este estado envolve moléculas em vez de apenas átomos ou íons, como ocorre com os metais e as cerâmicas, os arranjos atômicos serão mais complexos no caso dos polímeros. Imaginamos a **cristalinidade dos polímeros** como sendo o empacotamento de cadeias moleculares de modo tal a produzir uma matriz atômica ordenada. As estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de células unitárias, com freqüência bastante complexas. Por exemplo, a Fig. 15.10 mostra a célula unitária para o polietileno e a sua relação com a estrutura molecular da cadeia; essa célula unitária possui uma geometria ortorrômbica (ver Tabela 3.2). Obviamente, as moléculas da cadeia também se estendem além da célula unitária mostrada na figura.

As substâncias moleculares que possuem moléculas pequenas (por exemplo, água e metano) normalmente são ou totalmente cristalinas (quando sólidos) ou totalmente amorfas (quando líquidos). Como conseqüência dos seus tamanhos e da sua freqüente complexidade, as moléculas dos polímeros são, com freqüência, apenas parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no interior do material amorfo restante. Qualquer desordem ou falta de alinhamento na cadeia irá resultar em uma região amorfa, uma condição muito comum, uma vez que a torção, a contorção e o espiralamento das cadeias impedem a correta ordenação de todos os segmentos de todas as cadeias. Outros efeitos estruturais também têm influência sobre a determinação da extensão da cristalinidade, como será discutido abaixo.

O grau de cristalinidade pode variar desde completamente amorfo até quase totalmente (até aproximadamente 95%) cristalino; por questões de comparação, as amostras dos metais são quase sempre inteiramente cristalinas, enquanto muitos materiais cerâmicos ou são totalmente cristalinos ou são totalmente não-cristalinos. Os polímeros semicristalinos são, em um certo sen-

Tabela 15.5 Unidades Químicas Repetidas Empregadas em Borrachas à Base de Copolímeros

Nome da Unidade Repetida	*Estrutura da Unidade Repetida*	*Nome da Unidade Repetida*	*Estrutura da Unidade Repetida*
Acrilonitrila		*cis*-Isopreno	
Estireno		Isobutileno	
Butadieno		Dimetilsiloxano	
Cloropreno			

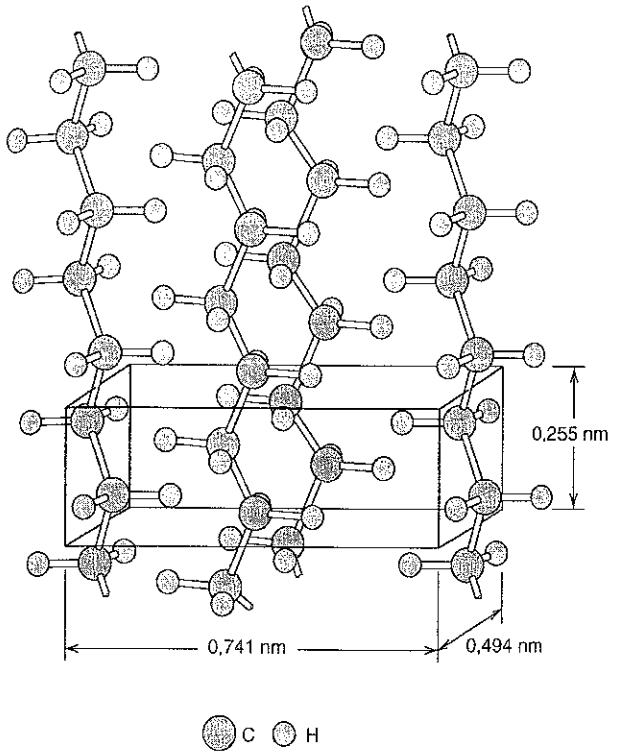


Fig. 15.10 Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária para o polietileno. (Adaptado de C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 223.)

tido, análogos às ligas metálicas bifásicas, discutidas anteriormente.

A densidade de um polímero cristalino será maior do que a de um polímero amorfo do mesmo material e com o mesmo peso molecular, uma vez que as suas cadeias estarão mais densamente compactadas no caso de uma estrutura cristalina. O grau de cristalinidade pelo peso pode ser determinado a partir de medições precisas da densidade, de acordo com a relação

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \qquad (15.10)$$

onde ρ_e representa a densidade de um espécime para o qual o percentual de cristalinidade deve ser determinado, ρ_a é a densidade do polímero totalmente amorfo, e ρ_c é a densidade do polímero perfeitamente cristalino. Os valores de ρ_a e ρ_c devem ser medidos utilizando-se outros meios experimentais.

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, bem como da configuração da cadeia. Durante a cristalização com o resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias, que por sua vez são altamente aleatórias e encontram-se entrelaçadas e embaraçadas no líquido viscoso, precisam assumir uma configuração ordenada. Para que isso ocorra, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas em relação às outras.

A química molecular, bem como a configuração da cadeia, também influencia a habilidade que um polímero tem de se cristalizar. A cristalização não é favorecida em polímeros compostos por estruturas mero quimicamente complexas (por exemplo, o poli-isopreno). Por outro lado, a cristalização não é evitada com facilidade em polímeros quimicamente simples, tais como o polietileno e o politetrafluoroetileno, mesmo no caso de taxas de resfriamento muito rápidas.

No caso de polímeros lineares, a cristalização é realizada com facilidade, pois não existem virtualmente quaisquer restrições que impeçam o alinhamento das cadeias. Quaisquer ramificações laterais que estejam presentes interferem na cristalização, de modo tal que os polímeros ramificados nunca apresentam elevado grau de cristalinidade. De fato, a presença excessiva de ramificações pode impedir por completo a ocorrência de um processo de cristalização. Os polímeros em rede são quase totalmente amorfos, enquanto são possíveis vários graus de cristalinidade para aqueles polímeros que apresentam ligações cruzadas. Em relação aos estereoisômeros, os polímeros atáticos são difíceis de serem cristalizados; entretanto, os polímeros isotáticos e sindiotáticos cristalizam muito mais facilmente, pois a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de "encaixe" das cadeias adjacentes. Além disso, quanto maiores e mais volumosos forem os grupos de átomos que se encontram ligados lateralmente à cadeia, menor será a tendência de ocorrência de uma cristalização.

No caso dos copolímeros, como regra geral, quanto mais irregulares e quanto maior for a aleatoriedade dos arranjos das unidades mero, maior será a tendência para o desenvolvimento de um material não-cristalino. No caso de copolímeros alternados e em bloco, existe alguma tendência à cristalização. Por outro lado, os copolímeros aleatórios e por enxerto são normalmente amorfos.

Em certo grau, as propriedades físicas dos materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Os polímeros cristalinos são geralmente mais fortes, além de mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor. Algumas dessas propriedades serão discutidas em capítulos subseqüentes.

15.11 Cristais de Polímeros

Agora iremos discutir sucintamente alguns dos modelos que foram propostos para descrever o arranjo espacial das cadeias moleculares em cristais de polímeros. Um dos modelos mais antigos, que foi aceito durante muitos anos, é o modelo do *micélio com borda* (Fig. 15.11). Esse modelo propunha que um políme-

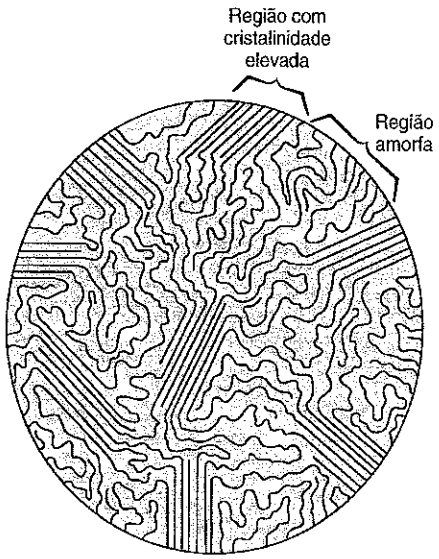


Fig. 15.11 Modelo do micélio com borda para um polímero semicristalino, mostrando tanto a região cristalina como a região amorfa. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

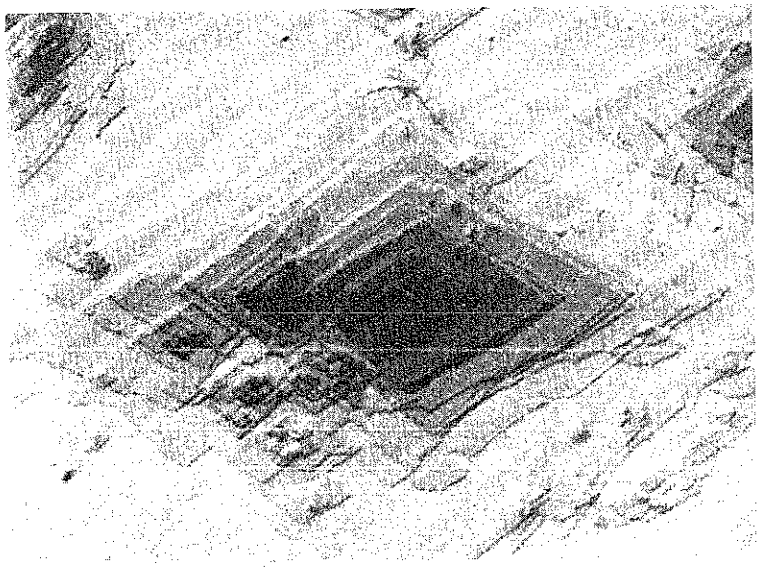


Fig. 15.12 Micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno. Ampliação de 20.000×. (De A. Keller, R. H. Doremus, B. W. Roberts e D. Turnbull, Editores, *Growth and Perfection of Crystals*. General Electric Company and John Wiley & Sons, Inc., 1958, p. 498.)

ro semicristalino fosse composto por pequenas regiões cristalinas (**cristalitos**, ou micélios), onde cada uma dessas regiões fosse provida de um alinhamento preciso, e em que estas estivessem envolvidas por uma matriz amorfa, composta por moléculas aleatoriamente orientadas. Dessa forma, uma única molécula da cadeia poderia passar através de vários cristalitos, bem como das regiões amorfas intermediárias.

Mais recentemente, as investigações se centralizaram em monocristais de polímeros que cresceram a partir de soluções diluídas. Esses cristais consistem em plaquetas delgadas (ou lamelas) com formato regular, de aproximadamente 10 a 20 nm de espessura e com um comprimento da ordem de 10 μm. Com freqüência, essas plaquetas formam uma estrutura com múltiplas camadas, como aquela que está mostrada na micrografia eletrônica de um monocristal de polietileno, Fig. 15.12. Acredita-se que as cadeias moleculares dentro de cada plaqueta se dobram para a frente e para trás sobre elas mesmas, com as dobras ocorrendo nas faces; essa estrutura, chamada apropriadamente de **modelo da cadeia dobrada**, está ilustrada esquematicamente na Fig. 15.13. Cada plaqueta será composta por um grande número de moléculas; entretanto, o comprimento médio da cadeia será muito maior do que a espessura da plaqueta. Uma dobra de cadeia real apresentada por uma amostra de polietileno, fotografada utilizando-se um microscópio com sonda de varredura, está mostrada na Foto Colorida J (ver encarte).

Muitos polímeros volumosos que são cristalizados a partir de uma massa fundida formam **esferulites**. Como o próprio nome indica, cada esferulite pode crescer até adquirir uma forma esférica; uma delas, conforme encontrada na borracha natural, está mostrada na micrografia eletrônica de transmissão apresentada na página inicial deste capítulo. A esferulite consiste em um agregado de cristalitos com cadeias dobradas e com o formato de uma fita (lamelas), com aproximadamente 10 nm de espessura, que se estendem radialmente do centro para fora. Nessa micrografia eletrônica, essas lamelas aparecem como finas linhas brancas. A estrutura detalhada de uma esferulite está ilustrada esquematicamente na Fig. 15.14; estão mostrados nessa figura os cristais lamelares individuais, com suas cadeias dobradas, os quais se encontram separados por material amorfo. As moléculas de ligação das cadeias, que atuam como elos de ligação entre lamelas adjacentes, passam através dessas regiões amorfas.

À medida que a cristalização de uma estrutura esferulítica se aproxima da sua conclusão, as extremidades das esferulites adjacentes começam a se chocar umas com as outras, formando contornos e fronteiras mais ou menos planos; antes desse estágio, elas mantêm as suas formas esféricas. Essas fronteiras estão evidentes na Fig. 15.15, que mostra uma fotomicrografia do polietileno usando-se uma luz polarizada cruzada. Um padrão característico de cruz de Malta aparece no interior de cada esferulite.

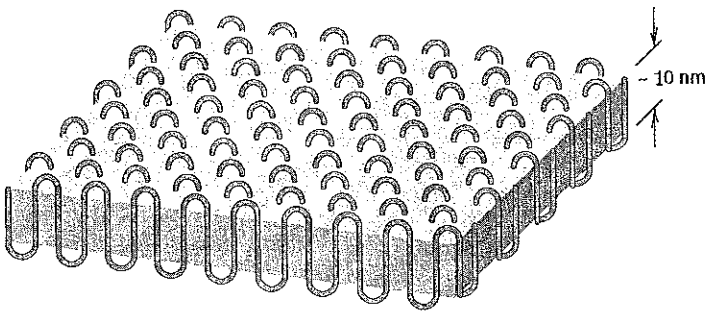


Fig. 15.13 A estrutura com cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de placa.

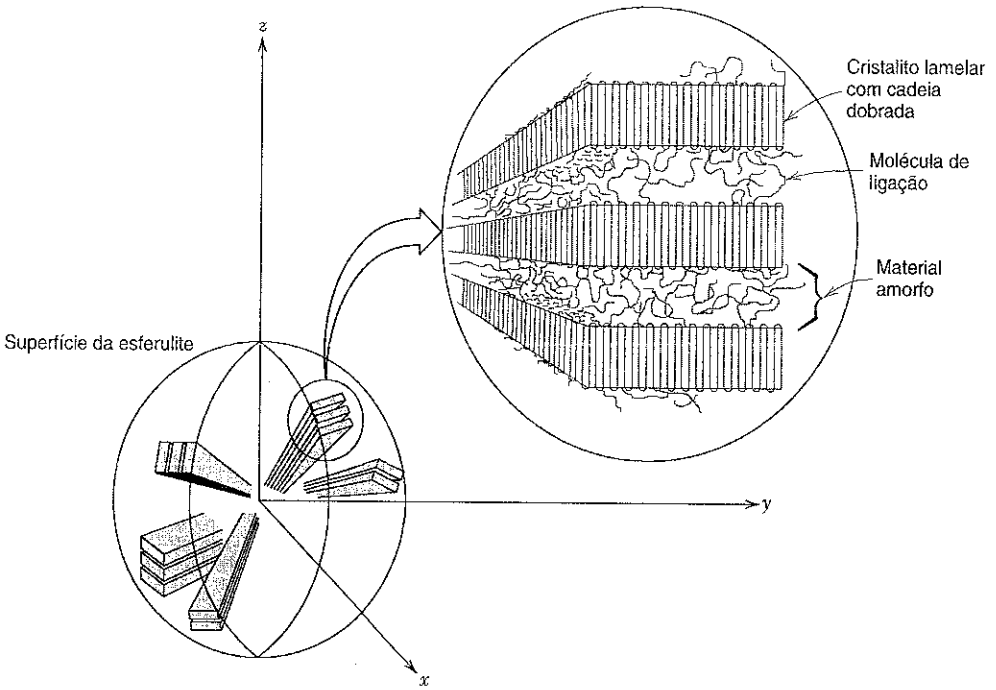


Fig. 15.14 Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulite. (De John C. Coburn, *Dielectric Relaxation Processes in Poly(ethyleneterephthalate)*, Dissertation, University of Utah, 1984.)

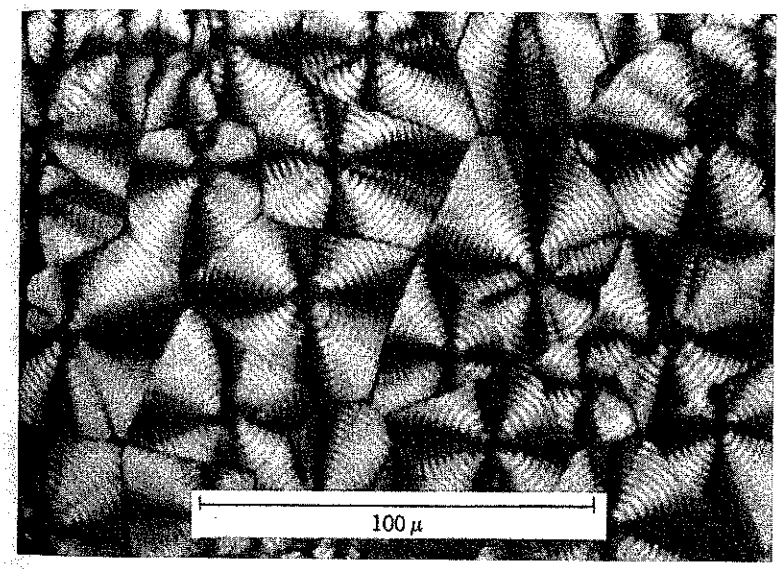


Fig. 15.15 Uma fotomicrografia de transmissão (usando luz polarizada cruzada) mostrando a estrutura esferulite do polietileno. Contornos lineares se formam entre esferulites adjacentes, e dentro de cada esferulite aparece uma cruz de Malta. Ampliação de 525×. (Cortesia de F. P. Price, General Electric Company.)

As esferulites são consideradas análogos poliméricos dos grãos em metais e materiais cerâmicos policristalinos. Entretanto, como foi discutido acima, cada esferulite é na realidade composta por muitos cristais lamelares diferentes e, além disso, algum material amorfo. O polietileno, o polipropileno, o cloreto de polivinila, o politetrafluoroetileno e o náilon formam uma estrutura esferulítica quando cristalizam a partir de uma massa fundida.

RESUMO

A maioria dos materiais poliméricos é composta por moléculas muito grandes, que são cadeias de átomos de carbono, às quais vários átomos ou radicais estão lateralmente ligados. Considera-se que essas macromoléculas podem ser compostas por meros, que por sua vez são entidades estruturais menores, que se repetem ao longo da cadeia. Foram apresentadas as estruturas dos meros de alguns dos polímeros quimicamente simples (por exemplo, polietileno, politetrafluoroetileno, cloreto de polivinila e polipropileno).

Os pesos moleculares para os polímeros com cadeias mais longas podem exceder um milhão. Uma vez que nem todas as moléculas possuem o mesmo tamanho, existe uma distribuição de pesos moleculares. O peso molecular é expresso freqüentemente em termos das médias pelo número e pelo peso das moléculas. O comprimento da cadeia também pode ser especificado pelo grau de polimerização, que por sua vez é o número médio de unidades mero por molécula.

Foram discutidas várias características moleculares que têm influência sobre as propriedades dos polímeros. Os embaraços e entrelaces moleculares ocorrem quando as cadeias assumem

formas ou contornos torcidos, enrolados, espiralados ou retorcidos. Em relação à estrutura molecular, são possíveis estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede, além de estereoisômeros isotáticos, sindiotáticos e atáticos, e dos isômeros geométricos cis e trans. Dentre os copolímeros, existem aqueles do tipo aleatório, alternado, em bloco e por enxerto.

Quando o empacotamento das cadeias moleculares é tal que há a geração de um arranjo atômico ordenado, diz-se que existe uma condição de cristalinidade. Além de poderem ser inteiramente amorfos, os polímeros podem também exibir uma cristalinidade virtualmente total ou ainda parcial; nesse último caso, as regiões cristalinas encontram-se dispersas no interior das áreas amorfas. A cristalinidade é facilitada no caso dos polímeros que são quimicamente simples e que possuem estruturas de cadeia regulares e simétricas.

Os monocristais de polímeros podem crescer a partir de soluções diluídas na forma de finas plaquetas, as quais possuem estruturas com cadeias dobradas. Muitos polímeros semicristalinos formam esferulites; cada esferulite consiste em um conjunto de cristalitos lamelares com cadeias dobradas e formato de uma fita, que se estendem radialmente para fora, a partir de seu centro.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Cis (estrutura)
Configuração atática
Configuração isotática
Configuração sindiotática
Copolímero
Copolímero aleatório
Copolímero alternado
Copolímero em bloco
Copolímero por enxerto
Cristalinidade do polímero
Cristalito
Esferulite
Estereoisomerismo
Estrutura molecular
Grau de polimerização
Homopolímero
Insaturado
Isomerismo
Macromolécula
Mero
Mero bifuncional
Mero trifuncional
Modelo da cadeia dobrada
Monômero
Peso molecular
Polímero
Polímero em rede
Polímero linear
Polímero ramificado
Polímeros com ligações cruzadas
Química molecular
Saturado
Trans (estrutura)

REFERÊNCIAS

Baer, E., "Advanced Polymers," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 178–190.

Bovey, F. A. and F. H. Winslow (Editors), *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979.

Cowie, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Chapman and Hall (USA), New York, 1991.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

McCrum, N. G., C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Chapters 0–6.

Rodriguez, F., *Principles of Polymer Systems*, 3rd edition, Hemisphere Publishing Company (Taylor & Francis), New York, 1989.

Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1993.

Rudin, A., *The Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text for Engineers and Chemists*, Academic Press, New York, 1982.

Schultz, J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.

Seymour, R. B. and C. E. Carraher, Jr., *Polymer Chemistry, An Introduction*, 3rd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1992.

Young, R. J. and P. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1991.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

15.1 Faça a diferenciação entre polimorfismo e isomerismo.

15.2 Com base nas estruturas apresentadas neste capítulo, esboce as estruturas mero para os seguintes polímeros: **(a)** fluoreto de polivinila, **(b)** policlorotrifluoroetileno, e **(c)** álcool polivinílico.

15.3 Calcule os pesos moleculares do mero para os seguintes polímeros: **(a)** cloreto de polivinila, **(b)** polietileno tereftalato, **(c)** policarbonato, e **(d)** polidimetilsiloxano.

15.4 O peso molecular médio pelo número de moléculas de um polipropileno é de 1.000.000 g/mol. Calcule o grau de polimerização médio pelo número de moléculas.

15.5 **(a)** Calcule o peso molecular do mero do poliestireno. **(b)** Calcule o peso molecular médio pelo peso para um poliestireno para o qual o grau de polimerização médio pelo peso é de 25.000.

15.6 A seguir estão tabulados os dados de peso molecular para um material feito em polipropileno. Calcule **(a)** o peso molecular médio pelo número de moléculas, **(b)** o peso molecular médio pelo peso das moléculas, **(c)** o grau de polimerização médio pelo número de moléculas, e **(d)** o grau de polimerização médio pelo peso das moléculas.

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	x_i	w_i
8.000-16.000	0,05	0,02
16.000-24.000	0,16	0,10
24.000-32.000	0,24	0,20
32.000-40.000	0,28	0,30
40.000-48.000	0,20	0,27
48.000-56.000	0,07	0,11

15.7 Abaixo estão tabulados os dados de peso molecular para um dado polímero. Calcule **(a)** o peso molecular médio pelo número de moléculas, e **(b)** o peso molecular médio pelo peso das moléculas. **(c)** Se existe o conhecimento de que o grau de polimerização médio pelo peso das moléculas é de 780, qual dentre os polímeros que estão listados na Tabela 15.3 é este polímero? Por quê? **(d)** Qual é o grau de polimerização médio pelo número de moléculas para este material?

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	x_i	w_i
15.000 - 30.000	0,04	0,01
30.000 - 45.000	0,07	0,04
45.000 - 60.000	0,16	0,11
60.000 - 75.000	0,26	0,24
75.000 - 90.000	0,24	0,27
90.000 - 105.000	0,12	0,16
105.000 - 120.000	0,08	0,12
120.000 - 135.000	0,03	0,05

15.8 Informar se é possível existir um homopolímero de polimetil metacrilato com as seguintes características de peso molecular e com um grau de polimerização médio pelo peso das moléculas de 585. Por que sim ou por que não?

Faixa de Pesos Moleculares (g/mol)	x_i	w_i
8.000-20.000	0,04	0,01
20.000-32.000	0,10	0,05
32.000-44.000	0,16	0,12
44.000-56.000	0,26	0,25
56.000-68.000	0,23	0,27
68.000-80.000	0,15	0,21
80.000-92.000	0,06	0,09

15.9 O polietileno de alta densidade pode ser clorado pela indução de uma substituição aleatória de átomos de cloro em lugar dos átomos de hidrogênio.
(a) Determine a concentração de Cl (em %p) que deve ser adicionada se essa substituição ocorrer em 5% de todos os átomos originais de hidrogênio.
(b) Em quais aspectos esse polietileno clorado difere do cloreto de polivinila?

15.10 Qual é a diferença entre *configuração* e *conformação* em relação às cadeias de polímeros?

15.11 No caso de moléculas de polímeros lineares, o comprimento total da cadeia, L, depende do comprimento da ligação entre os átomos da cadeia, d, do número total de ligações na molécula, N, e do ângulo entre átomos adjacentes na cadeia principal, θ, da seguinte maneira:

$$L = Nd \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad (15.11)$$

Além disso, a distância média de uma extremidade à outra para uma série de moléculas de polímeros, r, conforme a Fig. 15.6, é igual a

$$r = d\sqrt{N} \qquad (15.12)$$

Um politetrafluoroetileno linear possui um peso molecular médio pelo número de moléculas de 500.000 g/mol; calcule os valores médios de L e de r para esse material.

15.12 Usando as definições para o comprimento total da cadeia molecular, L (Eq. 15.11), e a distância média de uma extremidade à outra da cadeia, r (Eq. 15.12), para um polietileno linear, determine **(a)** o peso molecular médio pelo número de moléculas para $L = 2500$ nm; e **(b)** o peso molecular médio pelo número de moléculas para $r = 20$ nm.

15.13 Esboce frações de uma molécula de poliestireno linear que sejam **(a)** sindiotática, **(b)** atática e **(c)** isotática.

15.14 Esboce estruturas mero cis e trans para o **(a)** butadieno e o **(b)** cloropreno.

15.15 Esboce a estrutura mero para cada um dos seguintes copolímeros alternados: **(a)** poli(butadieno-cloropreno), **(b)** poli(estireno-metil metacrilato), e **(c)** poli (acrilonitrila-cloreto de vinila).

15.16 O peso molecular médio pelo número de moléculas de um copolímero alternado de poli(estireno-butadieno) é de 1.350.000 g/mol; determine o número médio de unidades mero de estireno e poliestireno por molécula.

15.17 Calcule o peso molecular médio pelo número de moléculas de uma borracha nitrílica aleatória [copolímero poli(acrilonitrila-butadieno)] para a qual a fração de meros de butadieno é de 0,30. Considere que essa concentração corresponde a um grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 2000.

15.18 Tem-se conhecimento de que um dado copolímero alternado possui um peso molecular médio pelo número de moléculas de 250.000 g/mol, além de um grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 3420. Se um dos meros é o estireno, qual dentre os seguintes meros — etileno, propileno, tetrafluoroetileno e cloreto de vinila — é o outro mero? Por quê?

15.19 **(a)** Determine a razão entre os meros de butadieno e estireno em um copolímero que possui um peso molecular médio pelo peso de 350.000 g/mol e um grau de polimerização médio pelo peso das moléculas de 4425.
(b) A qual(is) tipo(s) de copolímero(s) esse copolímero irá pertencer, considerando as seguintes possibilidades: aleatório, alternado, por enxerto e em bloco? Por quê?

15.20 Copolímeros com ligações cruzadas que consistem em 60%p etileno e 40%p propileno podem ter propriedades elásticas semelhantes àquelas apresentadas pela borracha natural. Para um copolímero com essa composição, determine a fração de ambos os tipos de mero.

15.21 Um copolímero aleatório poli(isobutileno-isopreno) possui um peso molecular médio pelo peso das moléculas de 200.000 g/mol e um grau de polimerização médio pelo peso das moléculas de 3000. Calcule a fração de meros de isobutileno e de isopreno neste copolímero.

15.22 **(a)** Compare o estado cristalino em materiais metálicos e nos polímeros.
(b) Compare o estado não-cristalino na forma como ele se aplica aos polímeros e aos vidros cerâmicos.

15.23 Explique sucintamente por que a tendência que um polímero tem para se cristalizar diminui em função de um aumento no peso molecular.

15.24 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) diga se é possível ou não estabelecer se um polímero apresenta maior tendência em se cristalizar do que o outro; (2) se isso for possível, diga qual deles apresenta a maior tendência, e então cite a(s) razão(ões) para a sua escolha; e (3) se não for possível fazer essa determinação, então diga por que isso não é possível.

(a) cloreto de polivinila linear e sindiotático; poliestireno linear e isotático.
(b) Fenol-formaldeído em rede; *cis*-isopreno linear e com grande quantidade de ligações cruzadas.
(c) Polietileno linear; polipropileno isotático com poucas ramificações.
(d) Copolímero alternado poli(estireno-etileno); copolímero aleatório poli(cloreto de vinila-tetrafluoroetileno).

15.25 Calcule a densidade do polietileno totalmente cristalino. A célula unitária ortorrômbica para o polietileno está mostrada na Fig. 15.10; ainda, o equivalente a duas unidades mero do etileno está contido no interior de cada célula unitária.

15.26 A densidade do polipropileno totalmente cristalino à temperatura ambiente é de 0,946 g/cm^3. Ainda, à temperatura ambiente, a célula unitária para esse material é monoclínica e possui os seguintes parâmetros do retículo:

$a = 0{,}666$ nm
$b = 2{,}078$ nm
$c = 0{,}650$ nm
$\alpha = 90°$
$\beta = 99{,}62°$
$\gamma = 90°$

Se o volume de uma célula unitária monoclínica, V_{mono}, é uma função desses parâmetros do retículo de acordo com a expressão

$$V_{mono} = abc \text{ sen } \beta$$

determine o número de unidades mero por cada célula unitária.

15.27 As densidades e as cristalinidades percentuais associadas para dois materiais feitos em politetrafluoroetileno são as seguintes:

ρ (g/cm^3)	*Cristalinidade* (%)
2,144	51,3
2,215	74,2

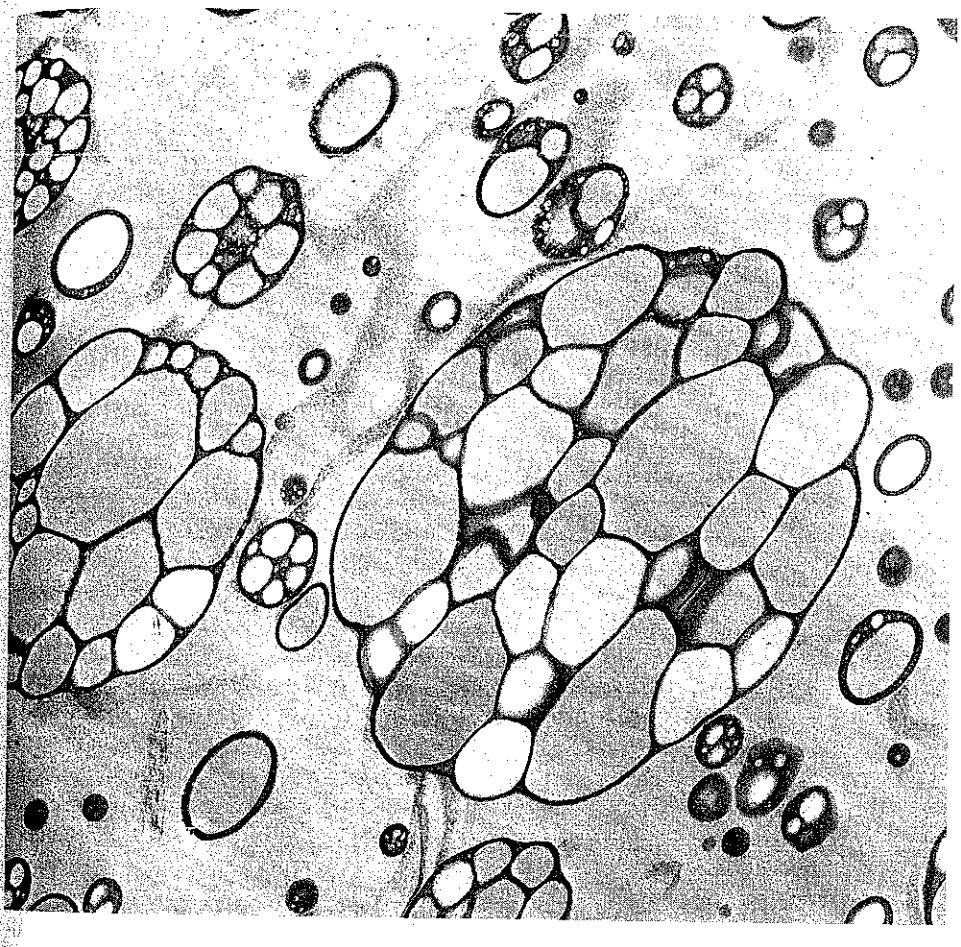
(a) Calcule as densidades do politetrafluoroetileno totalmente cristalino e do politetrafluoroetileno totalmente amorfo.
(b) Determine o percentual de cristalinidade de uma amostra que possui uma densidade de 2,26 g/cm^3.

15.28 As densidades e as cristalinidades percentuais associadas para dois materiais feitos em náilon 6,6 são as seguintes:

ρ (g/cm^3)	*Cristalinidade* (%)
1,188	67,3
1,152	43,7

(a) Calcule as densidades do náilon 6,6 totalmente cristalino e do náilon 6,6 totalmente amorfo.
(b) Determine a densidade de uma amostra que possui uma cristalinidade de 55,4%.

Capítulo 16 / Características, Aplicações e o Processamento dos Polímeros



Micrografia eletrônica de varredura de um poliestireno que foi tornado mais resistente ao impacto pela adição de uma fase borracha. A fase matriz contínua (cinzenta) é o poliestireno; a fina estrutura dispersa consiste em partículas tanto de poliestireno como de borracha (branca). Ampliação de 15.000×. (De E. R. Wagner e L. M. Robeson, *Rubber Chemistry and Technology*, 43, 1129, 1970. Reimpresso com permissão.)

Por que Estudar as *Características, as Aplicações e o Processamento dos Polímeros*?

Existem várias razões pelas quais um engenheiro deve saber algo sobre as características, as aplicações e o processamento dos materiais poliméricos. A compreensão dos mecanismos segundo os quais os polímeros se deformam elasticamente e plasticamente permite que se altere e controle os seus módulos de elasticidade e resistências (Seções 16.3 e 16.4). Ainda, podem ser incorporados aditivos aos materiais poliméricos que modificam um grande número de suas propriedades, incluindo resistência mecânica, resistência à abrasão, tenacidade, estabilidade térmica, rigidez, deteriorabilidade, cor e resistência à chama (Seção 16.12).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Confeccionar gráficos esquemáticos para os três tipos característicos de comportamento tensão-deformação observados nos materiais poliméricos.
2. Descrever/esboçar os vários estágios na deformação plástica de um polímero semicristalino (esferulítico).
3. Discutir a influência dos seguintes fatores sobre o módulo trativo e/ou limite de resistência à tração: (a) peso molecular, (b) grau de cristalinidade, (c) pré-deformação, e (d) o tratamento térmico de materiais não deformados.
4. Listar quatro características ou componentes estruturais de um polímero que afetam tanto a sua temperatura de fusão como a sua temperatura da transição vítrea.
5. Citar as diferenças em comportamento e estrutura molecular para polímeros termoplásticos e termofixos.
6. Descrever o mecanismo molecular segundo o qual os polímeros elastoméricos se deformam elasticamente.
7. Descrever sucintamente os mecanismos de polimerização por adição e por condensação.
8. Citar os cinco tipos de aditivos aos polímeros e, para cada um deles, indicar como ele modifica as propriedades.
9. Citar os sete tipos diferentes de aplicações dos polímeros e, para cada um deles, comentar as suas características gerais.
10. Citar e descrever sucintamente cinco técnicas de fabricação usadas para os polímeros plásticos.

16.1 Introdução

Este capítulo discute algumas das características importantes para os materiais poliméricos e, além disso, os vários tipos e técnicas de processamento.

CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS

16.2 Comportamento Tensão-Deformação

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas através de muitos dos mesmos parâmetros usados para os metais, isto é, o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e as resistências ao impacto e à fadiga. Para muitos materiais poliméricos, o ensaio simples tensão-deformação é empregado para a caracterização de alguns desses parâmetros mecânicos.[1] As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (a presença de água, oxigênio, solventes orgânicos etc.). São necessárias para os polímeros algumas modificações em relação às técnicas de ensaio e às configurações dos corpos de provas que são usados para os metais (Cap. 6), especialmente no caso dos materiais muito elásticos, como as borrachas.

São encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação tipicamente diferentes nos materiais poliméricos, como está representado na Fig. 16.1. A curva *A* ilustra o comportamento tensão-deformação apresentado por um polímero frágil, mostrando que este sofre fratura enquanto se deforma elasticamente. O comportamento apresentado pelo material plástico, curva *B*, é semelhante àquele encontrado para muitos materiais metálicos; a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação apresentada pela curva *C* é totalmente elástica; essa elasticidade, típica da borracha (grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão), é apresentada por uma classe de polímeros conhecida como **elastômeros**.

O módulo de elasticidade (chamado de *módulo de tração* ou, algumas vezes, somente *módulo*, no caso dos polímeros) e a ductilidade em termos do alongamento percentual são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais (Seção 6.6). No caso dos polímeros plásticos (curva *B*, Fig. 16.1), o limite de escoamento é tomado como sendo um valor máximo na curva, o que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear (Fig. 16.2); a tensão nesse ponto máximo é o limite de escoamento (σ_y). Além do mais, o limite de resistência à tração (*LRT*) corresponde ao nível de tensão no qual a fratura ocorre (Fig. 16.2); o *LRT* pode ser maior ou menor do que σ_y. A resistência, no caso desses polímeros plásticos, é tomada normalmente como sendo o limite de resistência à tração. A Tabela 16.1

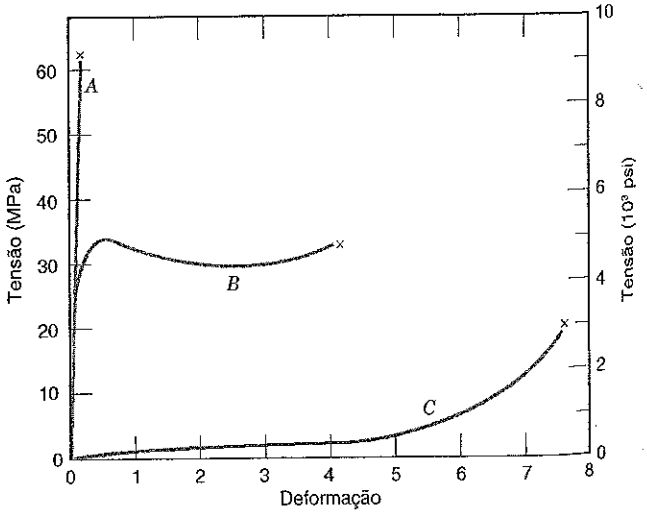


Fig. 16.1 O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva *A*), plásticos (curva *B*) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva *C*).

[1]Norma ASTM D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics" (Método Padronizado para Ensaio das Propriedades de Tração dos Plásticos).

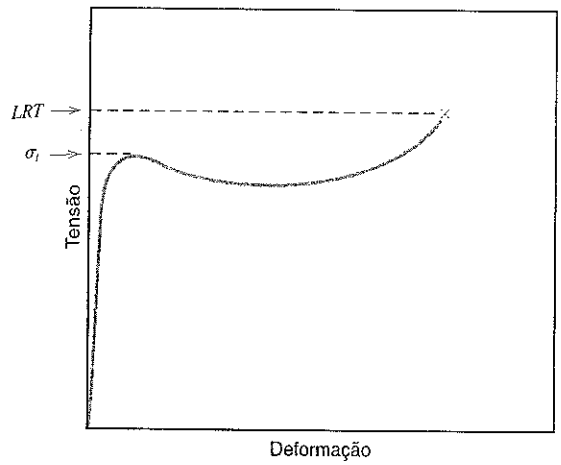


Fig. 16.2 Curva esquemática tensão-deformação para um polímero plástico mostrando como os limites de elasticidade e de resistência à tração são determinados.

fornece essas propriedades mecânicas para vários materiais poliméricos; listas mais completas são fornecidas nos Apêndices B.2, B.3 e B.4.

Os polímeros são, em muitos aspectos, mecanicamente diferentes dos metais. Por exemplo, o módulo para materiais poliméricos altamente elásticos pode ser tão reduzido quanto 7 MPa (10^3 psi), mas também pode ser tão elevado quanto 4 GPa ($0,6 \times 10^6$ psi) para alguns dos polímeros muito rígidos; para os metais, os valores do módulo são muito mais elevados e variam entre 48 e 410 GPa (7×10^6 a 60×10^6 psi). Os limites de resistência à tração máximos para os polímeros são da ordem de 100 MPa (15.000 psi); já para algumas ligas metálicas alcançam 4100 MPa (600.000 psi). E, enquanto os metais raramente se alongam de maneira plástica além de 100%, alguns polímeros muito elásticos podem experimentar alongamentos de até 1000%.

Ademais, as características mecânicas dos polímeros são muito mais sensíveis a mudanças de temperatura na vizinhança da temperatura ambiente. Considere o comportamento tensão-deformação para o polimetil metacrilato (Plexiglas) a várias temperaturas entre 4 e 60°C (40 e 140°F) (Fig. 16.3). Várias características dessa figura são dignas de observação, como sejam: o aumento da temperatura produz (1) uma diminuição do módulo de elasticidade, (2) uma redução do limite de resistência à tração e (3) uma melhoria da ductilidade — a 4°C (40°F) o material é totalmente frágil, enquanto uma deformação plástica considerável é obtida tanto a 50 como a 60°C (122 e 140°F, respectivamente).

A influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico também pode ser importante. Em geral, uma diminuição da taxa de deformação apresenta a mesma influência sobre as características tensão-deformação que um aumento da temperatura; isto é, o material se torna mais mole e mais dúctil.

A compreensão dos mecanismos da deformação dos polímeros é importante para que possamos ser capazes de administrar as características mecânicas desses materiais. Nesse sentido, os modelos de deformação para dois tipos diferentes de polímeros, quais sejam, os polímeros semicristalinos e os elastoméricos, merecem a nossa atenção. A rigidez e a resistência dos materiais semicristalinos são, com freqüência, considerações importantes; os mecanismos das deformações elástica e plástica serão tratados na próxima seção, enquanto os métodos usados para enrijecer e aumentar a resistência desses materiais serão discutidos na Seção 16.4. Por outro lado, os elastômeros são usados com base nas suas propriedades elásticas incomuns; o mecanismo de deformação desses polímeros será tratado na Seção 16.8.

Tabela 16.1 Características Mecânicas à Temperatura Ambiente de Alguns dos Polímeros Mais Comuns

Material	*Densidade Relativa*	*Módulo de Tração [GPa (ksi)]*	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Limite de Escoamento [MPa (ksi)]*	*Alongamento na Fratura (%)*
Polietileno (baixa densidade)	0,917-0,932	0,17-0,28 (25-41)	8,3-31,4 (1,2-4,55)	9,0-14,5 (1,3-2,1)	100-650
Polietileno (alta densidade)	0,952-0,965	1,06-1,09 (155-158)	22,1-31,0 (3,2-4,5)	26,2-33,1 (3,8-4,8)	10-1200
Cloreto de polivinila	1,30-1,58	2,4-4,1 (350-600)	40,7-51,7 (5,9-7,5)	40,7-44,8 (5,9-6,5)	40-80
Politetrafluoroetileno	2,14-2,20	0,40-0,55 (58-80)	20,7-34,5 (3,0-5,0)	—	200-400
Polipropileno	0,90-0,91	1,14-1,55 (165-225)	31-41,4 (4,5-6,0)	31,0-37,2 (4,5-5,4)	100-600
Poliestireno	1,04-1,05	2,28-3,28 (330-475)	35,9-51,7 (5,2-7,5)	—	1,2-2,5
Polimetil metacrilato	1,17-1,20	2,24-3,24 (325-470)	48,3-72,4 (7,0-10,5)	53,8-73,1 (7,8-10,6)	2,0-5,5
Fenol-formaldeído	1,24-1,32	2,76-4,83 (400-700)	34,5-62,1 (5,0-9,0)	—	1,5-2,0
Náilon 6,6	1,13-1,15	1,58-3,80 (230-550)	75,9-94,5 (11,0-13,7)	44,8-82,8 (6,5-12)	15-300
Poliéster (PET)	1,29-1,40	2,8-4,1 (400-600)	48,3-72,4 (7,0-10,5)	59,3 (8,6)	30-300
Policarbonato	1,20	2,38 (345)	62,8-72,4 (9,1-10,5)	62,1 (9,0)	110-150

Fonte: *Modern Plastics Encyclopedia '96.* Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies. Reimpresso com permissão.

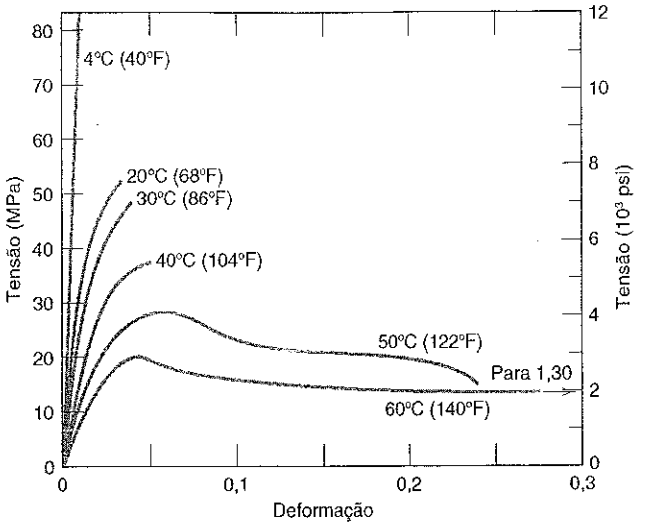


Fig. 16.3 A influência da temperatura sobre as características tensão-deformação do polimetil metacrilato. (De T. S. Carswell e H. K. Nason, "Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics", *Symposium on Plastics*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1944. Copyright, ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpresso com permissão.)

16.3 Deformação de Polímeros Semicristalinos

Muitos polímeros semicristalinos na sua forma bruta irão apresentar a estrutura esferulítica que foi descrita na Seção 15.11. Com o objetivo de relembrar, vamos repetir aqui que cada esferulite consiste em numerosas fitas com cadeias dobradas, ou lamelas, que se irradiam para fora a partir do centro. Separando essas lamelas, existem áreas compostas por um material amorfo (Fig. 15.14); as lamelas adjacentes estão conectadas através de cadeias de ligação que passam através dessas regiões amorfas.

MECANISMO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA

O mecanismo da deformação elástica nos polímeros semicristalinos em resposta a tensões de tração é o alongamento das moléculas da cadeia desde as suas conformações estáveis, na direção da tensão aplicada, pela dobra e o estiramento das fortes ligações covalentes presentes na cadeia. Também pode existir algum ligeiro deslocamento das moléculas adjacentes, o qual sofre a resistência de ligações secundárias ou de van der Waals relativamente fracas. Além disso, uma vez que os polímeros semicristalinos são compostos tanto por regiões cristalinas como por regiões amorfas, eles podem, em um certo sentido, ser considerados materiais compósitos. Como tal, o módulo de elasticidade pode ser tomado como sendo uma combinação dos módulos para as fases cristalina e amorfa.

MECANISMO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

O mecanismo da deformação plástica é mais bem descrito pelas interações que existem entre as regiões lamelares e as regiões amorfas intermediárias em resposta à aplicação de uma carga de tração. Esse processo ocorre em vários estágios, mostrados esquematicamente no diagrama da Fig. 16.4. Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar, antes da deformação, estão mostrados na Fig. 16.4*a*. Durante o estágio inicial da deformação (Fig. 16.4*b*), as cadeias nas regiões amorfas deslizam umas contra as outras e se alinham na direção do carregamento. Isso faz com que as fitas lamelares simplesmente deslizem umas contra as outras, à medida que as cadeias de ligação dentro das regiões amorfas se estendem. A continuação da deformação no segundo estágio ocorre pela inclinação das lamelas, de modo que as dobras da cadeia ficam alinhadas com o eixo de tração (Fig. 16.4*c*). Em seguida, segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas e permanecem presos uns aos outros através de cadeias de ligação (Fig. 16.4*d*). No estágio final (Fig. 16.4*e*), os blocos e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo da força de tração. Dessa forma, uma deformação por tração apreciável dos polímeros semicristalinos produz uma estrutura altamente orientada. Durante a deformação, as esferulites experimentam alterações de forma para níveis moderados de alongamento. Entretanto, para grandes deformações, a estrutura esferulítica é virtualmente destruída. Ainda é importante observar que, em grande parte, os processos representados na Fig. 16.4 são reversíveis. Isto é, se a deformação for interrompida em algum estágio arbitrário e a amostra for aquecida até uma temperatura elevada próxima à sua temperatura de fusão (isto é, se a amostra for recozida), o material irá se reverter até adquirir a estrutura esferulítica que era característica do seu estado não deformado. Além do mais, a amostra tenderá a se encolher novamente à forma que ela possuía antes da deformação; a extensão dessa recuperação de forma e de estrutura dependerá da temperatura de recozimento e também do grau de alongamento.

DEFORMAÇÃO MACROSCÓPICA

Alguns aspectos da deformação macroscópica dos polímeros semicristalinos merecem a nossa atenção. A curva tensão de tração-deformação para um material semicristalino que se encontrava inicialmente desprovido de orientação está mostrada na Fig. 16.5; também estão incluídas nesta figura as representações esquemáticas do perfil do corpo de prova durante vários estágios da deformação. Ficam evidentes a partir dessa curva os limites de escoamento superior e inferior, os quais são seguidos por uma região praticamente horizontal. No limite de escoamento superior, um pequeno pescoço se forma na seção útil do corpo de prova. Dentro deste pescoço, as cadeias se tornam orientadas (isto é, os eixos da cadeia ficam alinhados paralelamente à direção do alongamento), o que leva a um aumento de resistência localizado. Conseqüentemente, neste ponto existe uma resistência à continuidade da deformação, e o alongamento do corpo de prova prossegue pela propagação desse pescoço ao longo da seção útil. O fenômeno da orientação das cadeias acompanha essa extensão do pescoço. Esse comportamento sob tração pode ser comparado com aquele apresentado pelos metais dúcteis (Seção 6.6) para os quais, uma vez que um pescoço é formado, toda deformação subseqüente fica confinada no interior dessa região empescoçada.

16.4 Fatores que Influenciam as Propriedades Mecânicas dos Polímeros

Inúmeros fatores influenciam as características mecânicas dos materiais poliméricos. Por exemplo, já discutimos o efeito da temperatura e da taxa de deformação sobre o comportamento tensão-deformação (Seção 16.2, Fig. 16.3). Novamente, o aumen-

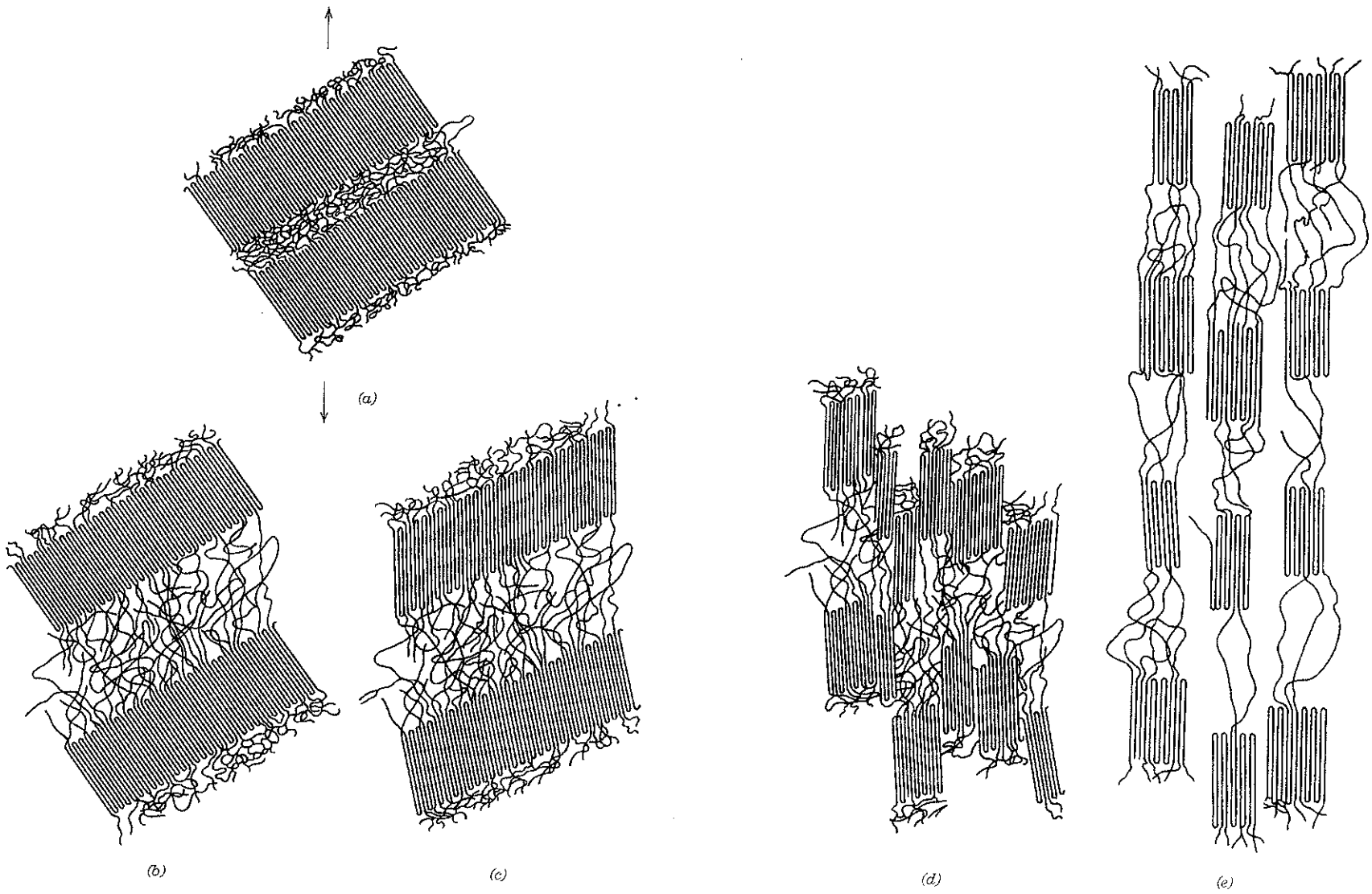


Fig. 16.4 Estágios na deformação de um polímero semicristalino. (*a*) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (*b*) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (*c*) Inclinação das dobras da cadeia lamelar durante o segundo estágio. (*d*) Separação de segmentos de blocos cristalinos durante o terceiro estágio. (*e*) Orientação dos segmentos de bloco e cadeias de ligação com o eixo de tração no estágio final da deformação. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright © 1974, pp. 500-501. Reimpresso sob permissão de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

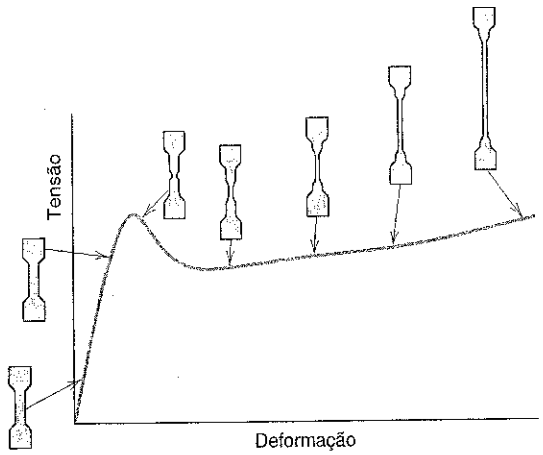


Fig. 16.5 Curva tensão-deformação em tração esquemática para um polímero semicristalino. Os contornos do corpo de prova durante vários estágios do processo de deformação estão incluídos na figura. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright © 1974, p. 488. Reimpresso sob permissão de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

to da temperatura ou a diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria da ductilidade.

Ainda, diversos fatores estruturais e de processamento possuem influências marcantes sobre o comportamento mecânico (isto é, resistência e módulo) dos materiais poliméricos. Ocorre um aumento na resistência sempre que qualquer restrição é imposta ao processo que está ilustrado na Fig. 16.4; por exemplo, o excesso de embaraços na cadeia ou um grau significativo de ligações intermoleculares inibe os movimentos relativos das cadeias. Deve-se observar que, embora as ligações intermoleculares secundárias (por exemplo, as ligações de van der Waals) sejam muito mais fracas do que as ligações covalentes principais, forças intermoleculares significativas resultam da formação de grande número de ligações de van der Waals entre as moléculas. Além disso, o módulo aumenta na medida em que aumentam tanto a força da ligação secundária quanto o alinhamento das cadeias. Iremos discutir agora como vários fatores estruturais e de processamento [quais sejam, peso molecular, grau de cristalinidade, pré-deformação (estiramento) e tratamentos térmicos] afetam o comportamento mecânico dos polímeros.

PESO MOLECULAR

A magnitude do módulo de tração não parece sofrer influência direta do peso molecular. Por outro lado, para muitos polímeros foi observado que o limite de resistência à tração aumenta em função de um aumento do peso molecular. Matematicamente, o *LRT* é uma função do peso molecular médio pelo número de moléculas, de acordo com a seguinte relação

$$LRT = LRT_{\infty} - \frac{A}{\overline{M}_n} \qquad (16.1)$$

onde LRT_{∞} representa o limite de resistência à tração no caso hipotético de um peso molecular infinito, e A é uma constante. O comportamento descrito por esta equação pode ser explicado pelo aumento no número de embaraços e entrelaces na cadeia com o aumento de $\overline{M}_n$.

GRAU DE CRISTALINIDADE

Para um polímero específico, o grau de cristalinidade pode ter uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas, uma vez que ele afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeia adjacentes. Essas ligações secundárias estão muito menos presentes nas regiões amorfas, em virtude do desalinhamento das cadeias. Como conseqüência, o módulo de tração para os polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade. Por exemplo, para o polietileno, o módulo aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza quando a fração de cristalinidade é aumentada de 0,3 para 0,6.

Além disso, quando se aumenta a cristalinidade de um polímero, tem-se geralmente também um aumento da sua resistência; também o material tende a se tornar mais frágil. A influência da química e da estrutura da cadeia (ramificações, estereoisomerismo etc.) sobre o grau de cristalinidade foi discutida no Cap. 15.

Os efeitos tanto do percentual de cristalinidade como do peso molecular sobre o estado físico do polietileno estão representados na Fig. 16.6.

PRÉ-DEFORMAÇÃO POR ESTIRAMENTO

Em termos comerciais, uma das técnicas mais importantes utilizadas para aprimorar a resistência mecânica e o módulo de tração consiste em se deformar o polímero permanentemente em tração. Esse procedimento é algumas vezes chamado de *estiramento*, e corresponde ao processo de extensão do pescoço que foi ilustrado esquematicamente na Fig. 16.5. O estiramento é o análogo dos polímeros ao processo de encruamento nos metais. Esta é uma técnica importante de enrijecimento e aumento de resistência, empregada na produção de fibras e películas. Durante o estiramento, as cadeias moleculares deslizam umas sobre as outras e se tornam altamente orientadas. Para os materiais semicristalinos, as cadeias assumem conformações que são semelhantes àquela que está representada esquematicamente na Fig. 16.4*e*.

Os graus de aumento de resistência e de enrijecimento dependerão do nível de deformação (ou de extensão) do material.

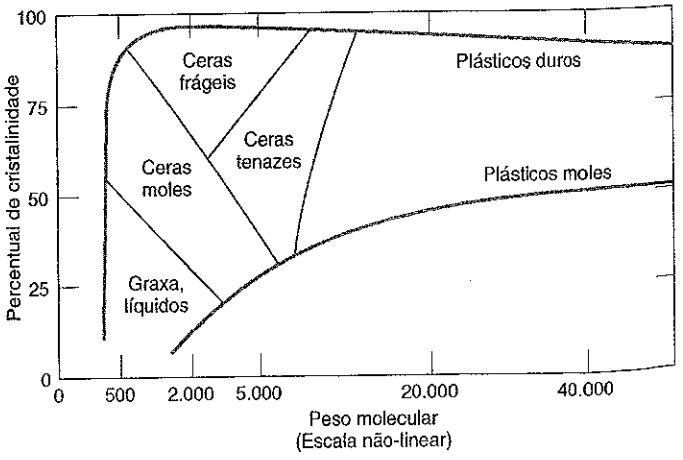


Fig. 16.6 A influência do grau de cristalinidade e do peso molecular sobre as características físicas do polietileno. (De R. B. Richards, "Polyethylene — Structure, Crystallinity and Properties," *J. Appl. Chem.*, **1**, 370, 1951.)

Ademais, as propriedades dos polímeros estirados são altamente anisotrópicas. Para aqueles materiais estirados em tração uniaxial, os valores do módulo de tração e do limite de resistência à tração são significativamente maiores na direção da deformação do que nas demais direções. O módulo de tração na direção do estiramento pode ser melhorado por um fator de até aproximadamente três em relação ao material não submetido a estiramento. Em um ângulo de 45° do eixo de tração, o módulo assume um valor mínimo; nessa orientação, possui um valor da ordem de um quinto daquele apresentado pelo polímero não estirado.

O limite de resistência à tração paralelo à direção da orientação pode ser melhorado por um fator de pelo menos dois a cinco em relação àquele apresentado pelo material não orientado. Por outro lado, perpendicular à direção do alinhamento, o limite de resistência à tração é reduzido em algo da ordem de um terço à metade.

Para um polímero amorfo que tenha sido estirado a uma temperatura elevada, a estrutura molecular orientada é retida somente quando o material é resfriado rapidamente até a temperatura ambiente; esse procedimento dá origem aos efeitos de aumento de resistência e de enrijecimento descritos no parágrafo anterior. Por outro lado, se após o estiramento o polímero for mantido à temperatura do estiramento, as cadeias moleculares irão se relaxar (isto é, as tensões serão aliviadas) e irão assumir conformações aleatórias características do estado anterior à deformação; como conseqüência, o estiramento não terá qualquer efeito sobre as características mecânicas do material.

TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico (ou recozimento) de polímeros semicristalinos leva a modificações no tamanho e na perfeição dos cristalitos, bem como na estrutura esferulita. Para materiais que não tenham sido estirados e que são submetidos a tratamentos térmicos com tempo constante, o aumento da temperatura de recozimento leva ao seguinte: (1) um aumento do módulo de tração, (2) um aumento do limite de escoamento e (3) uma redução da ductilidade. Deve ser observado que esses efeitos do recozimento são opostos àqueles tipicamente observados para os materiais metálicos (Seção 7.12), quais sejam, enfraquecimento, amolecimento e melhoria da ductilidade.

Para algumas fibras poliméricas submetidas ao estiramento, a influência do recozimento sobre o módulo de tração é contrária àquela apresentada por materiais que não tenham sido estirados, isto é, o módulo diminui em função de um aumento na temperatura de recozimento devido a uma perda da orientação da cadeia e a uma cristalinidade induzida pela deformação.

16.5 Fenômenos da Cristalização, da Fusão e da Transição Vítrea

Considerando que as propriedades mecânicas dos polímeros são altamente sensíveis a mudanças de temperatura, as várias seções subseqüentes serão dedicadas a discussões relacionadas às características térmicas e termomecânicas desses materiais. Começamos abordando os fenômenos da cristalização, da fusão e da transição vítrea. A cristalização é o processo segundo o qual, mediante resfriamento, uma fase sólida ordenada (isto é, cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular altamente aleatória. A transformação por fusão é o processo inverso, que ocorre quando um polímero é aquecido. O fenômeno da transição vítrea ocorre com polímeros amorfos ou que não sejam cristalizáveis, os quais, quando resfriados a partir de um líquido fundido, se tornam sólidos rígidos, porém ainda retêm a estrutura molecular desordenada característica do estado líquido; conseqüentemente, eles podem ser considerados como se fossem líquidos congelados (ou sólidos amorfos). Obviamente, alterações nas propriedades físicas e mecânicas acompanham a cristalização, a fusão e a transição vítrea. Além do mais, no caso dos polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas irão experimentar um processo de fusão (e de cristalização), enquanto as áreas não-cristalinas passam através de uma transição vítrea.

CRISTALIZAÇÃO

É importante a compreensão do mecanismo e da cinética da cristalização dos polímeros, uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais. A cristalização de um polímero fundido ocorre através dos processos de nucleação e de crescimento, tópicos que foram discutidos no contexto das transformações de fases nos metais na Seção 10.3. Para os polímeros, com o resfriamento através da temperatura de fusão ocorre a formação de núcleos nos pontos onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas (Fig. 15.13). A temperaturas acima da temperatura de fusão, esses núcleos são instáveis devido às vibrações térmicas dos átomos, as quais tendem a romper os arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuação da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as camadas com cadeias dobradas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas (Fig. 15.14), existe um aumento no raio da esferulite.

A dependência da cristalização em relação ao tempo é a mesma que existe para muitas transformações em estado sólido (Fig. 10.1); isto é, uma curva com formato sigmoidal resulta quando a fração da transformação (isto é, a fração cristalizada) é plotada em função do logaritmo do tempo (a uma temperatura constante). Tal gráfico está apresentado na Fig. 16.7 para a cristalização do polipropileno a três temperaturas diferentes. Matematicamente, a fração cristalizada, y, é uma função do tempo, t, de acordo com a equação de Avrami, Eq. 10.1, conforme a expressão

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \qquad (10.1)$$

onde k e n representam constantes independentes do tempo, cujos valores dependem do sistema que está sendo cristalizado. Normalmente, a extensão da cristalização é medida pelas alterações no volume da amostra, uma vez que existirá uma diferença no volume para as fases líquida e cristalizada. A taxa de cristalização pode ser especificada da mesma maneira como foi feito para as transformações discutidas na Seção 10.3, e de acordo com a Eq. 10.2; isto é, a taxa é igual ao inverso do tempo necessário para que a cristalização prossiga até 50% da sua conclusão. Essa taxa é dependente da temperatura de cristalização (Fig. 16.7) e também do peso molecular do polímero; a taxa diminui em função de um aumento do peso molecular.

Para o polipropileno, a obtenção de uma cristalinidade de 100% não é possível. Por isso, na Fig. 16.7 o eixo vertical possui uma escala que se baseia na "fração cristalizada normalizada". Um valor de 1,0 para esse parâmetro corresponde ao nível de cristalização mais elevado que é atingido durante os ensaios, o qual, na realidade, é menor do que o equivalente a uma cristalização completa.

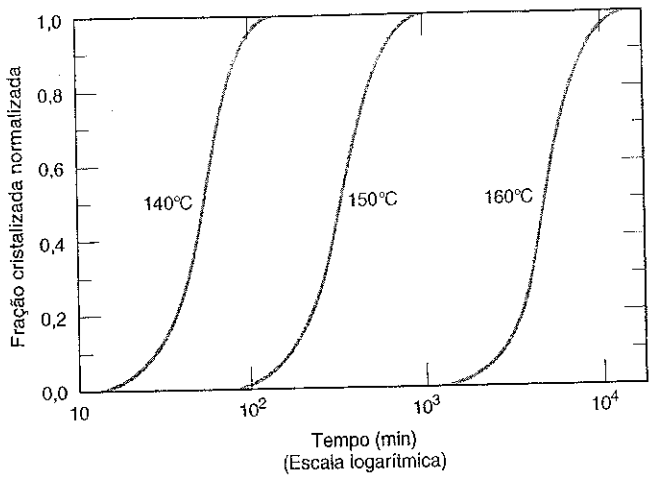


Fig. 16.7 Gráfico da fração cristalizada normalizada em função do logaritmo do tempo para o polipropileno a temperaturas constantes de 140°C, 150°C e 160°C. (Adaptado de P. Parrini e G. Corrieri, *Makromol. Chem.*, **62**, 83, 1963. Reimpresso sob permissão de Hüthig & Wepf Publishers, Zug, Switzerland.)

FUSÃO

A fusão de um cristal de polímero corresponde à transformação de um material sólido, contendo uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso, onde a estrutura é altamente aleatória; esse fenômeno ocorre, através do aquecimento, à **temperatura de fusão**, T_f. Existem várias características que distinguem a fusão dos polímeros que não são normalmente observadas nos metais e nas cerâmicas; essas características são conseqüência das estruturas moleculares dos polímeros e de sua morfologia cristalina lamelar. Em primeiro lugar, a fusão de polímeros ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas, fenômeno que será discutido em maiores detalhes abaixo. Além disso, o comportamento do processo de fusão depende do passado (histórico) da amostra, e em particular da temperatura em que a amostra foi cristalizada. A espessura das lamelas com cadeias dobradas dependerá da temperatura de cristalização; quanto mais grossas forem as lamelas, maior será a temperatura de fusão do polímero. E, finalmente, o comportamento aparente da fusão é uma função da taxa de aquecimento; o aumento dessa taxa resulta em uma elevação da temperatura de fusão.

Como foi observado na seção anterior, os materiais poliméricos respondem a tratamentos térmicos que produzem alterações estruturais e de suas propriedades. Um aumento na espessura lamelar pode ser induzido pelo recozimento a uma temperatura imediatamente inferior à temperatura de fusão. O recozimento também eleva a temperatura de fusão do polímero.

A TRANSIÇÃO VÍTREA

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos e é devida a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. Com o resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material com as características de uma borracha e, finalmente, em um sólido rígido. A temperatura na qual o polímero experimenta a transição do estado no qual apresenta características de uma borracha para o estado rígido é chamada de **temperatura de transição vítrea**, T_v. Obviamente, essa seqüência de eventos ocorre na ordem inversa quando um vidro rígido a uma temperatura inferior a T_v é aquecido. Além disso, mudanças bruscas em outras propriedades físicas acompanham essa transição vítrea: por exemplo, a rigidez (Fig. 16.12), a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica.

TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTREA

As temperaturas de fusão e de transição vítrea são parâmetros importantes em relação às aplicações de serviço dos polímeros. Elas definem, respectivamente, os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações, especialmente no caso de polímeros semicristalinos. A temperatura de transição vítrea pode também definir a temperatura superior para o uso de materiais vítreos amorfos. Além disso, T_f e T_v também influenciam os procedimentos de fabricação e processamento para polímeros e compósitos polímero-matriz. Essas questões serão discutidas em seções posteriores deste capítulo.

As temperaturas nas quais a fusão e/ou a transição vítrea ocorrem para um polímero são determinadas da mesma maneira que para os materiais cerâmicos, ou seja, a partir de um gráfico do volume específico (o inverso da densidade) em função da temperatura. A Fig. 16.8 é um desses gráficos, onde as curvas *A* e *C*, para polímeros amorfos e cristalinos, respectivamente, possuem as mesmas configurações que seus análogos cerâmicos (Fig. 14.3).[2] Para o material cristalino, existe uma alteração descontínua no volume específico à temperatura de fusão, T_f. A curva para o material totalmente amorfo é contínua, porém experimenta uma ligeira diminuição na sua inclinação na temperatura de transição vítrea, T_v. No caso de um polímero semicristalino (curva *B*), o comportamento é intermediário entre esses extremos, onde são observados os fenômenos tanto de fusão como da transição vítrea; T_f e T_v são propriedades das respectivas fases cristalina e amorfa no material semicristalino. Como foi discutido acima, os comportamentos que estão representados na Fig. 16.8 irão depender da taxa de resfriamento ou de aquecimento. A Tabela 16.2 e o Apêndice E apresentam temperaturas de fusão e de transição vítrea que são representativas de vários polímeros.

FATORES QUE INFLUENCIAM AS TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Temperatura de Fusão

Durante a fusão de um polímero irá necessariamente ocorrer um rearranjo das moléculas na transformação de um estado molecular ordenado para um estado molecular desordenado. A química e a estrutura molecular irão influenciar a habilidade das moléculas que compõem as cadeias de polímero para efetuar esses arranjos e, portanto, irão afetar também a temperatura de fusão.

A rigidez da cadeia, que é controlada pela facilidade com que ocorre a rotação ao redor das ligações químicas ao longo da cadeia, possui um efeito pronunciado. A presença na cadeia de ligações duplas, bem como de grupos aromáticos, diminui a flexibilidade da cadeia e causa um aumento no valor de T_f. Além disso, o tamanho e o tipo dos grupos laterais influenciam a flexibilidade e a liberdade rotacional da cadeia; grupos laterais volumosos ou grandes tendem a restringir a rotação molecular e a elevar o valor de T_f. Por exemplo, o polipropileno possui uma

[2]Deve-se observar que nenhum polímero na engenharia é 100% cristalino; a curva *C* está incluída na Fig. 16.8 para ilustrar o comportamento extremo que seria apresentado por um material totalmente cristalino.

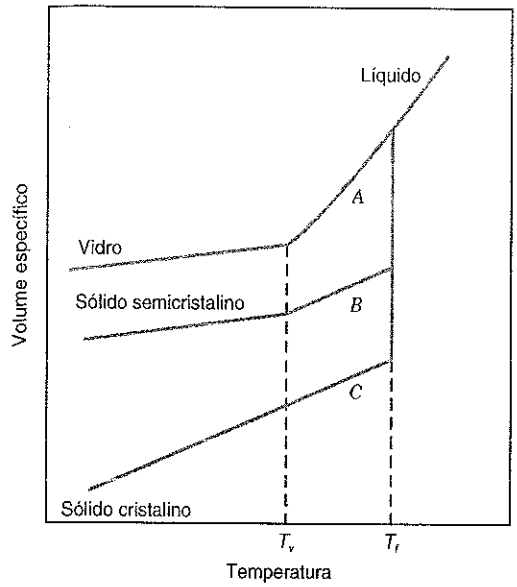


Fig. 16.8 Gráfico do volume específico em função da temperatura para um processo de resfriamento do fundido líquido, para polímeros totalmente amorfo (curva *A*), semicristalino (curva *B*) e cristalino (curva *C*).

temperatura de fusão mais elevada do que o polietileno (175°C e 115°C, respectivamente; ver Tabela 16.2); o grupo lateral metil, CH_3, no polipropileno é maior do que o átomo de hidrogênio, H, encontrado no polietileno. A presença de grupos laterais polares (por exemplo, Cl, OH e CN), mesmo não sendo excessivamente grande, leva a forças de ligação intermoleculares que são significativas e, conseqüentemente, a valores de T_f relativamente elevados. Isso pode ser verificado através da comparação das temperaturas de fusão para o polipropileno (175°C) e para o cloreto de polivinila (212°C).

Para um polímero específico, a temperatura de fusão também dependerá do peso molecular. Para pesos moleculares relativamente baixos, o aumento do valor de $\overline{M}$ (ou do comprimento da cadeia) é responsável por um aumento no valor de T_f (Fig. 16.9). Além disso, a fusão de um polímero ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas, portanto, irá existir uma faixa de valores de T_f, e não uma única temperatura de fusão. Isso ocorre porque cada polímero será composto por moléculas que possuem uma variedade de pesos moleculares (Seção 15.5) e porque T_f depende do peso molecular. Para a maioria dos polímeros, essa faixa de temperaturas de fusão será normalmente da ordem de vários graus Celsius. Aquelas temperaturas de fusão que foram citadas na Tabela 16.2 e no Apêndice E estão próximas às extremidades superiores dessas faixas.

O nível de ramificações também irá afetar a temperatura de fusão de um polímero. A introdução de ramificações laterais introduz defeitos no material cristalino e reduz a temperatura de fusão. O polietileno de alta densidade, sendo um polímero predominantemente linear, tem uma temperatura de fusão (137°C, Tabela 16.2) mais elevada do que o polietileno de baixa densidade (115°C), que possui algumas ramificações.

Temperatura de Transição Vítrea

Mediante o aquecimento através de temperatura de transição vítrea, o polímero amorfo sólido se transforma de um estado rígido para um estado de borracha. De maneira correspondente, as moléculas que estão virtualmente congeladas nas suas posições a uma temperatura abaixo de T_v começam a experimentar movimentos de rotação e translação quando a temperatura está acima de T_v. Dessa forma, o valor da temperatura de transição vítrea dependerá das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia; a maioria desses fatores e as influências destes são os mesmos apresentados pela temperatura de fusão, conforme discutido acima. Novamente, a flexibilidade da cadeia é reduzida e o valor de T_v é aumentado pelos seguintes fatores:

1. A presença de grupos laterais volumosos; conforme Tabela 16.2, os respectivos valores para o polipropileno e o poliestireno são −18°C e 100°C.
2. Átomos laterais polares ou grupos de átomos; isso pode ser confirmado pela comparação dos valores de T_v para o cloreto de polivinila e para o polipropileno (87°C e −18°C, respectivamente).
3. Ligações duplas na cadeia e grupos aromáticos na cadeia, os quais tendem a enrijecer a cadeia molecular principal.

O aumento do peso molecular também tende a aumentar a temperatura de transição vítrea, como está observado na Fig. 16.9. Uma pequena quantidade de ramificações tenderá a reduzir o valor de T_v; por outro lado, uma grande densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e, como conseqüência, eleva a temperatura de transição vítrea. Alguns polímeros amorfos possuem ligações cruzadas, as quais, conforme observado, elevam o valor de T_v; as ligações cruzadas restringem o movimento

Tabela 16.2 Temperaturas de Fusão e de Transição Vítrea para Alguns Materiais Poliméricos Mais Comuns

Material	*Temperatura de Transição Vítrea* [°C (°F)]	*Temperatura de Fusão* [°C (°F)]
Polietileno (baixa densidade)	−110 (−165)	115 (240)
Politetrafluoroetileno	−97 (−140)	327 (620)
Polietileno (alta densidade)	−90 (−130)	137 (279)
Polipropileno	−18 (0)	175 (347)
Náilon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poliéster (PET)	69 (155)	265 (510)
Cloreto de polivinila	87 (190)	212 (415)
Poliestireno	100 (212)	240 (465)
Policarbonato	150 (300)	265 (510)

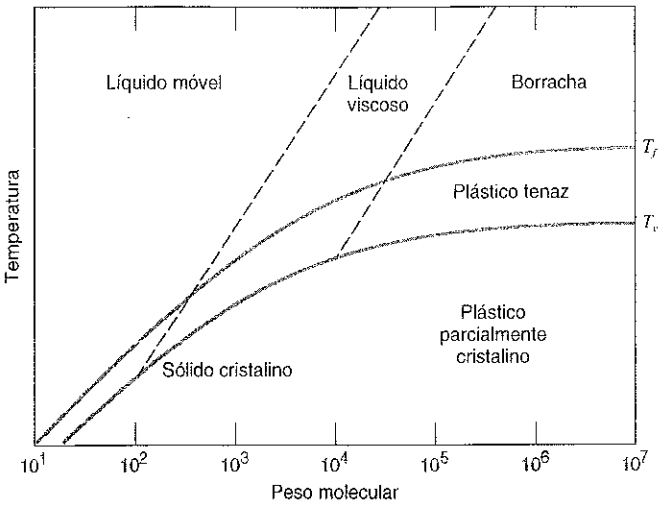


Fig. 16.9 Dependência das propriedades de um polímero, bem como das temperaturas de fusão e de transição vítrea, em relação ao peso molecular. (De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition. Copyright © 1984 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

molecular. Com uma alta densidade de ligações cruzadas, o movimento molecular fica virtualmente impossibilitado; o movimento molecular em larga escala fica impedido, ao ponto de estes polímeros não experimentarem uma transição vítrea ou seu conseqüente amolecimento.

A partir da discussão anterior fica evidente que essencialmente as mesmas características moleculares aumentam ou diminuem os valores tanto da temperatura de fusão como da temperatura de transição vítrea; normalmente, o valor de T_v está situado aproximadamente entre 0,5 e 0,8T_f (em Kelvin). Conseqüentemente, no caso de um homopolímero, não é possível variar de maneira independente os valores de T_f e T_v. Um maior grau de controle sobre esses dois parâmetros é possível pela síntese e a utilização de materiais copoliméricos.

16.6 Polímeros Termoplásticos e Termofixos

Um esquema de classificação dos materiais poliméricos é feito de acordo com a sua resposta mecânica a temperaturas elevadas. Os *termoplásticos* (ou **polímeros termoplásticos**) e os *termofixos* (ou **polímeros termofixos**) compreendem as duas subdivisões desses materiais. Os termoplásticos amolecem quando são aquecidos (e por fim se liquefazem) e endurecem quando são resfriados, processos que são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos. Esses materiais são fabricados normalmente pela aplicação simultânea de calor e pressão. Em nível molecular, à medida que a temperatura é elevada as forças de ligação secundárias são diminuídas (devido ao aumento do movimento molecular), de modo tal que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Uma degradação irreversível resulta quando a temperatura de um polímero termoplástico fundido é aumentada ao ponto em que as vibrações moleculares se tornam violentas o suficiente para quebrar as ligações covalentes principais. Além disso, os termoplásticos são relativamente moles e dúcteis. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos.

Os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros quando submetidos a aplicação de calor e não amolecem com um aquecimento subseqüente. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas. A ligação cruzada geralmente é extensa, porquanto 10 a 50% das unidades mero da cadeia têm ligações cruzadas. Somente aquecendo-se a temperaturas excessivas é que irá ocorrer o rompimento dessas ligações cruzadas e a degradação do polímero. Os polímeros termofixos são geralmente mais duros, mais fortes e mais frágeis do que os polímeros termoplásticos, e possuem melhor estabilidade dimensional. A maioria dos polímeros com ligações cruzadas e em rede, entre eles as borrachas vulcanizadas, os epóxis e as resinas fenólicas e algumas resinas poliéster, são do tipo termofixo.

16.7 Viscoelasticidade

Sabemos que um polímero amorfo pode se comportar como um vidro a temperaturas baixas, como um sólido com as características de uma borracha a temperaturas intermediárias (acima da temperatura de transição vítrea) e como um líquido viscoso à medida que a temperatura é aumentada ainda mais. Para deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico a temperaturas baixas pode ser elástico; isto é, em conformidade com a lei de Hooke, $\sigma = E\epsilon$. Nas temperaturas mais altas, prevalece o comportamento viscoso ou tal qual o de um líquido. Em temperaturas intermediárias, encontra-se um sólido com as características de uma borracha, o qual exibe características mecânicas que são uma combinação desses dois extremos; essa condição é conhecida por **viscoelasticidade**.

A deformação elástica é instantânea, o que significa que a deformação total ocorre no instante em que a tensão é aplicada ou liberada (isto é, a deformação é independente do tempo). Além do mais, com a liberação das tensões externas a deformação é totalmente recuperada; a amostra assume as suas dimensões originais. Esse comportamento está representado na Fig. 16.10*b* como a deformação em função do tempo para a curva carga instantânea-tempo mostrada na Fig. 16.10*a*.

Em contraste, para um comportamento totalmente viscoso a deformação não é instantânea; isto é, em resposta à aplicação de uma tensão, a deformação é retardada ou dependente do tempo. Ainda, essa deformação não é reversível ou completamente recuperada após a tensão ter sido liberada. Esse fenômeno está demonstrado na Fig. 16.10*d*.

Para um comportamento viscoelástico intermediário, a imposição de uma tensão da maneira mostrada na Fig. 16.10*a* resulta em uma deformação elástica instantânea, que é seguida por uma deformação viscosa, dependente do tempo, o que se constitui em uma forma de anelasticidade (Seção 6.4); esse comportamento está ilustrado na Fig. 16.10*c*.

Um exemplo familiar desses extremos viscoelásticos é encontrado em um polímero de silicone que é vendido como uma novidade e conhecido por algumas pessoas como "gel bobo". Quando esse gel é enrolado na forma de uma bola e jogado contra uma superfície horizontal, ele pula e repica elasticamente; a taxa de deformação durante o rebote é muito rápida. Por outro lado, quando esse gel é tracionado com uma tensão que aumenta gradualmente, o material se alonga ou escoa, como se fosse um líquido altamente viscoso. Para este e para outros materiais viscoelásticos, a taxa de deformação determina se a deformação é elástica ou viscosa.

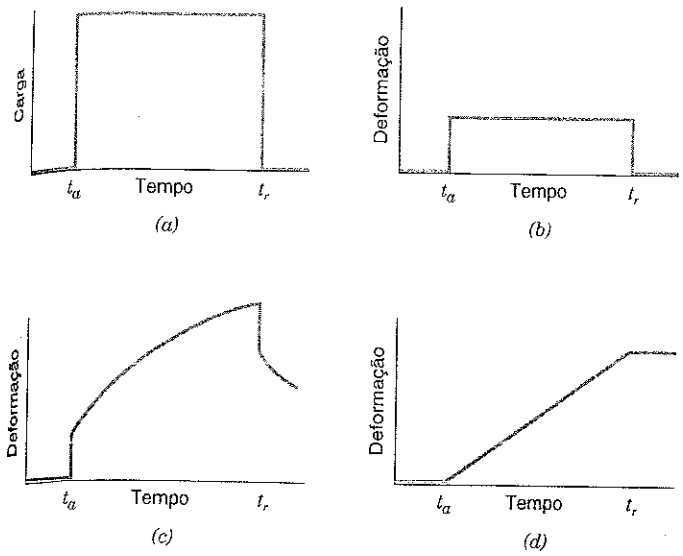


Fig. 16.10 (*a*) Carga ao longo do tempo, onde a carga é aplicada instantaneamente no instante t_a e liberada em t_r. Para o ciclo carga-tempo em (*a*), as respostas da deformação em função do tempo para comportamentos totalmente elástico (*b*), viscoelástico (*c*) e viscoso (*d*).

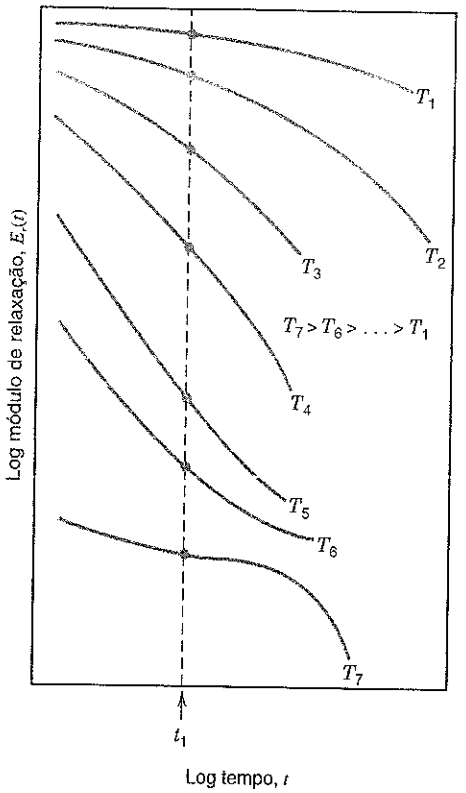


Fig. 16.11 Gráfico esquemático do logaritmo do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo para um polímero viscoelástico; as curvas isotermas foram geradas para temperaturas de T_1 a T_7. A dependência do módulo de relaxação em relação à temperatura é representada como o log $E_r(t_1)$ em função da temperatura.

MÓDULO DE RELAXAÇÃO VISCOELÁSTICO

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos depende tanto do tempo como da temperatura. Várias técnicas experimentais podem ser usadas para medir e quantificar esse comportamento. As medições da *relaxação de tensões* representam uma possibilidade. Com esses ensaios, inicialmente uma amostra é deformada rapidamente em tração, até um nível de deformação predeterminado e relativamente baixo. A tensão necessária para manter essa deformação é medida em função do tempo, enquanto a temperatura é mantida constante. Observa-se que a tensão diminui com o tempo devido a processos moleculares de relaxação de tensões que ocorrem dentro do polímero. Podemos definir um **módulo de relaxação**, $E_r(t)$, um módulo de elasticidade dependente do tempo e que se aplica aos polímeros viscoelásticos, por

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \tag{16.2}$$

onde $\sigma(t)$ representa a tensão dependente do tempo que é medida, e ϵ_0 representa o nível de deformação, o qual é mantido constante.

Além do mais, a magnitude do módulo de relaxação é uma função da temperatura; e para caracterizar mais completamente o comportamento viscoelástico de um polímero, devem ser conduzidas medições de relaxação de tensões isotérmicas ao longo de uma faixa de temperaturas. A Fig. 16.11 mostra um gráfico esquemático do logaritmo de $E_r(t)$ em função do logaritmo do tempo para um polímero que exibe um comportamento viscoelástico; estão incluídas várias curvas que foram geradas sob diferentes temperaturas. É importante observar nessa figura (1) a diminuição no valor de $E_r(t)$ com o transcorrer do tempo (correspondendo a um decaimento da tensão, Eq. 16.2) e (2) o deslocamento das curvas para menores níveis de $E_r(t)$ com o aumento da temperatura.

Para representar a influência da temperatura, são tomados pontos de dados em um instante do tempo específico do gráfico de log $E_r(t)$ em função do log tempo (por exemplo, t_1 na Fig. 16.11) e então plotados como log $E_r(t_1)$ em função da temperatura. A Fig. 16.12 mostra um desses gráficos para um poliestireno amorfo (atático); neste caso, t_1 foi tomado arbitrariamente como sendo 10 s após a aplicação da carga. Várias regiões distintas podem ser observadas na curva mostrada nesta figura. Para a primeira, nas temperaturas mais baixas, na região vítrea, o material é rígido e frágil, e o valor de $E_r(10)$ é aquele do módulo de elasticidade, que, inicialmente, é virtualmente independente da temperatura. Ao longo dessa faixa de temperaturas, as características deformação-tempo são conforme estão representadas na Fig. 16.10*b*. Em um nível molecular, as longas cadeias moleculares estão essencialmente congeladas nas suas posições a essas temperaturas.

À medida que a temperatura é aumentada, $E_r(10)$ cai abruptamente por um fator de aproximadamente 10^3 dentro de um intervalo de temperaturas de 20°C (35°F); essa região é algumas vezes chamada de região coriácea (como o couro), ou de transição vítrea, e o valor de T_v se encontra próximo da extremidade superior de temperaturas; para o poliestireno (Fig. 16.12), T_v = 100°C (212°F). Dentro dessa região de temperaturas, uma amostra de um polímero será coriácea; isto é, a deformação será dependente do tempo e não será totalmente recuperável quando da liberação de uma carga que estiver sendo aplicada, características que estão mostradas na Fig. 16.10*c*.

Dentro da região de temperaturas que compõe a plataforma onde prevalecem as características de uma borracha (elástica) (Fig. 16.12), o material deforma de uma maneira tal qual borracha; aqui estão presentes os componentes tanto elástico como viscoso, e a deformação é fácil de produzir porque o módulo de relaxação de tensões é relativamente baixo.

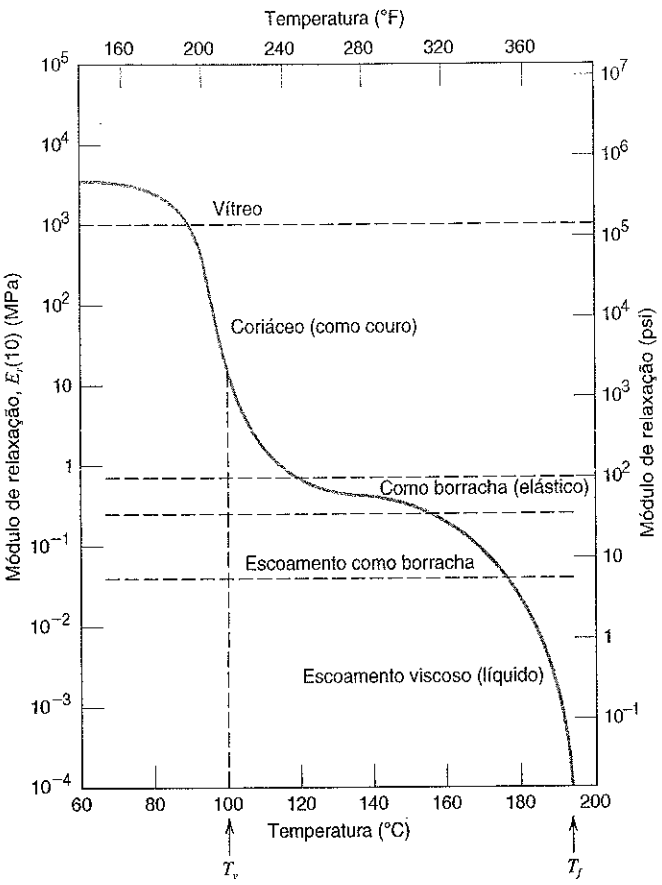


Fig. 16.12 Logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para o poliestireno amorfo, mostrando as cinco regiões que apresentam comportamento viscoelástico diferente. (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

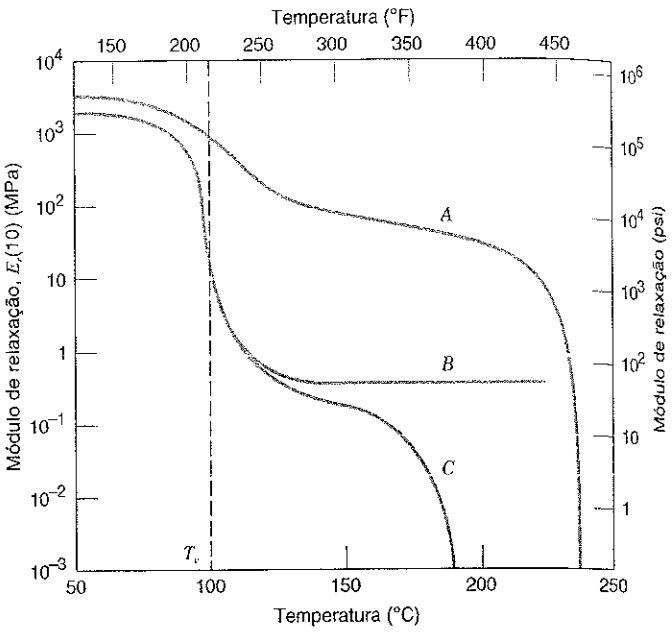


Fig. 16.13 Logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para um poliestireno isotático cristalino (curva *A*), um poliestireno atático com poucas ligações cruzadas (curva *B*) e um poliestireno amorfo (curva *C*). (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

As duas regiões finais de alta temperatura são as regiões de escoamento como borracha e de escoamento viscoso. Com o aquecimento através dessas temperaturas, o material experimenta uma transição gradual para um estado tal qual uma borracha mole, e finalmente para um líquido viscoso. Dentro da região de escoamento viscoso, o módulo diminui drasticamente com o aumento da temperatura; e, novamente, o comportamento deformação-tempo é como aquele que está representado na Fig. 16.10*d*. De um ponto de vista molecular, o movimento das cadeias se intensifica tanto que em um escoamento viscoso os segmentos de cadeia experimentam movimentos vibracionais e rotacionais bastante independentes uns dos outros. Nessas temperaturas, toda deformação é inteiramente viscosa.

Normalmente, o comportamento da deformação de um polímero viscoso é especificado em termos da viscosidade, que é uma medida da resistência de um material ao escoamento devido a forças de cisalhamento. A viscosidade foi discutida para os vidros inorgânicos na Seção 13.9.

A taxa de aplicação da tensão também influencia as características viscoelásticas. O aumento da taxa de carregamento possui a mesma influência que uma redução na temperatura.

O comportamento log $E_r(10)$ em função da temperatura para materiais à base de poliestireno com várias configurações moleculares está plotado na Fig. 16.13. A curva para o material amorfo (curva *C*) é a mesma que a curva da Fig. 16.12. Para um poliestireno atático com poucas ligações cruzadas (curva *B*), a região com características de borracha forma um platô que se estende até a temperatura na qual o polímero se decompõe; esse material não irá experimentar fusão. Para uma maior intensidade de ligações cruzadas, a magnitude do valor do platô $E_r(10)$ também irá aumentar. Os materiais como borracha ou elastoméricos demonstram esse tipo de comportamento e são usados normalmente sob temperaturas que se encontram dentro da faixa de temperaturas desse platô.

Também mostrada na Fig. 16.13 está a dependência em relação à temperatura para um poliestireno isotático quase totalmente cristalino (curva *A*). A diminuição no valor de $E_r(10)$ em T_v é muito menos pronunciada do que para os outros materiais à base de poliestireno, uma vez que apenas uma pequena fração volumétrica desse material é amorfa e experimenta a transição vítrea. Ademais, o módulo de relaxação é mantido em um valor relativamente elevado com o aumento da temperatura, até que se aproxime da sua temperatura de fusão T_f. A partir da Fig. 16.13, a temperatura de fusão desse poliestireno isotático é de aproximadamente 240°C (460°F).

FLUÊNCIA VISCOELÁSTICA

Muitos materiais poliméricos são suscetíveis a deformações dependentes do tempo quando o nível de tensão é mantido constante; tais deformações são chamadas de *fluência viscoelástica*. Esse tipo de deformação pode ser significativo mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas que se encontram abaixo do limite de escoamento do material. Por exemplo, os pneus de automóveis podem desenvolver pontos achatados em suas superfícies de contato quando o automóvel fica estacionado por períodos de tempo prolongados. Os ensaios de fluência com polímeros são conduzidos da mesma maneira que os ensaios com metais (Cap. 8); isto é, uma tensão (normalmente de tração) é aplicada instantaneamente e é mantida a um nível constante enquanto a deformação é medida como uma função do tempo. Além

disso, os testes são realizados sob condições isotérmicas. Os resultados de fluência são representados como um *módulo de fluência* dependente do tempo, $E_f(t)$, definido pela expressão

$$E_f(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \tag{16.3}$$

onde σ_0 representa a tensão constante aplicada e $\epsilon(t)$ é a deformação dependente do tempo. O módulo de fluência também é sensível à temperatura e diminui em função de um aumento da temperatura.

Em relação à influência da estrutura molecular sobre as características de fluência, como regra geral a suscetibilidade à fluência diminui [isto é, $E_f(t)$ aumenta] à medida que o grau de cristalinidade aumenta.

16.8 Deformação de Elastômeros

Uma das propriedades fascinantes dos materiais elastoméricos é a sua elasticidade, que se assemelha à da borracha. Isto é, eles possuem a habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito grandes e em seguida retornarem elasticamente, tais como molas, às suas formas originais. Esse comportamento foi, provavelmente, primeiro observado na borracha natural; entretanto, os últimos anos trouxeram a síntese de um grande número de elastômeros com uma ampla variedade de propriedades. As características típicas de tensão-deformação dos materiais elastoméricos estão mostradas na Fig. 16.1, curva *C*. Seus módulos de elasticidade são muito pequenos e, além disso, variam em função da deformação, uma vez que a curva tensão-deformação para esses materiais não é linear.

Em um estado sem tensões, um elastômero será amorfo e composto por cadeias moleculares altamente torcidas, dobradas e espiraladas. A deformação elástica, mediante a aplicação de uma carga de tração, consiste em desenrolar, destorcer e retificar as cadeias apenas parcialmente e, como resultado, alongá-las na direção da tensão, um fenômeno que está representado na Fig. 16.14. Com a liberação da tensão, as cadeias se enrolam novamente de acordo com as suas conformações antes da aplicação da tensão, e a peça macroscópica retorna à sua forma original.

A força motriz para a deformação elástica é um parâmetro termodinâmico chamado *entropia*, que é uma medida do grau de desordem no interior de um sistema; a entropia aumenta quando há um aumento na desordem. À medida que um elastômero é estirado e as cadeias ficam mais retilíneas e se tornam mais alinhadas, o sistema se torna mais ordenado. A partir deste estado, a entropia irá aumentar se as cadeias retornarem aos seus estados originais, com dobras e em espiral. Dois fenômenos intrigantes resultam desse efeito da entropia. Em primeiro lugar, quando esticado, um elastômero experimenta um aumento na sua temperatura; em segundo lugar, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da temperatura, o que é o comportamento oposto ao encontrado nos outros materiais (Fig. 6.8).

Vários critérios devem ser atendidos para que um polímero seja elastomérico: (1) Ele não deve ser facilmente cristalizável; os materiais elastoméricos são amorfos, possuindo cadeias moleculares naturalmente espiraladas e dobradas em seu estado sem a aplicação de tensões. (2) As rotações das ligações da cadeia devem estar relativamente livres, de modo que as cadeias retorcidas possam responder de imediato à aplicação de uma força. (3) Para que os elastômeros experimentem deformações elásticas relativamente grandes, o início do surgimento de uma deformação plástica deve ser retardado. A restrição dos movimentos das cadeias umas em relação às outras através da introdução de ligações cruzadas atende esse objetivo. As ligações cruzadas atuam como pontos de ancoragem entre as cadeias e impedem que ocorra deslizamento da cadeia; o papel das ligações cruzadas no processo de deformação está ilustrado na Fig. 16.14. Em muitos elastômeros, a formação das ligações cruzadas é realizada segundo um processo conhecido por vulcanização, que será discutido na Seção 16.15. (4) Finalmente, o elastômero deve estar acima da sua temperatura de transição vítrea. A temperatura mais baixa na qual esse comportamento típico de borracha persiste é a T_v (Fig. 16.12), que para muitos dos elastômeros mais comuns encontra-se entre -50 e $-90°C$ (-60 e $-130°F$). Abaixo da sua temperatura de transição vítrea, um elastômero se torna frágil, e o seu comportamento tensão-deformação lembra a curva *A* na Fig. 16.1.

16.9 Fratura de Polímeros

As resistências à fratura dos materiais poliméricos são baixas quando comparadas com aquelas para os metais e as cerâmicas. Como regra geral, o modo de fratura em polímeros termofixos é frágil. Em termos simples, associada com o processo de fratura está a formação de trincas nas regiões onde existe uma concentração localizada de tensões (isto é, riscos, entalhes e falhas afiladas). As ligações covalentes na estrutura em rede ou com ligações cruzadas são rompidas durante a fratura.

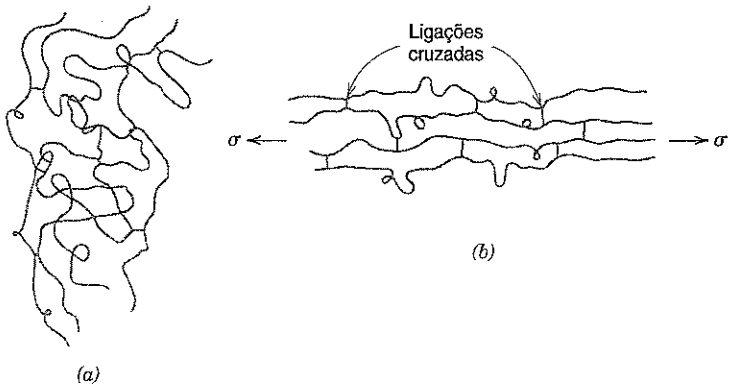


Fig. 16.14 Representação esquemática de moléculas de cadeias de polímeros com ligações cruzadas (*a*) em um estado sem tensões e (*b*) durante a deformação elástica em resposta à aplicação de uma tensão de tração. (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

No caso de polímeros termoplásticos, tanto a fratura dúctil como a fratura frágil são possíveis, e muitos desses materiais são capazes de experimentar uma transição dúctil-frágil. Os fatores que favorecem uma fratura frágil são redução na temperatura, aumento na taxa de deformação, presença de um entalhe afilado, maior espessura da amostra, e, adicionalmente, modificação da estrutura do polímero (química, molecular e/ou microestrutural). Os termoplásticos vítreos são frágeis a temperaturas relativamente baixas; à medida que a temperatura aumenta, eles se tornam dúcteis na vizinhança das suas temperaturas de transição vítrea e experimentam um escoamento plástico antes da fratura. Esse comportamento é demonstrado pelas características tensão-deformação do polimetil metacrilato na Fig. 16.3. A 4°C, o PMMA é totalmente frágil, enquanto a 60°C ele se torna extremamente dúctil.

Um fenômeno que precede com freqüência a fratura em alguns polímeros termoplásticos vítreos é o *fendilhamento*, ou formação de pequenas trincas. Associadas a essas trincas estão regiões com escoamento muito localizado, as quais levam à formação de pequenos microvazios interligados (Fig. 16.15*a*). Pontes fibrilares se formam entre esses microvazios onde as cadeias moleculares se tornam orientadas. Se a carga de tensão aplicada for suficiente, essas pontes se alongam e se quebram, fazendo com que os microvazios cresçam e coalesçam; à medida que esses microvazios coalescem, começam a se formar trincas, como está demonstrado na Fig. 16.15*b*. Um fendilhamento é diferente de uma trinca no sentido de que ele pode suportar uma carga através da sua face. Além disso, esse processo de crescimento do fendilhamento antes do trincamento absorve energia de fratura e aumenta efetivamente a tenacidade à fratura do polímero. Os fendilhamentos se formam em regiões altamente tensionadas que estão associadas a riscos, falhas e heterogeneidades moleculares; ainda mais, elas se propagam perpendicularmente à tensão de tração aplicada, e possuem tipicamente 5 μm ou menos de espessura. A Fig. 16.16 apresenta uma fotomicrografia onde um fendilhamento é mostrado.

Os princípios da mecânica da fratura que foram desenvolvidos na Seção 8.5 também se aplicam aos polímeros frágeis e quase frágeis; a suscetibilidade desses materiais à fratura quando uma trinca está presente pode ser expressa em termos da tenacidade à fratura em deformação plana. A magnitude de K_{Ic} dependerá das características do polímero (isto é, do peso molecular, da cristalinidade percentual etc.), bem como da temperatura, da taxa de deformação e do ambiente externo. A Tabela 8.1 e o Apêndice B.5 apresentam valores representativos de K_{Ic} para vários polímeros.

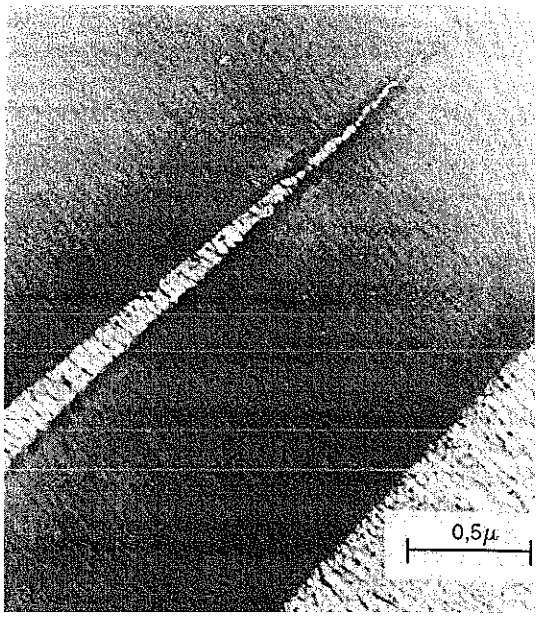


Fig. 16.16 Fotomicrografia de um fendilhamento em uma amostra de óxido de polifenileno. (De R. P. Kambour e R. E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", em *Polymer Science, A Materials Science Handbook*, A. D. Jenkins, Editor. Reimpresso com permissão de Elsevier Science Publishers.)

16.10 Características Diversas

RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O grau de resistência de um material polimérico a uma carga de impacto de uma peça com entalhe pode ser importante para algumas aplicações. Os ensaios Izod ou Charpy são geralmente conduzidos para avaliar a resistência ao impacto. Como ocorre com os metais, os polímeros podem exibir fraturas dúcteis ou frágeis quan-

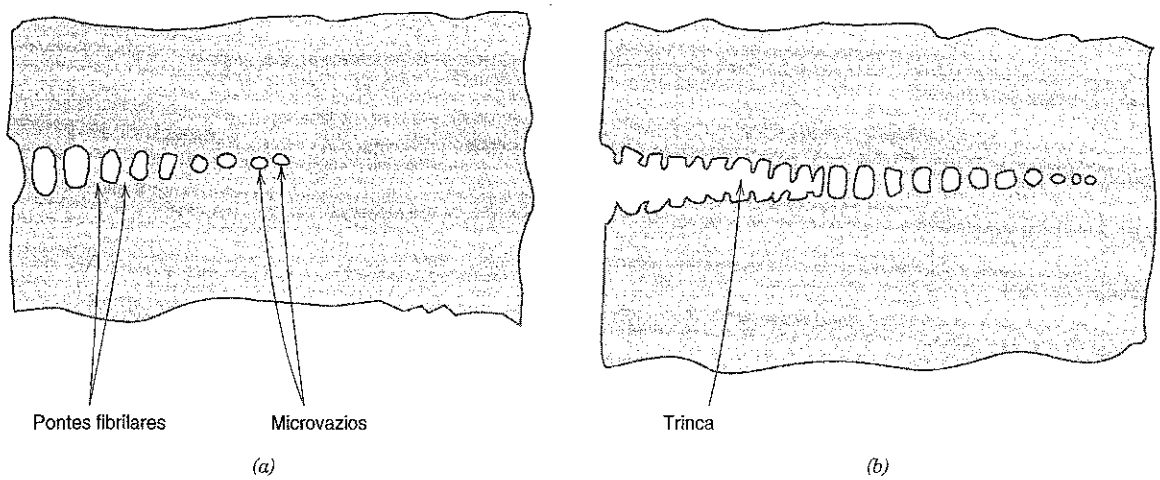


Fig. 16.15 Desenhos esquemáticos de (*a*) um fendilhamento mostrando microvazios e pontes fibrilares, e (*b*) um fendilhamento seguido por uma trinca. (De J. W. S. Hearle, *Polymers and Their Properties*, Vol. 1, *Fundamentals of Structure and Mechanics*, Ellis Horwood, Ltd., Chichester, West Sussex, England, 1982.)

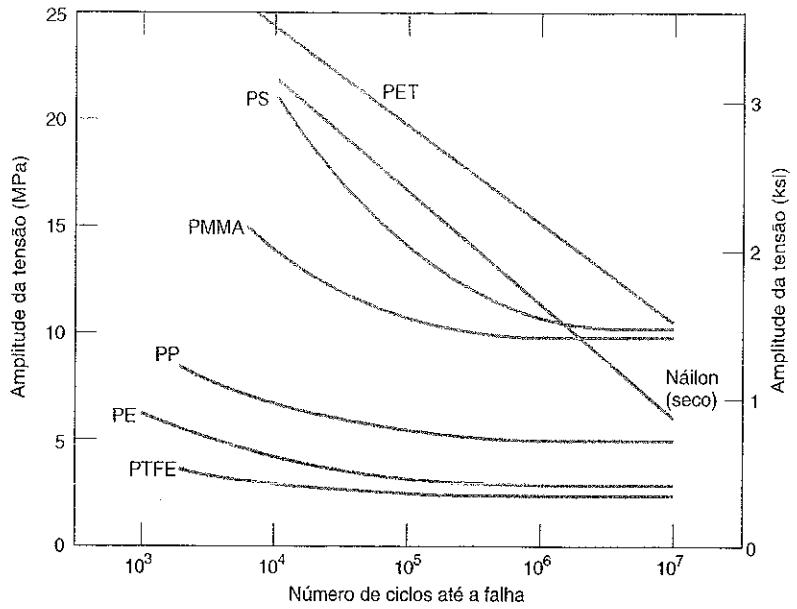


Fig. 16.17 Curvas de fadiga (amplitude da tensão em função do número de ciclos até a falha) para o polietileno tereftalato (PET), o náilon, o poliestireno (PS), o polimetil metacrilato (PMMA), polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o politetrafluoroetileno (PTFE). A freqüência utilizada durante a realização dos ensaios foi de 30 Hz. (De M. N. Riddell, "A Guide to Better Testing of Plastics", *Plast. Eng.*, Vol. 30, No. 4, p. 78, 1974.)

do são submetidos a condições de cargas de impacto, dependendo da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação e do modo de carregamento, como foi discutido na seção anterior. Tanto os polímeros cristalinos como os polímeros amorfos são frágeis a baixas temperaturas, e ambos possuem resistências ao impacto relativamente baixas. Entretanto, eles experimentam uma transição dúctil-frágil ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente estreita, semelhante àquela que foi mostrada para um aço na Fig. 8.17. Obviamente, a resistência ao impacto sofre uma diminuição gradual a temperaturas ainda mais altas à medida que o polímero começa a amolecer. Normalmente, as duas características de impacto mais desejáveis são uma elevada resistência ao impacto à temperatura ambiente e uma temperatura de transição dúctil-frágil que se encontre abaixo da temperatura ambiente.

FADIGA

Os polímeros podem experimentar falha por fadiga sob condições de carregamento cíclicas. Como ocorre com os metais, a fadiga ocorre em níveis de tensão que são baixos em comparação com o limite de escoamento. Os ensaios de fadiga realizados com os polímeros foram muito menos intensos do que os ensaios realizados com metais; entretanto, os dados de fadiga para ambos os materiais são plotados da mesma maneira, e as curvas resultantes possuem a mesma forma geral. As curvas de fadiga para vários polímeros comuns estão mostradas na Fig. 16.17, na forma da tensão em função do número de ciclos para a falha (em uma escala logarítmica). Alguns polímeros possuem um limite de fadiga (um nível de tensão no qual a tensão no momento da falha se torna independente do número de ciclos); outros polímeros não aparentam possuir tal limite. Como esperado, as resistências à fadiga e os limites de resistência à fadiga para os materiais poliméricos são muito menores do que para os metais.

O comportamento de fadiga dos polímeros é muito mais sensível à freqüência de carregamento do que o dos metais. Quando os polímeros são submetidos a ciclos com alta freqüência e/ou tensões relativamente grandes, pode ocorrer um aquecimento localizado; conseqüentemente, as falhas podem ser devidas a um amolecimento do material, e não um resultado de processos típicos de fadiga.

RESISTÊNCIA À RUPTURA E DUREZA

Outras propriedades mecânicas que algumas vezes apresentam uma influência sobre a adequação de um polímero para alguma aplicação particular são a resistência à ruptura e a dureza. A habilidade para resistir à ruptura é uma propriedade importante de alguns plásticos, especialmente aqueles usados como finas películas em embalagens. A *resistência à ruptura*, o parâmetro mecânico que é medido, é a energia exigida para rasgar ou romper uma amostra cortada que possua uma geometria padrão. As magnitudes do limite de resistência à tração e da resistência à ruptura estão relacionadas.

Como ocorre com os metais, a dureza representa a resistência de um material ao risco, à penetração, à marcação, e assim por diante. Os polímeros são mais moles do que os metais e as cerâmicas, e a maioria dos ensaios de dureza é conduzida de acordo com técnicas de penetração semelhantes àquelas descritas para os metais na Seção 6.10. Os ensaios Rockwell são usados com freqüência para os polímeros.[3] Outras técnicas de impressão empregadas são o Durômetro e o Barcol.[4]

APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO DOS POLÍMEROS

As grandes macromoléculas dos polímeros comercialmente úteis devem ser sintetizadas a partir de substâncias que possuem mo-

[3]Norma ASTM D785, "Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials" (Dureza Rockwell de Plásticos e Materiais Elétricos Isolantes).

[4]Norma ASTM D2240, "Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness" (Método Padronizado de Ensaio para Propriedades da Borracha — Dureza pelo Durômetro); e Norma ASTM D2583, "Standard Test Method for Indentation of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor" (Método Padronizado de Ensaio para Impressão de Plásticos Rígidos por Meio de uma Impressora Barcol).

léculas menores em um processo conhecido por polimerização. Assim sendo, as propriedades de um polímero podem ser modificadas e melhoradas pela inclusão de materiais aditivos. Finalmente, uma peça acabada com uma forma desejada deve ser moldada durante uma operação de conformação. Esta seção trata dos processos de polimerização e das várias formas de aditivos; os procedimentos de conformação específicos são discutidos de acordo com o tipo do polímero.

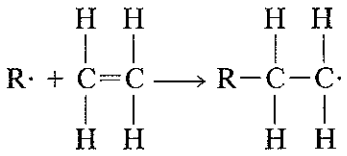
16.11 Polimerização

A síntese dos polímeros com grandes pesos moleculares é chamada de *polimerização*; este é simplesmente o processo segundo o qual as unidades monoméricas se unem umas às outras para gerar cada uma das moléculas gigantes constituintes. Na maioria das vezes, as matérias-primas para os polímeros sintéticos são derivadas do carvão e de produtos da indústria do petróleo, os quais são compostos por moléculas que possuem baixos pesos moleculares. As reações segundo as quais o processo de polimerização ocorre estão agrupadas em duas classificações gerais — adição e condensação — de acordo com o mecanismo de reação, como será discutido abaixo.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

A **polimerização por adição** (algumas vezes chamada de *polimerização por reação em cadeia*) é um processo segundo o qual unidades monoméricas bifuncionais são fixadas, uma de cada vez, conforme uma cadeia, para formar uma macromolécula linear; a composição da molécula resultante é um múltiplo exato do monômero reagente original.

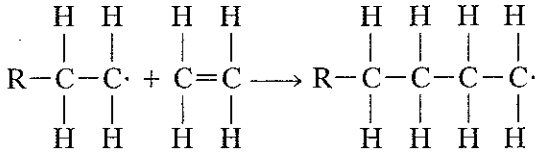
Três estágios distintos — iniciação, propagação e terminação — estão envolvidos na polimerização por adição. Durante a etapa de iniciação, um centro ativo capaz de propagação é formado através de uma reação entre uma espécie iniciadora (ou catalisadora) e uma unidade monomérica. Esse processo já foi demonstrado para o polietileno (Eq. 15.1), e é repetido da seguinte forma:



$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot \qquad (16.4)$$

Novamente, R· representa o iniciador ativo, e · é um elétron não emparelhado.

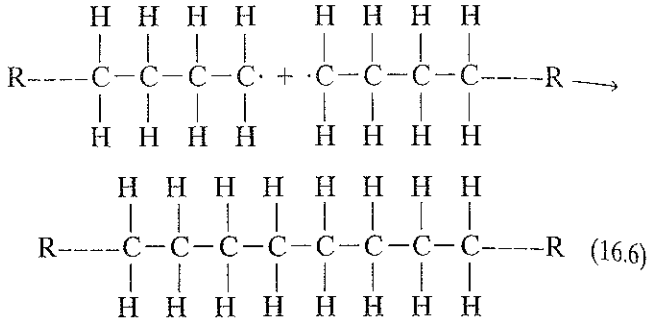
A propagação envolve o crescimento linear da molécula à medida que unidades do monômero se fixam umas às outras em sucessão para produzir a molécula da cadeia, a qual é representada, novamente para o polietileno, da seguinte forma:



$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot \qquad (16.5)$$

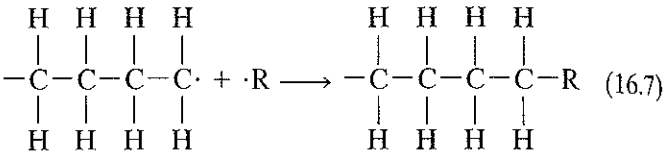
O crescimento da cadeia é relativamente rápido; o período necessário para desenvolver uma molécula que consiste em, por exemplo, 1000 unidades mero é da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} s.

A propagação pode terminar ou encerrar de diferentes maneiras. Em primeiro lugar, as extremidades ativas de duas cadeias que se propagam podem reagir entre si ou se ligar para formar uma molécula não-reativa, como a seguir:



$$R{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_m{-}R \longrightarrow R{-}(CH_2{-}CH_2)_{n+m+2}{-}R \qquad (16.6)$$

dessa forma terminando o crescimento de cada cadeia. Ou, uma extremidade de cadeia ativa pode reagir com um iniciador ou outra espécie química que possui uma única ligação ativa, da seguinte forma:



$$-CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot R \longrightarrow -CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R \qquad (16.7)$$

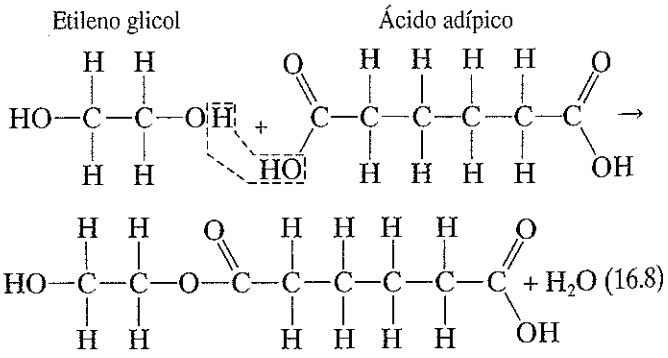
com o conseqüente encerramento do crescimento da cadeia.

O peso molecular é governado pelas taxas relativas dos processos de iniciação, propagação e terminação. Normalmente, eles são controlados para garantir a produção de um polímero que possua o grau de polimerização desejado.

A polimerização por adição é usada na síntese do polietileno, do polipropileno, do cloreto de polivinila e do poliestireno, bem como de muitos copolímeros.

POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

A **polimerização por condensação** (ou *reação em estágios*) consiste na formação de polímeros mediante reações químicas intermoleculares etapa por etapa, que normalmente envolvem mais de um tipo de monômero; geralmente existe um subproduto de pequeno peso molecular, como a água, que é eliminado. Nenhum componente reagente possui a fórmula química da unidade mero que se repete, e a reação intermolecular ocorre toda vez que uma unidade mero repetida é formada. Por exemplo, considere a formação de um poliéster a partir da reação entre o etileno glicol e o ácido adípico; a reação intermolecular é a seguinte:



$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + HO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH + H_2O \qquad (16.8)$$

Esse processo em etapas se repete sucessivamente, produzindo, neste caso, uma molécula linear. A química da reação específica não é importante, mas sim o mecanismo de polimerização por condensação. Ademais, os tempos de reação para a condensação são geralmente mais longos do que para a polimerização por adição.

As reações de condensação produzem com freqüência monômeros trifuncionais capazes de formarem polímeros com ligações cruzadas e em rede. Os poliésteres e os fenóis-formaldeídos termofixos, os náilons e os policarbonatos são produzidos atra-

vés de polimerização por condensação. Alguns polímeros, como o náilon, podem ser polimerizados por ambas as técnicas.

16.12 Aditivos para Polímeros

A maioria das propriedades dos polímeros que foram discutidas anteriormente neste capítulo é intrínseca a esses materiais, isto é, elas são características ou são fundamentais a um polímero específico. Algumas dessas propriedades estão relacionadas com a estrutura molecular e são controladas por ela. Muitas vezes, entretanto, torna-se necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas em um nível muito superior ao que é possível através de uma simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Substâncias exógenas, chamadas *aditivos*, são introduzidas intencionalmente para melhorar ou modificar muitas dessas propriedades e, dessa forma, tornar um polímero mais útil para determinado serviço. Entre os aditivos típicos estão incluídos os materiais de enchimento ou de carga, os agentes plasticizantes, estabilizadores, corantes e retardadores de chama.

ENCHIMENTOS

Os materiais de **enchimento** ou de carga são adicionados aos polímeros mais freqüentemente para melhorar o limite de resistência à tração e à compressão, a resistência à abrasão, tenacidade, a estabilidade dimensional e térmica, além de outras propriedades. Os materiais usados como enchimentos particulados incluem a farinha de madeira (serragem em pós muito finos), a farinha e areia de sílica, a argila, o talco, o calcário e até mesmo alguns polímeros sintéticos. Os tamanhos das partículas variam desde 10 nm até dimensões macroscópicas. Uma vez que esses materiais mais baratos substituem parte do volume do polímero mais caro, o custo do produto final é reduzido.

PLASTICIZANTES

A flexibilidade, a ductilidade e a tenacidade dos polímeros podem ser melhoradas com o auxílio de aditivos conhecidos por **plasticizantes**. A sua presença também produz reduções na dureza e na rigidez. Os plasticizantes são geralmente líquidos que possuem baixas pressões de vapor e baixos pesos moleculares. As pequenas moléculas de plasticizantes ocupam posições entre as grandes cadeias de polímeros, aumentando efetivamente a distância entre as cadeias com uma redução na ligação intermolecular secundária. Os plasticizantes são usados comumente em polímeros intrinsecamente frágeis à temperatura ambiente, tais como o cloreto de polivinila e alguns dos copolímeros de acetato. De fato, um plasticizante reduz a temperatura da transição vítrea, de modo que nas condições ambientes os polímeros podem ser usados em aplicações que exigem algum grau de flexibilidade e ductilidade. Essas aplicações incluem sua utilização como lâminas finas ou películas, tubos, capas de chuva e cortinas.

ESTABILIZADORES

Alguns materiais poliméricos, sob condições ambientais normais, estão sujeitos a uma rápida deterioração, geralmente em termos de sua integridade mecânica. Mais freqüentemente, essa deterioração é um resultado da exposição do material à luz, em particular à radiação ultravioleta, e também à oxidação (Seção 18.12). A radiação ultravioleta interage com as ligações covalentes ao longo da cadeia, causando o seu rompimento, o que pode também resultar na formação de algumas ligações cruzadas. A deterioração por oxidação é uma conseqüência da interação química entre átomos de oxigênio e as moléculas de polímeros. Os aditivos que atuam contra esses processos de deterioração são chamados **estabilizadores**.

CORANTES

Os **corantes** conferem uma cor específica a um polímero; eles podem ser adicionados na forma de tinturas ou pigmentos. As moléculas em uma tintura na realidade se dissolvem e se tornam parte da estrutura molecular do polímero. Os pigmentos são materiais de enchimento que não se dissolvem, mas permanecem como uma fase separada; normalmente, eles possuem um pequeno tamanho de partícula, são transparentes, e possuem um índice de refração próximo daquele do polímero onde eles são adicionados. Outros conferem opacidade e também cor ao polímero.

RETARDADORES DE CHAMA

A inflamabilidade dos materiais poliméricos é uma preocupação importante, principalmente nas indústrias de tecidos e de brinquedos infantis. A maioria dos polímeros é inflamável na sua forma pura; as exceções são aqueles que contêm teores significativos de cloro e/ou flúor, tais como o cloreto de polivinila e o politetrafluoroetileno. A resistência à inflamabilidade dos demais polímeros combustíveis pode ser melhorada através de aditivos chamados **retardadores de chama**. Esses retardantes podem funcionar pela interferência no processo de combustão através da fase gasosa ou pela iniciação de uma reação química que cause um resfriamento da região da combustão e um encerramento da queima.

16.13 Tipos de Polímeros

Existem muitos tipos diferentes de materiais poliméricos que nos são familiares e para os quais existe uma ampla variedade de aplicações. Esses compreendem os plásticos, os elastômeros (ou borrachas), as fibras, os revestimentos, os adesivos, as espumas e as películas. Dependendo das suas propriedades, um polímero específico pode ser usado em duas ou mais dessas categorias de aplicação. Por exemplo, um plástico, se dotado de ligações cruzadas e usado acima da sua temperatura da transição vítrea, pode se constituir em um elastômero satisfatório. Ou, um material fibroso pode ser usado como um plástico se ele não for estirado na forma de filamentos. Esta parte deste capítulo inclui uma discussão sucinta de cada um desses tipos de polímeros. Ainda mais, para cada um deles alguns dos métodos usuais de fabricação são comentados.

16.14 Plásticos

CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Possivelmente, o maior número de materiais poliméricos diferentes se enquadra dentro da classificação dos plásticos. O polietileno, o polipropileno, o cloreto de polivinila, o poliestireno e os fluorocarbonos, epóxis, fenólicos e poliésteres podem ser classificados como **plásticos**. Eles possuem uma grande variedade de combinações de propriedades. Alguns plásticos são muito rígidos e frágeis; outros são flexíveis, exibindo tanto deformações elásticas como plásticas quando são tensionados, e algumas vezes experimentam uma considerável deformação antes de fraturarem.

Os polímeros que se enquadram dentro dessa classificação podem ter qualquer grau de cristalinidade, e todas as estruturas e configurações moleculares (linear, ramificada, isotática etc.) são possíveis. Os materiais plásticos podem ser termoplásticos ou termofixos; de fato, essa é a maneira segundo a qual eles são geralmente subclassificados. Os nomes comerciais, as características e as aplicações típicas de vários plásticos são fornecidos na Tabela 16.3.

Tabela 16.3 Nomes Comerciais, Características e Aplicações Típicas para uma Variedade de Materiais Plásticos

Tipo do Material	*Nomes Comerciais*	*Principais Características da Aplicação*	*Aplicações Típicas*
		Termoplásticos	
Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	Abson Cycolac Kralastic Lustran Novodur Tybrene	Excepcional resistência e tenacidade, resistente à distorção térmica; boas propriedades elétricas; inflamável e solúvel em alguns solventes orgânicos	Revestimentos de refrigeradores, equipamentos para grama e jardim, brinquedos, dispositivos de segurança em auto-estradas
Acrílicos (polimetil metacrilato)	Acrylite Diakon Lucite Plexiglas	Excepcional transmissão da luz e resistência às intempéries; propriedades mecânicas apenas regulares	Lentes, recipientes transparentes de acronaves, equipamentos de desenho, cartazes de rua
Fluorocarbonos (PTFE ou TFE)	Teflon Fluon Halar Halon Hostaflon TF	Quimicamente inertes em quase todos os ambientes, excelentes propriedades elétricas; baixo coeficiente de atrito; podem ser usados a até 260°C (500°F); relativamente fracos e propriedades de escoamento a frio ruins	Vedações anticorrosivas, válvulas e tubulações para produtos químicos, mancais, revestimentos antiadesivos, peças de componentes eletrônicos para operação a altas temperaturas
Poliamidas (náilons)	Nylon Durethan Herox Nomex Ultramid Zytel	Boa resistência mecânica, resistência à abrasão e tenacidade; baixo coeficiente de atrito; absorvem água e alguns outros líquidos	Mancais, engrenagens, cames, buchas, cabos e puxadores, e revestimentos para fios e cabos
Policarbonatos	Baylon Iupilon Lexan Makrolon Merlon Nuclon	Dimensionalmente estáveis; baixa absorção de água; transparentes; resistência ao impacto e ductilidade muito boas; a resistência química não é excepcional	Capacetes de segurança, lentes, globos de luz, bases para filmes fotográficos
Polietileno	Alathon Alkathene Ethron Fortiflex Hi-fax Petrothene Rigidex Zendel	Quimicamente resistente, e isolante elétrico; duro e coeficiente de atrito relativamente baixo; baixa resistência e resistência às intempéries ruim	Garrafas flexíveis, brinquedos, tambores, peças de baterias, bandejas de gelo, materiais para películas de embalagem
Polipropileno	Bexphane Herculon Meraklon Moplen Poly-pro Pro-fax Propathene	Resistente à distorção pelo calor; excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga; quimicamente inerte; relativamente barato; resistência ruim à luz ultravioleta	Garrafas esterilizáveis, películas para embalagens, gabinetes de televisores, malas de bagagem
Poliestireno	Carinex Celatron Hostyren Lustrex Styron Vestyron	Propriedades elétricas e clareza ótica excelentes; boa estabilidade térmica e dimensional; relativamente barato	Azulejos de paredes, caixas de baterias, brinquedos, painéis de iluminação interna, carcaças de instrumentos
Vinis	Darvic Exon Geon Pee Vee Cee Pliovic Saran Tygon	Bons materiais de custo reduzido para uso geral; normalmente rígidos, mas podem ser feitos flexíveis pela adição de plasticizantes; freqüentemente copolimerizados; suscetíveis a distorção térmica	Revestimentos de pisos, tubulações, isolamento elétrico de fios, mangueiras de jardim, discos fonográficos

Tabela 16.3 Nomes Comerciais, Características e Aplicações Típicas para uma Variedade de Materiais Plásticos (continuação)

Tipo do Material	*Nomes Comerciais*	*Principais Características da Aplicação*	*Aplicações Típicas*
Poliéster (PET ou PETE)	Celanar Crastin Dacron Hylar Melinex Mylar Terylem	Uma das películas plásticas mais resistentes; excelentes resistências à fadiga e à ruptura, e resistência à umidade, ácidos, graxas, óleos e solventes	Fitas de gravação magnética, vestimentas, cordões de pneus de automóveis, recipientes de bebidas
		Polímeros Termofixos	
Epóxis	Araldite Epikote Epon Epi-rez Lekutherm Nepoxide	Excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão; dimensionalmente estáveis; boa adesão; relativamente baratos; boas propriedades elétricas	Moldes elétricos, ralos, adesivos, revestimentos protetores, usados com laminados de fibra de vidro
Fenólicos	Bakelite Amberol Arofene Durite Resinox	Excelente estabilidade térmica até acima de 150°C (300°F); podem ser combinados com um grande número de resinas, enchimentos etc.; baratos	Carcaças de motores, telefones, distribuidores de automóveis, acessórios elétricos
Poliésteres	Aropol Baygal Derakane Laguval Laminac Selectron	Excelentes propriedades elétricas e baixo custo; podem ser formulados para uso à temperatura ambiente ou a altas temperaturas; geralmente reforçados com fibras	Capacetes, barcos em fibra de vidro, componentes de carrocerias de automóveis, cadeiras, ventiladores

Fonte: Adaptado de C. A. Harper, Editor, *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright © 1975 por McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.

Diversos plásticos exibem propriedades notavelmente excepcionais. Para aplicações onde a transparência ótica é crítica, o poliestireno e o polimetil metacrilato são especialmente bem adequados; entretanto, torna-se essencial que o material seja altamente amorfo ou, se semicristalino, possua cristalitos muito pequenos. Os fluorocarbonos possuem um baixo coeficiente de atrito e são extremamente resistentes ao ataque por uma variedade de produtos químicos, mesmo a temperaturas relativamente elevadas. Eles são usados como revestimentos não aderentes em utensílios de cozinha, em mancais e buchas, e para componentes eletrônicos que operam a temperaturas elevadas.

TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO

Uma grande variedade de técnicas diferentes é empregada na conformação de materiais poliméricos. O método usado para um polímero específico depende de diversos fatores: (1) se o material é termoplástico ou termofixo; (2) se termoplástico, a temperatura na qual ele amolece; (3) a estabilidade atmosférica do material que está sendo conformado; (4) a geometria e o tamanho do produto acabado. Existem numerosas semelhanças entre algumas dessas técnicas e aquelas que são utilizadas para a fabricação dos materiais metálicos e cerâmicos.

A fabricação de materiais poliméricos ocorre normalmente a temperaturas elevadas e, com freqüência, com a aplicação de pressão. Os termoplásticos são conformados acima das suas temperaturas da transição vítrea, se amorfos, ou acima das suas temperaturas de fusão, se semicristalinos; deve ser mantida a aplicação de uma pressão à medida que a peça é resfriada, a fim de que o item conformado mantenha a sua forma. Um benefício econômico significativo de se usar termoplásticos é o fato de eles poderem ser reciclados; as peças de termoplásticos refugadas podem ser novamente fundidas e reconformadas em novas formas.

A fabricação de polímeros termofixos é realizada normalmente em dois estágios. Em primeiro lugar ocorre a preparação de um polímero linear (algumas vezes chamado pré-polímero) na forma de um líquido, que possui um baixo peso molecular. Esse material é convertido no produto final, duro e rígido, durante o segundo estágio, que é realizado normalmente em um molde que possui a forma desejada. Esse segundo estágio, que é chamado de "cura", pode ocorrer durante o aquecimento e/ou pela adição de catalisadores, e freqüentemente sob pressão. Durante a cura, ocorrem alterações químicas e estruturais em nível molecular: forma-se uma estrutura com ligações cruzadas ou em rede. Após a cura, os polímeros termofixos podem ser removidos de um molde enquanto ainda estão quentes, uma vez que agora eles estão dimensionalmente estáveis. Os polímeros termofixos são difíceis de ser reciclados, não fundem, são usáveis a temperaturas mais altas do que os polímeros termoplásticos e são quimicamente mais inertes.

A **moldagem** é o método mais comum para a conformação de polímeros plásticos. As várias técnicas de moldagem usadas incluem a moldagem por compressão, transferência, insuflação,

injeção e extrusão. Para cada uma, um plástico finamente peletizado ou granulado é forçado, a uma temperatura elevada e com pressão, a escoar para o interior, preencher e assumir a forma da cavidade de um molde.

Moldagem por Compressão e por Transferência

Para uma moldagem por compressão, as quantidades apropriadas do polímero e dos aditivos necessários, completamente misturados, são colocadas entre os membros macho e fêmea do molde, como está ilustrado na Fig. 16.18. Ambas as peças do molde são aquecidas; entretanto, somente uma dessas peças é móvel. O molde é fechado, e calor e pressão são aplicados, fazendo com que o material plástico se torne viscoso e se ajuste à forma do molde. Antes da moldagem, as matérias-primas podem ser misturadas e pressionadas a frio na forma de um disco, o qual é chamado preconformado. O preaquecimento do preconformado reduz o tempo e a pressão de moldagem, estende o tempo de vida útil da matriz e produz uma peça acabada mais uniforme. Essa técnica de moldagem se aplica à fabricação de polímeros tanto termoplásticos quanto termofixos; entretanto, o seu uso com polímeros termoplásticos consome maior tempo e é mais caro.

Na moldagem por transferência, que é uma variação da moldagem por compressão, os ingredientes sólidos são, em primeiro lugar, derretidos em uma câmara de transferência aquecida. À medida que o material fundido é injetado no interior da câmara do molde, a pressão é distribuída mais uniformemente sobre todas as superfícies. Esse processo é usado com polímeros termofixos e para peças que possuem geometrias complexas.

Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção, o análogo dos polímeros à fundição em matriz para os metais, é a técnica mais amplamente difundida para a fabricação de materiais termoplásticos. Um diagrama esquemático mostrando a seção reta do equipamento utilizado neste processo está ilustrado na Fig. 16.19. A quantidade correta de material peletizado é alimentada a partir de uma moega de carregamento para o interior de um cilindro, através do movimento de um êmbolo ou pistão. Essa carga é empurrada para frente para o interior de uma câmara de aquecimento, em cujo ponto o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. Em seguida, o plástico fundido é impelido, novamente pelo movimento de um pistão, através de um bico injetor, para o interior da cavidade fechada do molde; a pressão é mantida até que o material moldado tenha solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado, e todo o ciclo é repetido. Provavelmente, a característica mais excepcional desta técnica seja a velocidade com que as peças podem ser produzidas. No caso de termoplásticos, a solidificação da carga injetada é quase imediata; conseqüentemente, os tempos do ciclo para esse processo são curtos (comumente dentro do intervalo de 10 a 30 s). Os polímeros termofixos também podem ser processados através de moldagem por injeção; a cura tem lugar enquanto o material se encontra sob pressão em um molde aquecido, o que resulta em tempos do ciclo mais longos do que para os polímeros termoplásticos. Esse processo é algumas vezes chamado de moldagem por injeção com reação (RIM — *Reaction Injection Molding*).

Extrusão

O processo de extrusão é simplesmente a moldagem por injeção de um termoplástico viscoso através de uma matriz com extremidade aberta, semelhante à extrusão de metais (Fig. 12.2*c*). Uma rosca mecânica ou parafuso sem fim propele o material peletizado, o qual é sucessivamente compactado, fundido e conformado na forma de uma carga contínua de fluido viscoso. A extrusão tem lugar à medida que essa massa fundida é forçada através de um orifício de uma matriz. A solidificação do segmento extrudado é acelerada por sopradores ou por um borrifador de água imediatamente antes de sua passagem para um transportador móvel. A técnica está especialmente adaptada para produzir comprimentos contínuos que possuem geometrias de seção reta constantes como, por exemplo, bastões, tubos, canais de mangueira, folhas finas e filamentos.

Moldagem por Insuflação

O processo de moldagem por insuflação para a fabricação de recipientes de plástico é semelhante àquele usado para a insuflação de garrafas de vidro, conforme representado na Fig. 14.5. Em primeiro lugar, um parison, ou pedaço de tubo feito de polímero é extrudado. Enquanto este ainda se encontra em seu estado semifundido, o parison é colocado em um molde em duas peças que possui a configuração desejada para o recipiente. A peça oca é moldada pela insuflação de ar ou vapor sob pressão para o interior do parison, forçando as paredes do tubo a se con-

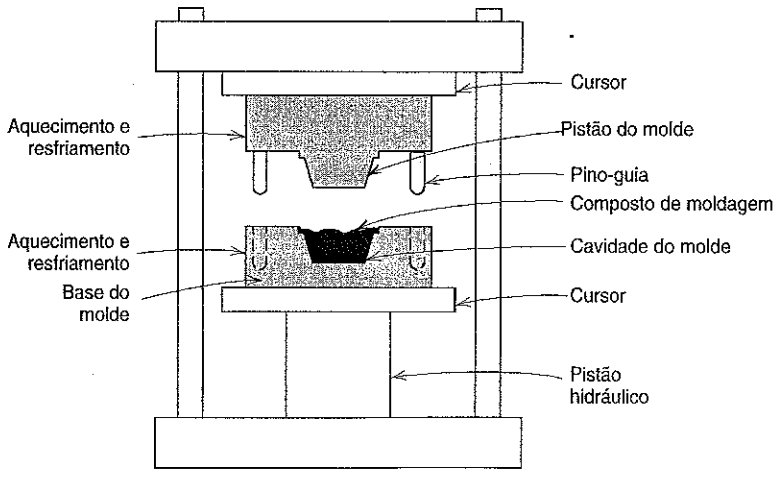


Fig. 16.18 Diagrama esquemático de um equipamento para moldagem por compressão. (De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition. Copyright © 1984 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

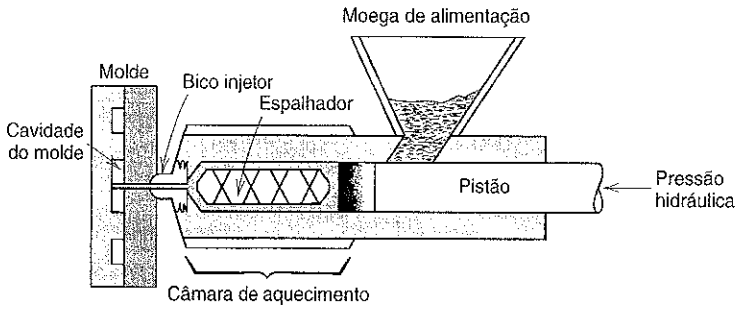


Fig. 16.19 Diagrama esquemático de um equipamento para moldagem por injeção. (De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 2nd edition. Copyright © 1971 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

formarem com os contornos do molde. Obviamente, tanto a temperatura como a viscosidade do parison devem ser reguladas cuidadosamente.

Fundição

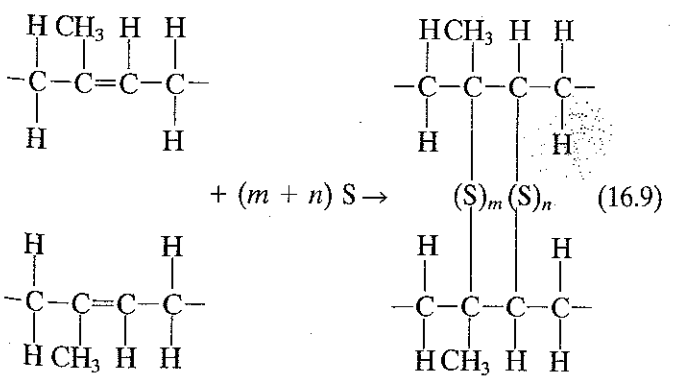
Como os metais e os materiais cerâmicos, os materiais poliméricos podem ser fundidos, como quando um material plástico fundido é derramado no interior de um molde e deixado em repouso para solidificar. Tanto os plásticos termoplásticos como os termofixos podem ser fundidos. No caso dos termoplásticos, a solidificação ocorre mediante o resfriamento a partir do estado fundido; entretanto, no caso dos plásticos termofixos, o endurecimento é uma conseqüência do verdadeiro processo de polimerização ou cura, o qual é geralmente realizado a uma temperatura elevada.

16.15 Elastômeros

As características e o mecanismo da deformação dos elastômeros foram tratados anteriormente (Seção 16.8). A discussão atual, portanto, enfoca o processamento e os tipos de materiais elastoméricos.

VULCANIZAÇÃO

Uma característica obrigatória para um comportamento elastomérico é que a estrutura molecular seja levemente provida de ligações cruzadas. O processo de formação de ligações cruzadas nos elastômeros é conhecido por **vulcanização**, o qual é realizado através de uma reação química irreversível, normalmente conduzida a uma temperatura elevada. Na maioria das reações de vulcanização, compostos de enxofre são adicionados ao elastômero aquecido; cadeias de átomos de enxofre se ligam com as cadeias principais do polímero que se encontram adjacentes, formando ligações cruzadas entre elas, o que é obtido de acordo com a seguinte reação:



onde as duas ligações cruzadas mostradas consistem em átomos de enxofre *m* e *n*. Os sítios nas cadeias mais suscetíveis à formação de ligações cruzadas são os átomos de carbono que se encontravam com ligações duplas antes do processo de vulcanização, mas que após a vulcanização ficaram com ligações simples.

A borracha não vulcanizada é mole e pegajosa, e possui uma resistência ruim à abrasão. O módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação são melhorados pela vulcanização. A magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade das ligações cruzadas. As curvas tensão-deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização estão apresentadas na Fig. 16.20. Para produzir uma borracha capaz de ser submetida a grandes deformações sem que ocorra a ruptura das ligações da cadeia primária devem existir relativamente poucas ligações cruzadas, e estas devem estar bastante separadas na cadeia. Tem-se como resultado borrachas úteis quando entre aproximadamente 1 a 5 partes (em peso) de enxofre são adicionadas a 100 partes de borracha. O aumento adicional do teor de enxofre causa um endurecimento da borracha e também reduz a sua capacidade de se estender. Ainda, uma vez que eles apresentam ligações cruzadas, por natureza os materiais elastoméricos são polímeros termofixos.

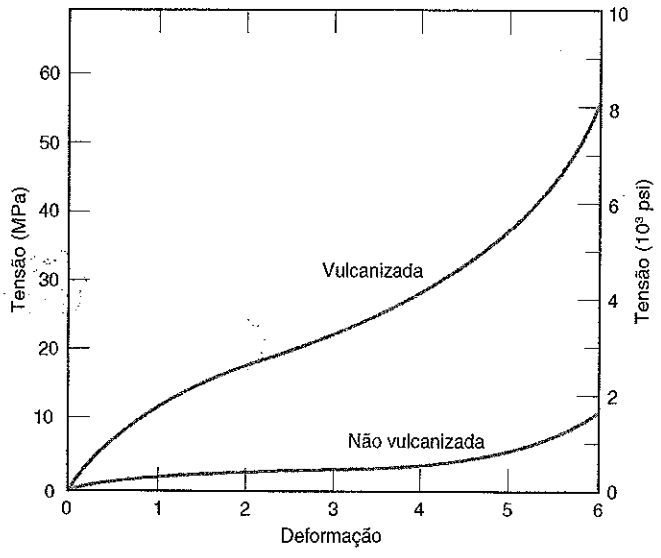


Fig. 16.20 Curvas tensão-deformação até um alongamento de 600% para as borrachas naturais vulcanizada e não vulcanizada.

TIPOS ELASTOMÉRICOS

A Tabela 16.4 lista as propriedades e aplicações de alguns elastômeros mais comuns; essas propriedades são típicas e, obviamente, irão depender do grau de vulcanização e do fato de se utilizar ou não qualquer reforço. A borracha natural ainda é utilizada em larga escala, pois ela possui uma combinação excepcional de propriedades desejáveis. Contudo, o elastômero sintético mais importante é o SBR, usado predominantemente em pneus de automóveis, reforçados com negro de fumo. O NBR, que é altamente resistente à degradação e ao intumescimento, é um outro elastômero sintético comum.

Para muitas aplicações (por exemplo, pneus de automóveis), as propriedades mecânicas mesmo das borrachas vulcanizadas não são satisfatórias em termos do limite de resistência à tração, das resistências à abrasão e à ruptura, e da rigidez. Essas caracte-

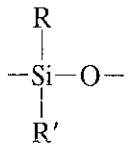
Tabela 16.4 Tabulação de Características Importantes e Aplicações Típicas para Cinco Elastômeros Comerciais

Tipo Químico	*Nome Comercial (Comum)*	*Alongamento (%)*	*Faixa Útil de Temperaturas [°C (°F)]*	*Principais Características da Aplicação*	*Aplicações Típicas*
Poli-isopreno natural	Borracha Natural (NR — *Natural Rubber*)	500-760	−60 a 120 (−75 a 250)	Excelentes propriedades físicas; boa resistência ao corte, ao entalhe e à abrasão; baixa resistência ao calor, ao ozônio e ao óleo; boas propriedades elétricas	Pneus e tubos; biqueiras e solas; juntas e gaxetas
Copolímero estireno-butadieno	GRS, Buna S (SBR)	450-500	−60 a 120 (−75 a 250)	Boas propriedades físicas; excelente resistência à abrasão; não possui resistência a óleo, ozônio ou ao tempo; propriedades elétricas boas, porém não excepcionais	As mesmas que as da borracha natural
Copolímero acrilonitrila-butadieno	Buna A, Nitrila (NBR)	400-600	−50 a 150 (−60 a 300)	Excelente resistência a óleos vegetais, animais e de petróleo; propriedades ruins a baixas temperaturas; as propriedades elétricas não são excepcionais	Mangueiras para gasolina, para produtos químicos e para óleo; vedações e O-rings; biqueiras e solas
Cloropreno	Neopreno (CR)	100-800	−50 a 105 (−60 a 225)	Excelente resistência ao ozônio, ao calor e às intempéries; boa resistência ao óleo; excelente resistência a chamas; não é tão bom em aplicações elétricas como a borracha natural	Fios e cabos; revestimentos de tanques para produtos químicos; correias, mangueiras, vedações e gaxetas
Polissiloxano	Silicone (VMQ)	100-800	−115 a 315 (−175 a 600)	Excelente resistência a temperaturas altas e baixas; baixa resistência; excelentes propriedades elétricas	Isolamento térmico para temperaturas altas e baixas; vedações, diafragmas; tubos para usos com alimentos e para fins medicinais

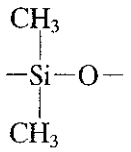
Fonte: Adaptado de: C. A. Harper, Editor, *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright © 1975 por McGraw-Hill Book Company, reproduzido com permissão; e Materials Engineering's *Materials Selector*, copyright Penton/IPC.

rísticas podem ser melhoradas com o uso de aditivos, tais como o negro de fumo (Seção 17.2). Além do mais, as técnicas utilizadas na efetiva fabricação de peças de borracha são essencialmente as mesmas que foram discutidas para os plásticos, conforme descrito acima, quais sejam: moldagem por compressão, extrusão, e assim por diante.

Finalmente, deve ser feita alguma menção às borrachas à base de silicone. Para esses materiais, a cadeia de carbono principal é substituída por uma cadeia que alterna átomos de silício e de oxigênio:



onde R e R′ representam átomos ligados lateralmente, como o hidrogênio ou grupos de átomos, tais como o CH_3. Por exemplo, o polidimetilsiloxano possui a seguinte estrutura do mero



Obviamente, como elastômeros, esses materiais apresentam ligações cruzadas.

Os elastômeros à base de silicone têm um alto grau de flexibilidade a baixas temperaturas [de até −90°C (−130°F)], e ainda assim são estáveis a temperaturas tão elevadas quanto 250°C (480°F). Ademais, eles são resistentes às intempéries e aos óleos lubrificantes. Uma característica atrativa adicional é que algumas borrachas de silicone se vulcanizam a temperaturas ambiente [Borrachas RTV (RTV — *Room Temperature Vulcanization*)].

16.16 Fibras

CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Os polímeros em **fibra** são capazes de serem estirados na forma de longos filamentos com pelo menos uma relação comprimento-diâmetro de 100:1. A maioria dos polímeros em fibra comerciais é usada na indústria têxtil, sendo tecidos ou costurados em panos ou tecidos. Além disso, as fibras aramide são empregadas em materiais compósitos, Seção 17.8. Para ser útil como um material têxtil, um polímero em fibra precisa possuir uma gama de propriedades físicas e químicas mais ou menos rigorosas. Quando em uso, as fibras podem estar sujeitas a uma variedade de deformações mecânicas, por exemplo, estiramento, torção, cisalhamento e abrasão. Conseqüentemente, elas devem possuir um limite de resistência à tração elevado (ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente ampla) e um módulo de elasticidade alto, além de serem resistentes à abrasão. Essas propriedades são controladas pela química das cadeias dos polímeros e também pelo processo de estiramento da fibra.

O peso molecular dos materiais da fibra deve ser relativamente alto. Ainda, uma vez que o limite de resistência à tração aumenta com o grau de cristalinidade, a estrutura e a configuração das cadeias deve permitir a produção de um polímero altamente cristalino; isso se traduz em uma exigência por cadeias lineares e sem ramificações que sejam simétricas e que possuam unidades mero que se repitam de maneira regular.

A conveniência em se lavar e manter tecidos depende principalmente das propriedades térmicas do polímero em fibra, isto é, das suas temperaturas de fusão e de transição vítrea. Além do mais, os polímeros em fibra devem exibir estabilidade química a uma variedade considerável de ambientes, incluindo ácidos, bases, alvejantes, solventes de lavagem a seco, e à luz do sol. Além disso, eles devem ser relativamente não-inflamáveis e suscetíveis a secagem.

TÉCNICAS DE MODELAÇÃO

O processo segundo o qual as fibras são modeladas a partir do material polimérico bruto é conhecido por **fiação**. Na maioria das vezes, as fibras são submetidas a fiação a partir de seu estado fundido, em um processo conhecido por fiação do material fundido. O material que vai ser submetido a fiação é primeiro aquecido, até que se forme um líquido relativamente viscoso. Em seguida, esse líquido é bombeado através de uma placa conhecida por fiadora (*spinnerette*), que contém numerosos orifícios redondos e pequenos. À medida que o material fundido passa através de cada um desses orifícios, uma única fibra se forma e se solidifica quase imediatamente ao passar através do ar.

A cristalinidade da fibra submetida a fiação dependerá da sua taxa de resfriamento durante a fiação. A resistência das fibras é melhorada através de um processo de pós-modelação conhecido por **estiramento**, conforme discutido na Seção 16.4. Novamente, o estiramento é simplesmente o alongamento mecânico de uma fibra na direção do seu eixo. Durante esse processo, as cadeias moleculares ficam orientadas na direção do estiramento (Fig. 16.4*e*), de modo tal que o limite de resistência à tração, o módulo de elasticidade e a tenacidade são melhorados. Embora a resistência mecânica de uma fibra estirada seja melhorada nessa direção radial, a resistência é diminuída em uma direção transversal ou radial. Entretanto, uma vez que as fibras normalmente só são tensionadas ao longo de seu eixo, a existência desse diferencial de resistência não costuma ser um fator crítico. A seção reta de fibras que tenham sido estiradas é praticamente circular, e as propriedades são uniformes ao longo de toda a seção reta.

16.17 Aplicações Diversas

REVESTIMENTOS

Freqüentemente são aplicados revestimentos às superfícies dos materiais para que sirvam a uma ou mais das seguintes funções: (1) proteger o item em questão de um ambiente que possa produzir reações corrosivas ou de deterioração; (2) melhorar a aparência do item em questão; e (3) proporcionar isolamento elétrico. Muitos dos ingredientes presentes nos materiais usados como revestimento são polímeros, a maioria dos quais de origem orgânica. Esses revestimentos orgânicos se enquadram dentro de várias classificações diferentes, quais sejam: tintas, vernizes, esmaltes, lacas e gomas.

ADESIVOS

Um **adesivo** é uma substância usada para colar as superfícies de dois materiais sólidos (chamados de "aderidos") com o objetivo de produzir uma junta com elevada resistência ao cisalhamento. As forças de ligação entre o adesivo e as superfícies aderidas são consideradas eletrostáticas, semelhantes às forças de ligação secundárias entre as cadeias moleculares em polímeros termoplásticos. Embora a resistência inerente ao adesivo possa ser

muito menor do que a dos materiais aderidos, mesmo assim pode ser produzida uma junta forte e resistente se a camada de adesivo for fina e contínua. Se uma boa junta for formada, o material aderido poderá sofrer fratura ou se romper antes que o adesivo venha a se romper.

Os materiais poliméricos que se enquadram dentro das classificações de termoplásticos, resinas termofixas, compostos elastoméricos e adesivos naturais (cola animal, caseína, amido e rosina) pode servir às funções de adesivo. Os adesivos poliméricos podem ser usados para colar uma variedade de combinações de materiais: metal-metal, metal-plástico, metal-cerâmica e assim por diante. A principal desvantagem é a limitação da temperatura de serviço. Os polímeros orgânicos mantêm as suas integridades mecânicas apenas a temperaturas relativamente baixas, e a força diminui rapidamente com o aumento da temperatura.

PELÍCULAS

Faz pouco tempo que os materiais poliméricos encontraram ampla utilização na forma de finas *películas*. Películas que possuem espessuras entre 0,025 e 0,125 mm (0,001 e 0,005 pol.) têm sido fabricadas e usadas largamente como sacos para a embalagem de produtos alimentícios e outros artigos, como produtos têxteis, e para uma gama de outras finalidades. Dentre as características importantes dos materiais produzidos e usados como películas incluem-se uma baixa densidade, um alto grau de flexibilidade, elevados limites de resistência à tração e resistência à ruptura, resistência ao ataque da umidade e de outros produtos químicos, e uma baixa permeabilidade a alguns gases, especialmente o vapor d'água. Alguns dos polímeros que atendem esses critérios e que são fabricados na forma de películas são o polietileno, o polipropileno, o celofane e o acetato de celulose.

Existem vários métodos de conformação. Muitas películas são simplesmente extrudadas através de um fino rasgo em uma matriz; isso pode ser seguido por uma operação de laminação que serve para reduzir a espessura e melhorar a resistência. Como alternativa, a película pode ser insuflada: um tubo contínuo é extrudado através de uma matriz anular; em seguida, pela manutenção de uma pressão positiva de gás cuidadosamente controlada no interior do tubo, a espessura da parede pode ser reduzida continuamente até produzir uma fina película cilíndrica, que por sua vez pode ser cortada e feita plana. Algumas das películas mais novas são produzidas por co-extrusão, isto é, múltiplas camadas de mais de um tipo de polímero são extrudadas simultaneamente.

ESPUMAS

Materiais plásticos muito porosos são produzidos em um processo conhecido por espumação. Tanto os materiais termoplásticos como os materiais termofixos podem ser submetidos a espumação pela inclusão em sua batelada de um agente de insuflação, o qual, mediante aquecimento, se decompõe com a liberação de um gás. As bolhas de gás são geradas ao longo de toda a massa então fluida, as quais, com o resfriamento, permanecem na forma de poros, dando origem a uma estrutura tal qual uma esponja. O mesmo efeito é produzido pelo borbulhamento de um gás inerte através de um material enquanto este se encontra em um estado fundido. Alguns dos polímeros comumente submetidos à espumação são o poliuretano, a borracha, o poliestireno e o cloreto de polivinila. As **espumas** são usadas geralmente como almofadas em automóveis e mobílias, bem como em embalagens e como isolante térmico.

16.18 Materiais Poliméricos Avançados

Diversos novos polímeros, possuindo combinações de propriedades específicas e desejáveis, têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos; muitos destes encontraram mercados em novas tecnologias e/ou substituíram satisfatoriamente outros materiais. Alguns desses novos polímeros incluem o polietileno com peso molecular ultra-alto, os polímeros cristais líquidos e os elastômeros termoplásticos. Discutiremos agora cada um desses novos polímeros.

POLIETILENO COM PESO MOLECULAR ULTRA-ALTO

O **polietileno com peso molecular ultra-alto** (*UHMWPE — Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene*) é um polietileno linear com peso molecular extremamente elevado. Seu peso molecular médio pelo peso, $\overline{M}_p$, é de aproximadamente 4×10^6 g/mol, o que é uma ordem de grandeza (isto é, um fator de 10) maior do que aquele apresentado pelo polietileno de alta densidade. Na forma de fibras, o UHMWPE tem o nome comercial de Spectra. Algumas das características extraordinárias deste material são as seguintes:

1. Resistência ao impacto extremamente elevada.
2. Resistência excepcional ao desgaste e à abrasão.
3. Coeficiente de atrito muito baixo.
4. Superfície autolubrificante e não-aderente.
5. Resistência química muito boa aos solventes normalmente encontrados.
6. Excelentes propriedades a baixas temperaturas.
7. Características excepcionais de amortecimento acústico e de absorção de energia.
8. Isolante elétrico e excelentes propriedades dielétricas.

Contudo, uma vez que esse material tem uma temperatura de fusão relativamente baixa, as suas propriedades mecânicas diminuem rapidamente em função de um aumento na temperatura.

Essa combinação não usual de propriedades leva a numerosas e diversas aplicações para esse material, incluindo vestimentas à prova de balas, capacetes militares compósitos, linhas de pesca, superfícies inferiores de esquis, núcleos de bolas de golfe, superfícies de pistas de boliche e rinques de patinação no gelo, próteses biomédicas (Seção 23.8), filtros de sangue, penas de canetas marcadoras, equipamentos para manuseio de materiais brutos (para carvão, grãos, cimento, cascalho etc.), buchas, rotores de bombas e gaxetas de válvulas.

POLÍMEROS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os **polímeros cristais líquidos** (*LCP — Liquid Crystal Polymers*) compõem um grupo de materiais quimicamente complexos e estruturalmente distintos, com propriedades únicas e que são utilizados em diversas aplicações. A discussão da química desses materiais está além do escopo deste livro. É suficiente dizer que os LCP são compostos por moléculas estendidas, rígidas e com o formato de bastões. Em termos do arranjo molecular, esses materiais não se enquadram dentro de qualquer qualificação convencional para líquidos, materiais amorfos, cristalinos ou semicristalinos, mas podem ser considerados como se fossem um novo estado da matéria, o estado cristalino líquido, não sendo nem cristalino nem líquido. Na condição fundida (ou líquida), enquanto outras moléculas de polímeros estão orienta-

das aleatoriamente, as moléculas dos LCP podem ficar alinhadas em configurações altamente ordenadas. Como sólidos, esse alinhamento molecular permanece e, além disso, as moléculas se formam em estruturas independentes que possuem espaçamentos intermoleculares característicos. Uma comparação esquemática dos cristais líquidos, dos polímeros amorfos e dos polímeros semicristalinos, nos estados fundido e sólido, está ilustrada na Fig. 16.21. Além do mais, existem três tipos de cristais líquidos, que estão baseados na orientação e no ordenamento posicional, quais sejam: esmético, nemático e colestérico; as distinções entre esses tipos também estão além do escopo dessa discussão.

O principal uso dos polímeros cristais líquidos está em *mostradores de cristal líquido* (*LCD — Liquid Crystal Dysplays*), em relógios digitais, computadores portáteis, e para outros mostradores digitais. Aqui são empregados os LCP do tipo colestérico, os quais, à temperatura ambiente, são líquidos fluidos, transparentes e oticamente anisotrópicos. Os mostradores são compostos por duas lâminas de vidro entre as quais encontra-se o material cristal líquido. A face exterior de cada lâmina de vidro é revestida com uma película transparente e eletricamente condutora; além disso, no interior dessa película, sobre o lado que deve ser visto, são gravados os elementos que formam os caracteres alfanuméricos. Uma voltagem aplicada através das películas condutoras (e dessa forma entre essas duas lâminas de vidro) sobre uma dessas regiões formadoras de caracteres causa a ruptura da orientação das moléculas dos LCP nessa região, um escurecimento desse material LCP e, por sua vez, a formação de um caractere visível.

Alguns dos polímeros cristais líquidos do tipo nemático são sólidos rígidos à temperatura ambiente e, com base em uma combinação excepcional de propriedades e características de processamento, encontraram uso difundido em uma variedade de aplicações comerciais. Por exemplo, esses materiais exibem os seguintes comportamentos:

1. Excelente estabilidade térmica; eles podem ser usados em temperaturas tão elevadas quanto 230°C (450°F).
2. Rígidos, fortes e resistentes; seus módulos de tração estão na faixa entre 10 e 24 GPa ($1{,}4 \times 10^6$ e $3{,}5 \times 10^6$ psi), enquanto os limites de resistência à tração são de 125 a 255 MPa (18.000 a 37.000 psi).
3. Elevadas resistências ao impacto, as quais são mantidas ao se resfriar até temperaturas relativamente baixas.
4. Inércia química a uma ampla variedade de ácidos, solventes, alvejantes etc.
5. Resistência inerente a chamas e produtos de combustão que são relativamente não-tóxicos.

A estabilidade térmica e a inércia química desses materiais são explicadas por interações intermoleculares extremamente altas.

O seguinte pode ser dito a respeito das suas características de processamento e fabricação:

1. Todas as técnicas convencionais de processamento disponíveis para os materiais termoplásticos podem ser empregadas.
2. Contração de volume e empenamento extremamente pequenos durante a moldagem.
3. Excepcional repetitividade dimensional de uma peça para outra.
4. Baixa viscosidade do produto fundido, o que permite a moldagem de seções finas e/ou de formas complexas.
5. Baixos calores de fusão; isso resulta em rápida fusão e resfriamento subseqüente, o que reduz os tempos dos ciclos de moldagem.
6. Propriedades anisotrópicas da peça acabada; os efeitos da orientação molecular são produzidos a partir do escoamento do material fundido durante a moldagem.

Esses materiais são amplamente usados pela indústria de componentes eletrônicos (dispositivos de interconexão, carcaças de relés e capacitores, suportes etc.), pela indústria de equipamentos médicos (em componentes que devem ser esterilizados repetidamente) e em fotocopiadoras e componentes de fibras óticas.

ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os **elastômeros termoplásticos** (*TPE* ou *TE — Thermoplastic Elastomers*) são um tipo de material polimérico que, nas condi-

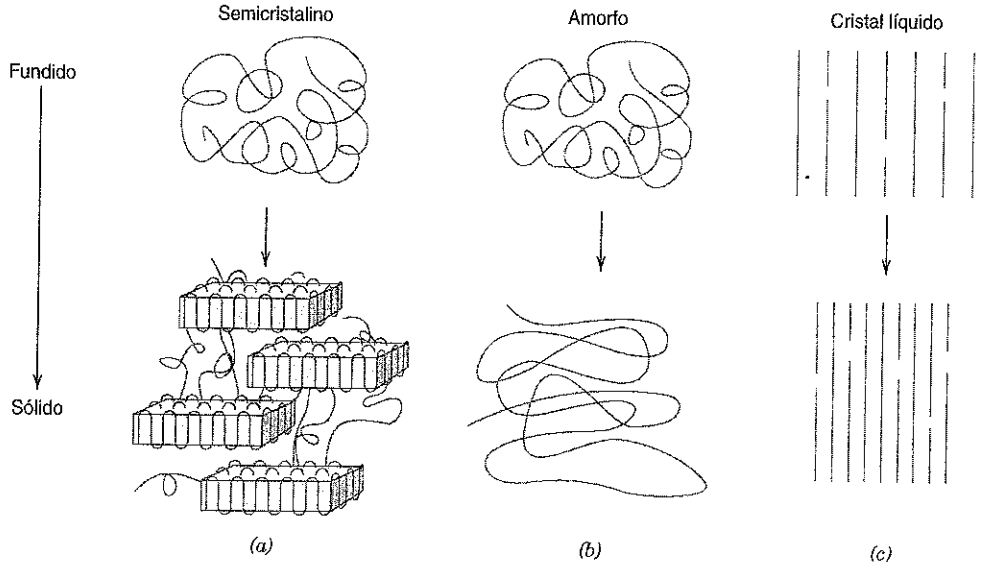


Fig. 16.21 Representações esquemáticas das estruturas moleculares nos estados fundido e sólido para polímeros (*a*) semicristalinos, (*b*) amorfos e (*c*) cristais líquidos. (Adaptado de G. W. Calundann e M. Jaffe, "Anisotropic Polymers, Their Synthesis and Properties," Chapter VII em *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Polymer Research*, 26th Conference, Synthetic Polymers, Nov. 1982.)

ções ambientes, exibem comportamento elastomérico (ou de borracha), mas que no entanto possuem natureza termoplástica (Seção 16.6). Por questões de contraste, a maioria dos elastômeros até aqui discutidos é de plásticos termofixos, uma vez que eles ficam providos de ligações cruzadas após a vulcanização. Das diversas variedades de TPE, uma das mais conhecidas e amplamente utilizada é um copolímero em bloco que consiste em segmentos de blocos de um mero termoplástico duro e rígido (comumente o estireno [S]), e um mero elástico mole e flexível (com freqüência o butadieno [B] ou o isopreno [I]). Esses dois tipos de blocos alternam posições; para uma molécula comum, os segmentos polimerizados duros estão localizados nas extremidades das cadeias, enquanto a região central mole consiste em unidades polimerizadas de butadieno ou isopreno. Esses TPE são freqüentemente chamados de *copolímeros em bloco estirênicos*. As químicas da cadeia para os dois tipos (S-B-S e S-I-S) estão mostradas na Fig. 16.22.

A temperaturas ambientes, os segmentos centrais (butadieno ou isopreno), moles e amorfos, conferem o comportamento elastomérico e emborrachado ao material. Além do mais, para temperaturas abaixo da T_f do componente duro (estireno), os segmentos duros nas extremidades da cadeia de diversas cadeias adjacentes se agregam para formar regiões rígidas independentes (ou domínios). Esses domínios independentes consistem em "ligações cruzadas físicas", que atuam como pontos de fixação cujo objetivo é restringir os movimentos dos segmentos moles das cadeias; eles funcionam de uma maneira semelhante às "ligações cruzadas químicas" para os elastômeros termofixos. Uma ilustração esquemática para a estrutura deste tipo de TPE está apresentada na Fig. 16.23.

O módulo de tração deste material TPE está sujeito a alterações; aumentar o número de blocos do componente mole por cadeia irá levar a uma diminuição no valor do módulo e, portanto, a uma diminuição da rigidez. Além do que, a faixa útil de temperaturas se encontra entre o valor de T_v para o componente mole e flexível e o valor de T_f para o componente duro e rígido; para os copolímeros em bloco estirênicos, essa faixa de temperaturas está entre aproximadamente −70°C (−95°F) e 100°C (212°F).

Além dos copolímeros em bloco estirênicos, existem outros tipos de TPE, incluindo as olefinas termoplásticas, os copoliésteres, os poliuretanos termoplásticos e as poliamidas elastoméricas.

A principal vantagem dos TPE em relação aos elastômeros termofixos é que, com o aquecimento acima de T_f para a fase dura, eles se fundem (isto é, as ligações cruzadas físicas desaparecem)

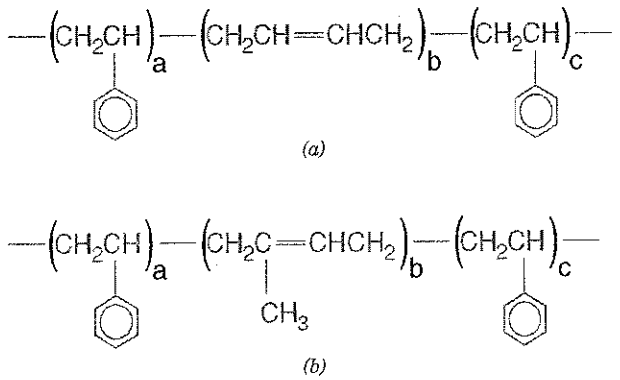


Fig. 16.22 Representações das químicas da cadeia para os elastômeros termoplásticos (*a*) estireno-butadieno-estireno (S-B-S) e (*b*) estireno-isopreno-estireno (S-I-S).

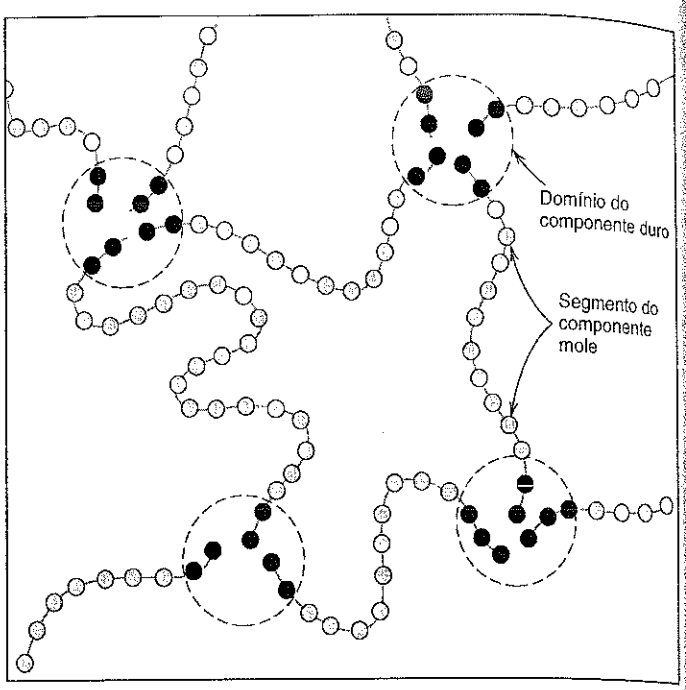


Fig. 16.23 Representação esquemática da estrutura molecular para um elastômero termoplástico. Essa estrutura consiste em segmentos centrais de cadeias compostos por meros "moles" (isto é, o butadieno ou o isopreno) e domínios (extremidades de cadeias) "duros" (isto é, o estireno) que atuam como ligações cruzadas físicas à temperatura ambiente. (Reimpresso com permissão de Brooks/Cole Publishing Company, uma divisão da International Thomson Publishing Inc.; fax nos Estados Unidos: 800-730-2215. De *The Science and Engineering of Materials*, 3/e por D. Askeland © 1994.)

e, portanto, podem ser processados através de técnicas convencionais de conformação de termoplásticos (por exemplo, moldagem por insuflação, moldagem por injeção etc.); os polímeros termofixos não experimentam fusão; conseqüentemente, a modelação é normalmente mais difícil. Além do mais, uma vez que o processo de fusão-solidificação é reversível e pode ser repetido para os elastômeros termoplásticos, as peças em TPE podem ser reconformadas de acordo com outras formas. Em outras palavras, eles são recicláveis; os elastômeros termofixos são, em grande parte, não-recicláveis. Os refugos gerados durante os procedimentos de conformação também podem ser reciclados, o que resulta em custos de produção menores do que os que estão associados aos elastômeros termofixos. Ainda, no caso dos TPE, podem ser mantidos controles mais rigorosos sobre as dimensões das peças, e os TPE possuem menores densidades.

Em uma grande variedade de aplicações, os elastômeros termoplásticos substituíram os elastômeros termofixos convencionais. Alguns usos típicos para os TPE incluem os acabamentos externos de automóveis (pára-choques, abas etc.), os componentes que ficam sob o capô dos automóveis (isolamento e conexões elétricas, e juntas e gaxetas), solas e saltos de sapato, itens esportivos, peças de utensílios, dispositivos médicos, e como componentes em materiais de vedação, calafetagem e adesivos.

RESUMO

Com base no comportamento tensão-deformação, os polímeros se enquadram dentro de três classificações gerais: frágil, plástico e altamente elástico. Esses materiais não são nem tão fortes

nem tão rígidos como os metais, e as suas propriedades mecânicas são sensíveis a alterações de temperatura.

Durante a deformação elástica de um polímero semicristalino que seja tensionado em tração, as moléculas constituintes se alongam na direção da tensão através da dobra e do estiramento das ligações covalentes na cadeia. Os ligeiros deslocamentos moleculares sofrem a resistência de ligações secundárias fracas.

O mecanismo da deformação plástica para polímeros semicristalinos que possuem a estrutura esferulítica foi apresentado. Considera-se que a deformação por tração ocorre em diversos estágios à medida que as cadeias de ligação amorfas e os segmentos em bloco com cadeias dobradas (que se separam das lamelas em forma de fita) ficam orientados com o eixo de tração. Também durante a deformação, as formas das esferulites são alteradas (no caso de deformações moderadas); níveis de deformação relativamente grandes levam a uma completa destruição das esferulites. Além do mais, a estrutura esferulítica pré-deformada e a forma macroscópica podem ser virtualmente restauradas pelo recozimento a uma temperatura elevada abaixo de T_f para o polímero.

O comportamento mecânico de um polímero será influenciado por fatores tanto do serviço como estruturais/de processamento. Com relação ao primeiro, o aumento da temperatura e/ou a diminuição da taxa de deformação leva a reduções no módulo de tração e no limite de resistência à tração, bem como a uma melhoria da ductilidade. Ainda outros fatores que afetam as propriedades mecânicas incluem o peso molecular, o grau de cristalinidade, o estiramento de pré-deformação e o tratamento térmico. A influência de cada um desses fatores foi discutida.

As mecânicas moleculares da cristalização, da fusão e da transição vítrea foram discutidas. A maneira segundo a qual as temperaturas de fusão e de transição vítrea são determinadas foi resumida; esses parâmetros são importantes em relação à faixa de temperaturas ao longo da qual um polímero específico pode ser utilizado e processado. As magnitudes de T_f e T_v aumentam em função do aumento da rigidez da cadeia; a rigidez é melhorada pela presença de ligações duplas na cadeia e por grupos laterais que sejam ou volumosos ou polares. O peso molecular e o grau de ramificações também afetam os valores de T_f e T_v.

Em relação ao comportamento mecânico a temperaturas elevadas, os polímeros são classificados como termoplásticos ou termofixos (*thermosetting*). Os polímeros do primeiro tipo se tornam moles quando aquecidos e endurecem quando resfriados; esse ciclo é reversível e pode ser repetido. Por outro lado, os polímeros termofixos, uma vez que tenham endurecido, não irão amolecer com aquecimento.

O comportamento mecânico viscoelástico, sendo intermediário entre um comportamento totalmente elástico e um comportamento totalmente viscoso, é demonstrado por uma variedade de materiais poliméricos. Ele é caracterizado pelo módulo de relaxação, que é um módulo de elasticidade dependente do tempo. A magnitude do módulo de relaxação é muito sensível à temperatura; essa dependência em relação à temperatura é crítica para a faixa de temperaturas de serviço dos elastômeros.

São possíveis grandes extensões elásticas para os materiais elastoméricos que são amorfos e levemente dotados de ligações cruzadas. A deformação corresponde ao desdobramento e ao desenrolar das cadeias em resposta à aplicação de uma tensão de tração. A formação de ligações cruzadas é obtida freqüentemente durante um processo de vulcanização. Muitos dos elastômeros são copolímeros, enquanto os elastômeros à base de silicone são na realidade materiais inorgânicos.

As resistências à fratura dos materiais poliméricos são baixas em comparação aos metais e às cerâmicas. Tanto os modos de fratura frágil como dúctil são possíveis, e alguns materiais termoplásticos experimentam uma transição dúctil-frágil com um abaixamento da temperatura, um aumento na taxa de deformação e/ou uma alteração na espessura ou na geometria da amostra. Em alguns termoplásticos vítreos, o processo de formação de trincas pode ser precedido pela formação de fendilhamentos; a formação de fendilhamentos pode levar a um aumento na ductilidade e na tenacidade do material.

A síntese dos polímeros com grandes pesos moleculares é obtida através de um processo de polimerização, do qual existem dois tipos: adição e condensação. As várias propriedades dos polímeros podem ser modificadas ainda pelo uso de aditivos; esses compreendem os materiais de enchimento, os plasticizantes, os estabilizantes, os corantes e os retardadores de chamas.

Os materiais plásticos compõem talvez o grupo de polímeros mais amplamente utilizado. A fabricação é realizada geralmente pela deformação plástica a uma temperatura elevada, utilizando-se pelo menos uma de várias técnicas de moldagem diferentes; a fundição também é uma técnica possível de ser aplicada.

Muitos materiais poliméricos podem ser submetidos a fiação na forma de fibras, as quais são usadas principalmente em produtos têxteis. As características mecânicas, térmicas e químicas desses materiais são especialmente críticas. Algumas fibras são submetidas a fiação a partir de um material fundido viscoso, após o que elas são alongadas plasticamente durante uma operação de estiramento, o que melhora a resistência mecânica.

Outras aplicações diversas em que se empregam polímeros são revestimentos, adesivos, películas e espumas.

Este capítulo foi concluído com discussões a respeito de três materiais poliméricos avançados: polietileno com peso molecular ultra-alto, polímeros cristais líquidos e elastômeros termoplásticos. Esses materiais possuem propriedades não usuais e são usados em grande número de aplicações de alta tecnologia.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Adesivo
Corante
Elastômero
Elastômero termoplástico
Enchimento
Espuma
Estabilizador
Estiramento
Fiação
Fibra
Módulo de relaxação
Moldagem
Plasticizante
Plástico
Polietileno com peso molecular ultra-alto
Polimerização por adição
Polimerização por condensação
Polímero cristal líquido
Polímero termofixo
Polímero termoplástico
Retardador de chama
Temperatura de transição vítrea
Viscoelasticidade
Vulcanização

REFERÊNCIAS

Billmeyer, F. W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

Harper, C. A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1996.

McCrum, N. G., C. P. Buckley, and C. B. Bucknall,

Principles of Polymer Engineering, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Caps. 7–8.

Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill Book Company, New York. Revisado e publicado anualmente.

Moore, G. R. and D. E. Kline, *Properties and Processing of Polymers for Engineers*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1984.

Muccio, E. A., *Plastic Part Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Muccio, E. A., *Plastics Processing Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1994.

Nielsen, L. E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1994.

Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1993.

Rudin, A., *The Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text for Engineers and Chemists*, Academic Press, New York, 1982.

Seymour, R. B. and C. E. Carraher, Jr., *Polymer Chemistry, An Introduction*, 3rd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

Tobolsky, A. V., *Properties and Structures of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. Tratamento avançado.

Ward, I. M. and D. W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1993.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

16.1 A partir dos dados tensão-deformação para o polimetil metacrilato que estão mostrados na Fig. 16.3, determine o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração à temperatura ambiente [20°C (68°F)] e compare esses valores com os valores dados na Tabela 16.1.

16.2 Com suas próprias palavras, descreva os mecanismos segundo os quais os polímeros semicristalinos se deformam **(a)** elasticamente, e **(b)** plasticamente, e **(c)** segundo o qual os elastômeros se deformam elasticamente.

16.3 Explique sucintamente como e por que cada um dos seguintes fatores influencia o módulo de tração de um polímero semicristalino:
(a) peso molecular;
(b) grau de cristalinidade;
(c) deformação por estiramento;
(d) recozimento de um material não deformado;
(e) recozimento de um material estirado.

16.4 Explique sucintamente como e por que cada um dos seguintes fatores influencia o limite de resistência à tração ou o limite de elasticidade de um polímero semicristalino:
(a) peso molecular;
(b) grau de cristalinidade;
(c) deformação por estiramento;
(d) recozimento de um material não deformado;

16.5 O butano normal e o isobutano possuem temperaturas de ebulição de −0,5 e −12,3°C (31,1 e 9,9°F), respectivamente. Explique sucintamente esse comportamento com base nas suas estruturas moleculares, como apresentadas na Seção 15.2.

16.6 O limite de resistência à tração e o peso molecular médio pelo número de moléculas para dois materiais à base de polimetil metacrilato são os seguintes:

Limite de Resistência à Tração (MPa)	*Peso Molecular Médio pelo Número de Moléculas (g/mol)*
107	40.000
170	60.000

Estime o limite de resistência à tração para um peso molecular médio pelo número de moléculas de 30.000 g/mol.

16.7 O limite de resistência à tração e o peso molecular médio pelo número de moléculas para dois materiais à base de polietileno são os seguintes:

Limite de Resistência à Tração (MPa)	*Peso Molecular Médio pelo Número de Moléculas (g/mol)*
85	12.700
150	28.500

Estime o peso molecular médio pelo número de moléculas que é exigido para produzir um limite de resistência à tração de 195 MPa.

16.8 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) diga se é ou não possível decidir se um dos polímeros possui um maior módulo de tração do que o outro; (2) se isso for possível, indicar qual polímero possui o maior módulo de tração e, então, cite a(s) razão(ões) para a sua escolha; e (3) se essa decisão não for possível, explique por quê.
(a) Poliestireno sindiotático com peso molecular médio pelo número de moléculas de 400.000 g/mol; poliestireno isotático com peso molecular médio pelo número de moléculas de 650.000 g/mol.
(b) Cloreto de polivinila ramificado e atático com peso molecular médio pelo peso de 100.000 g/mol; cloreto de polivinila linear e isotático com um peso molecular médio pelo peso de 75.000 g/mol.
(c) Copolímero estireno-butadieno aleatório com 5% dos sítios possíveis com ligações cruzadas; copolímero estireno-butadieno em bloco com 10% dos sítios possíveis com ligações cruzadas.
(d) Polietileno ramificado com peso molecular médio pelo número de moléculas de 100.000 g/mol; polipropileno atático com um peso molecular médio pelo número de moléculas de 150.000 g/mol.

16.9 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) diga se é ou não possível decidir se um dos

polímeros possui um maior limite de resistência à tração do que o outro; (2) se isso for possível, indique qual polímero possui o maior limite de resistência à tração e, então, cite a(s) razão(ões) para a sua escolha; e (3) se essa decisão não for possível, então explique por quê.
(a) Poliestireno sindiotático com peso molecular médio pelo número de moléculas de 600.000 g/mol; poliestireno isotático com peso molecular médio pelo número de moléculas de 500.000 g/mol.
(b) Cloreto de polivinila linear e isotático com peso molecular médio pelo peso de 100.000 g/mol; cloreto de polivinila ramificado e atático com peso molecular médio pelo peso de 75.000 g/mol.
(c) Copolímero acrilonitrila-butadieno por enxerto com 10% dos sítios possíveis com ligações cruzadas; copolímero acrilonitrila-butadieno alternado com 5% dos sítios possíveis com ligações cruzadas.
(d) Poliéster em rede; politetrafluoroetileno levemente ramificado.

16.10 Você esperaria que o limite de resistência à tração do policlorotrifluoroetileno fosse maior, igual ou menor do que aquele apresentado por uma amostra de politetrafluoroetileno com o mesmo peso molecular e grau de cristalinidade? Por quê?

16.11 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, trace em um mesmo gráfico as curvas esquemáticas tensão-deformação e ponha as respectivas legendas (obs.: faça gráficos separados para as partes a, b, c e d).
(a) Polipropileno isotático e linear com um peso molecular médio pelo peso de 120.000 g/mol; polipropileno atático e linear com um peso molecular médio pelo peso de 100.000 g/mol.
(b) Cloreto de polivinila ramificado com um grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 2000; cloreto de polivinila com alto nível de ligações cruzadas com um grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 2000.
(c) Copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório com peso molecular médio pelo número de moléculas de 100.000 g/mol e 10% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas, e testado a 20°C; copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório com peso molecular médio pelo número de moléculas de 120.000 g/mol e 15% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas e testado a −85°C. *Sugestão*: os copolímeros poli(estireno-butadieno) podem exibir comportamento elastomérico.
(d) Poli-isopreno, peso molecular de 100.000 g/mol com 10% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas; poli-isopreno, peso molecular de 100.000 g/mol com 20% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas. *Sugestão*: o poli-isopreno é uma borracha natural que pode exibir comportamento elastomérico.

16.12 Quando se cita a ductilidade na forma de um alongamento percentual para polímeros semicristalinos não é necessário especificar o comprimento da bitola do corpo de prova, como acontece com os metais. Por que esse é o caso?

16.13 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, trace em um mesmo gráfico as curvas esquemáticas do volume específico em função da temperatura e ponha as respectivas legendas (obs.: faça gráficos separados para as partes a, b e c).
(a) Polipropileno esferulítico, com 25% de cristalinidade, e com um peso molecular médio pelo peso de 75.000 g/mol; poliestireno esferulítico, com 25% de cristalinidade, e com um peso molecular médio pelo peso de 100.000 g/mol.
(b) Copolímero poli(estireno-butadieno) por enxerto, com 10% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas; copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório, com 15% dos sítios disponíveis com ligações cruzadas.
(c) Polietileno com uma densidade de 0,985 g/cm^3 e um grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 2500; polietileno com uma densidade de 0,915 g/cm^3 e um grau de polimerização de 2000.

16.14 Para cada um dos seguintes pares de polímeros, faça o seguinte: (1) diga se é possível ou não determinar se um polímero apresenta temperatura de fusão maior do que o outro; (2) se possível, diga qual possui a maior temperatura de fusão, e então cite a(s) razão(ões) para a sua escolha; e (3) se essa decisão não for possível, então diga por quê.
(a) Poliestireno isotático com densidade de 1,12 g/cm^3 e peso molecular médio pelo peso de 150.000 g/mol; poliestireno sindiotático com densidade de 1,10 g/cm^3 e peso molecular médio pelo peso de 125.000 g/mol.
(b) Polietileno linear com grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 5.000; polipropileno linear e isotático com grau de polimerização médio pelo número de moléculas de 6.500.
(c) Poliestireno ramificado e isotático com grau de polimerização médio pelo peso de 4.000; polipropileno linear e isotático com grau de polimerização médio pelo peso de 7.500.

16.15 Faça um gráfico esquemático mostrando como o módulo de elasticidade de um polímero amorfo depende da temperatura de transição vítrea. Considere que o peso molecular seja mantido constante.

16.16 Nomeie dentre os seguintes polímeros aquele(s) que seria(m) adequado(s) para a fabricação de copos para café quente: polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila, poliéster PET e policarbonato. Por quê?

16.17 Dentre aqueles polímeros listados na Tabela 16.2, qual(is) polímero(s) seria(m) mais adequado(s) para o uso como bandeja para cubos de gelo. Por quê?

16.18 Faça comparações entre os polímeros termoplásticos e os polímeros termofixos **(a)** em termos das características mecânicas quando estes são aquecidos, e **(b)** de acordo com possíveis estruturas moleculares.

16.19 Alguns poliésteres podem ser termoplásticos ou termofixos. Sugira uma razão para isto.

16.20 **(a)** É possível triturar e depois reutilizar um polímero fenol-formaldeído? Por que sim ou por que não?
(b) É possível triturar e depois reutilizar o polipropileno. Por que sim ou por que não?

16.21 Com suas próprias palavras, descreva sucintamente o fenômeno da viscoelasticidade.

16.22 Para alguns polímeros viscoelásticos que são submetidos a ensaios de relaxação de tensões, a tensão decai em função do tempo de acordo com a relação

$$\sigma(t) = \sigma(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (16.10)$$

onde $\sigma(t)$ e $\sigma(0)$ representam, respectivamente, as tensões dependente do tempo e inicial (isto é, em $t = 0$), e t e τ representam, respectivamente, o tempo decorrido e o tempo de relaxação; τ é uma constante independente do tempo, característica do material. Uma amostra de um dado polímero viscoelástico, cuja relaxação de tensões obedece à Eq. 16.10, foi repentinamente puxada em tração até uma deformação medida de 0,6; a tensão necessária para manter constante essa deformação foi medida como uma função do tempo. Determine o valor de $E_r(10)$ para este material se o nível de tensão inicial era de 2,76 MPa (400 psi) e caiu para 1,72 MPa (250 psi) após 60 s.

16.23 Na Fig. 16.24 estão plotados os logaritmos de $E_r(t)$ em função do logaritmo do tempo para o poli-isobutileno a várias temperaturas. Faça um gráfico de $E_r(10)$ em função da temperatura e em seguida estime o valor de T_v.

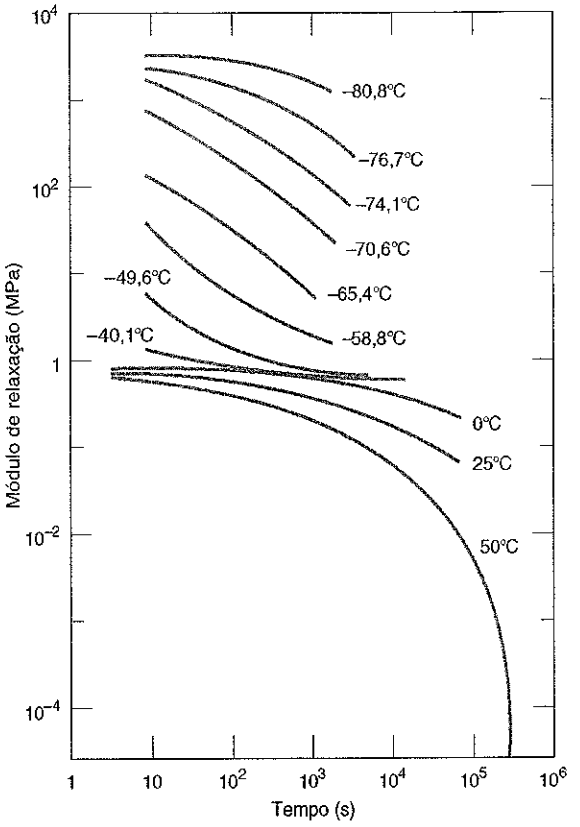


Fig. 16.24 Logaritmo do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo para o poli-isobutileno entre -80 e 50°C. (Adaptado de E. Catsiff e A. V. Tobolsky, "Stress-Relaxation of Polyisobutylene in the Transition Region [1,2]", *J. Colloid Sci.*, **10**, 377 [1955]. Reimpresso sob permissão de Academic Press, Inc.)

16.24 Com base nas curvas apresentadas na Fig. 16.10, esboce esquematicamente os gráficos deformação-tempo para os seguintes materiais à base de poliestireno nas temperaturas especificadas:
(a) Amorfo a 120°C.
(b) Com ligações cruzadas a 150°C.
(c) Cristalino a 230°C.
(d) Com ligações cruzadas a 50°C.

16.25 (a) Compare a maneira segundo a qual os ensaios de relaxação de tensões e de fluência viscoelástica são conduzidos.
(b) Para cada um desses ensaios, cite o parâmetro experimental de interesse e como ele é determinado.

16.26 Faça dois gráficos esquemáticos do logaritmo do módulo de relaxação em função da temperatura para um polímero amorfo (curva *C* na Fig. 16.13).
(a) Em um desses gráficos, demonstre como o comportamento se altera em função de um aumento no peso molecular.
(b) No outro gráfico, indique a alteração no comportamento em função de um aumento no nível de ligações cruzadas.

16.27 Para os polímeros termoplásticos, cite cinco fatores que favorecem a fratura frágil.

16.28 (a) Compare os limites de fadiga para o poliestireno (Fig. 16.17) e o ferro fundido para o qual foram fornecidos os dados de fadiga no Problema 8.31.
(b) Compare as resistências à fadiga a uma freqüência de 10^6 ciclos para o polietileno tereftalato (PET, Fig. 16.17) e o latão vermelho (Fig. 8.42).

16.29 Cite as diferenças principais entre as técnicas de polimerização por adição e condensação.

16.30 Cite se o peso molecular de um polímero que é sintetizado por polimerização por adição é relativamente alto, médio ou relativamente baixo, para as seguintes situações:
(a) Iniciação rápida, propagação lenta e terminação rápida.
(b) Iniciação lenta, propagação rápida e terminação lenta.
(c) Iniciação rápida, propagação rápida e terminação lenta.
(d) Iniciação lenta, propagação lenta e terminação rápida.

16.31 (a) Quanto ácido adípico deve ser adicionado a 50 kg de etilenoglicol para produzir uma estrutura de cadeia linear de poliéster de acordo com a Eq. 16.8?
(b) Qual é a massa do polímero resultante?

16.32 O náilon 6,6 pode ser moldado por meio de uma reação de polimerização por condensação onde o hexametileno diamina [NH_2—$(CH_2)_6$—NH_2] e o ácido adípico reagem um com o outro com a formação de água como subproduto. Escreva essa reação ao modo da Eq. 16.8.

16.33 Deseja-se produzir náilon 6,6 por polimerização por condensação usando hexametileno diamina e ácido adípico, conforme descrito no Problema 16.32. Quais massas desses dois componentes são necessárias para produzir 37,5 kg de náilon 6,6 completamente linear?

16.34 (a) Por que a pressão de vapor de um plasticizante deve ser relativamente baixa?
(b) Como a cristalinidade de um polímero será afetada pela adição de um plasticizante? Por quê?
(c) É possível que um polímero com ligações cruzadas seja plasticizado? Por que sim ou por que não?
(d) Como a adição de um plasticizante influencia o limite de resistência à tração de um polímero? Por quê?

16.35 Qual é a distinção entre corantes por tintura e por pigmento?

16.36 Cite quatro fatores que determinam qual técnica de fabricação é usada para conformar os materiais poliméricos?

16.37 Compare as técnicas de moldagem por compressão, injeção e transferência, que são usadas para conformar materiais plásticos.

16.38 Dez quilogramas de polibutadieno são vulcanizados com 4,8 kg de enxofre. Qual fração dos possíveis sítios para ligações cruzadas está ligada por pontes de enxofre, assumindo que, na média, 4,5 átomos de enxofre participam em cada ligação cruzada?

16.39 Calcule o percentual em peso de enxofre que deve ser adicionado para formar completamente as ligações cruzadas em um copolímero cloropreno-acrilonitrila alternado, considerando que cinco átomos de enxofre participam em cada ligação cruzada.

16.40 A vulcanização do poli-isopreno é realizada com átomos de enxofre de acordo com a Eq. 16.9. Se 57%p de enxofre são combinados com poli-isopreno, quantas ligações cruzadas estarão associadas com cada mero de isopreno se for admitido que, na média, seis átomos de enxofre participam em cada ligação cruzada?

16.41 Para a vulcanização do poli-isopreno, calcule o percentual em peso de enxofre que deve ser adicionado para assegurar que 8% dos sítios possíveis ficarão com ligações cruzadas; suponha que, na média, três átomos de enxofre estão associados a cada ligação cruzada.

16.42 Deseja-se que um dado componente de borracha em sua forma final seja vulcanizado. A vulcanização deve ser realizada antes ou depois da operação de conformação? Por quê?

16.43 Liste as duas características moleculares que são essenciais para os elastômeros.

16.44 Dos seguintes materiais, quais você esperaria fossem elastômeros e quais fossem polímeros termofixos à temperatura ambiente? Justifique cada escolha.
(a) Epóxi com uma estrutura em rede.
(b) Copolímero poli(estireno-butadieno) aleatório com poucas ligações cruzadas com temperatura de transição vítrea de $-50°C$.
(c) Politetrafluoroetileno semicristalino com poucas ramificações com temperatura de transição vítrea de $-100°C$.
(d) Copolímero poli(etileno-propileno) aleatório com muitas ligações cruzadas com temperatura de transição vítrea de $0°C$.
(e) Elastômero termoplástico com temperatura de transição vítrea de $75°C$.

16.45 Em termos da estrutura molecular, explique por que o fenol-formaldeído (Baquelite) não será um elastômero.

16.46 Demonstre, de uma maneira semelhante à Eq. 16.9, como a vulcanização pode ocorrer em uma borracha cloropreno.

16.47 Durante os meses de inverno, as temperaturas em algumas partes do Alasca podem ser tão baixas quanto $-55°C$ ($-65°F$). Dentre os elastômeros isopreno natural, estireno-butadieno, acrilonitrila-butadieno, cloropreno e polissiloxano, qual seria adequado para compor os pneus de automóveis sob essas condições? Por quê?

16.48 Explique sucintamente a diferença na química molecular entre os polímeros de silicone e outros materiais poliméricos.

16.49 Os polímeros de silicone podem ser preparados para existirem na forma de líquidos à temperatura ambiente. Cite diferenças na estrutura molecular entre eles e os elastômeros à base de silicone.

16.50 Por que os materiais em fibra submetidos a fiação enquanto fundidos e depois estirados são termoplásticos? Cite duas razões.

16.51 Liste duas características importantes para os polímeros que devem ser utilizados em aplicações como fibra.

16.52 Cite cinco características importantes para polímeros que devem ser utilizados em aplicações como filmes (películas) finos.

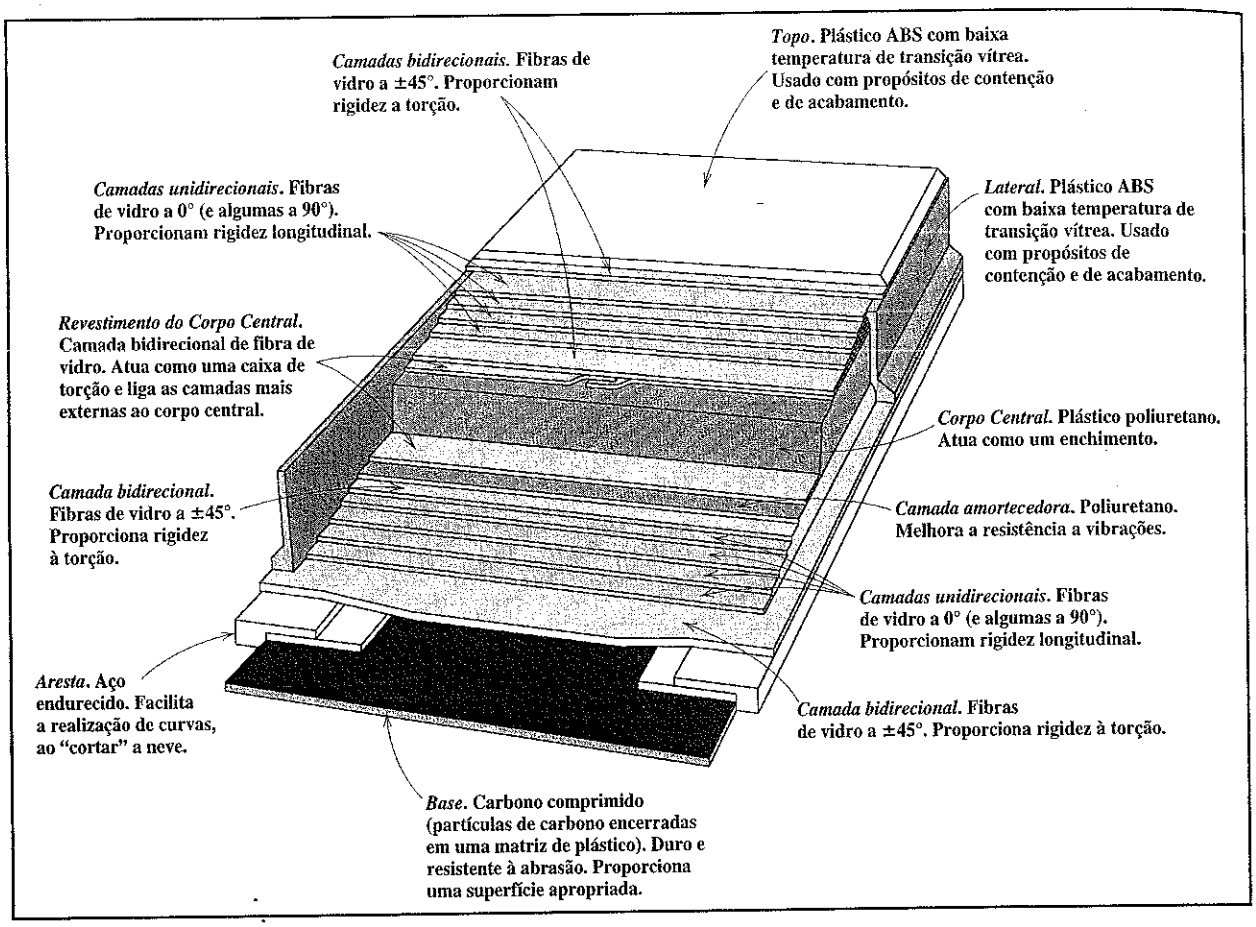
16.53 Qual dos seguintes filmes (películas) finos de polietileno teria as melhores características mecânicas: (1) conformado por insuflação, ou (2) conformado por extrusão e depois laminado? Por quê?

Problemas de Projeto

16.P1 **(a)** Liste várias vantagens e desvantagens em se usar materiais poliméricos transparentes para lentes de óculos.
(b) Cite quatro propriedades (além de ser transparente) que são importantes para essa aplicação.
(c) Cite três polímeros que podem ser candidatos para lentes de óculos, e então tabule os valores das propriedades citadas na parte b para esses três materiais.

16.P2 Escreva uma redação sobre os materiais poliméricos que são usados nas embalagens de produtos alimentícios e de bebidas. Inclua uma lista das características gerais exigidas para os materiais que são usados para essas aplicações. Agora cite um material específico que seja utilizado para cada um de três tipos diferentes de recipientes, bem como o raciocínio por trás de cada escolha.

Capítulo 17 / Compósitos



Um material compósito relativamente complexo é o esqui moderno. Nessa ilustração, de uma seção transversal de um esqui de neve de alto desempenho, estão mostrados os vários componentes. A função de cada componente está anotada, bem como o material que é empregado na sua construção. (Cortesia da Evolution Ski Company, Salt Lake City, Utah.)

Por que Estudar os *Materiais Compósitos?*

Conhecendo os vários tipos de compósitos e também compreendendo a dependência dos seus comportamentos em relação às características, às quantidades relativas, à geometria/distribuição e às propriedades das fases constituintes é possível projetar materiais que possuam combinações de propriedades melhores do que aquelas encontradas em ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Por exemplo, no Exemplo de Projeto 17.1, discutimos como um eixo tubular com enrolamento de filamento é projetado para atender exigências específicas de rigidez.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Listar as três divisões principais dos materiais compósitos e citar a característica distinta de cada uma dessas divisões.
2. Citar a diferença no mecanismo do aumento da resistência para os compósitos reforçados com partículas grandes e para os compósitos que têm a resistência aumentada por dispersão.
3. Listar os três diferentes tipos de compósitos reforçados com fibras com base no comprimento e na orientação das fibras; comentar a respeito das características mecânicas distintas apresentadas por cada tipo.
4. Calcular o módulo longitudinal e a resistência longitudinal para um compósito reforçado com fibras alinhadas e contínuas.
5. Calcular as resistências longitudinais para materiais compósitos fibrosos descontínuos e alinhados.
6. Observar os três tipos de reforços com fibras comumente utilizados em compósitos com matriz polimérica e, para cada, citar as características desejáveis e suas limitações.
7. Citar as características desejáveis dos compósitos com matriz metálica.
8. Observar a razão principal para a criação de compósitos com matriz cerâmica.
9. Citar e descrever sucintamente as duas subclassificações dos compósitos estruturais.

17.1 Introdução

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Isso é especialmente verdadeiro para os materiais necessários para aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transporte. Por exemplo, os engenheiros da indústria aeronáutica estão cada vez mais buscando materiais estruturais que possuam baixas densidades, sejam fortes, rígidos e apresentem resistência à abrasão e ao impacto, e que ao mesmo tempo não sejam facilmente corroídos. Isso é uma combinação de características consideravelmente formidável. Com freqüência, os materiais mais fortes são relativamente densos; ainda, o aumento da resistência ou da rigidez resulta, em geral, em uma diminuição da resistência ao impacto.

As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com esse **princípio da ação combinada**, melhores combinações de propriedades são criadas através de uma combinação judiciosa de dois ou mais materiais distintos. Também são feitos intercâmbios de propriedades para muitos materiais compósitos.

Compósitos de diversos tipos já foram discutidos; esses incluem as ligas metálicas, as cerâmicas e os polímeros multifásicos. Por exemplo, os aços perlíticos (ver Seção 9.14) possuem uma microestrutura que consiste em camadas alternadas de ferrita α e cementita (ver Fig. 9.25). A fase ferrita é mole e dúctil, enquanto a cementita é dura e muito frágil. As características mecânicas combinadas da perlita (que apresenta ductilidade e resistência razoavelmente altas) são superiores àquelas de ambas as fases constituintes. Existe também uma variedade de compósitos que ocorre na natureza. Por exemplo, a madeira consiste em fibras de celulose resistentes e flexíveis, que são envolvidas e mantidas unidas por meio de um material mais rígido chamado de lignina. Também, os ossos são um compósito constituído pela proteína forte, porém mole, conhecida por colágeno, juntamente com o duro e frágil mineral apatita.

Um compósito, no presente contexto, consiste em um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Dessa forma, a maioria das ligas metálicas, além de muitos materiais cerâmicos, não se enquadra nessa definição, pois as suas múltiplas fases são formadas como conseqüência de fenômenos naturais.

No projeto de materiais compósitos, os cientistas e engenheiros combinam de maneira engenhosa vários metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais com características extraordinárias. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como a rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas.

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de **matriz**, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de **fase dispersa**. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, por "geometria da fase dispersa" subentende-se a forma das partículas, e seu tamanho, sua distribuição e sua orientação; essas características estão representadas na Fig. 17.1.

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos está mostrado na Fig. 17.2. Esse esquema consiste em três divisões principais, que são os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais; ainda, existem pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas tem eixos iguais (isto é, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos. A discussão no restante deste capítulo está organizada de acordo com esse esquema de classificação.

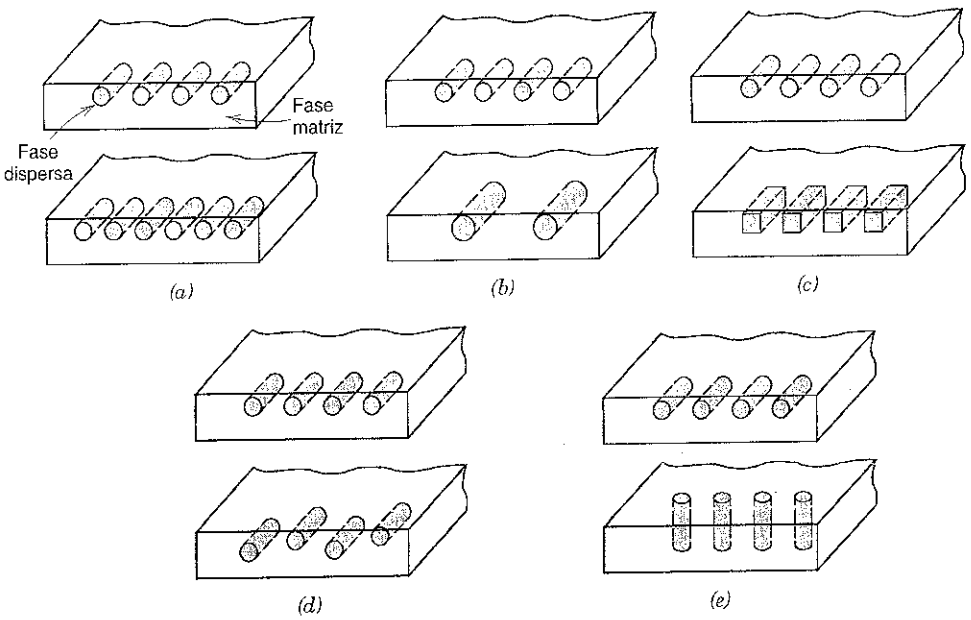


Fig. 17.1 Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos: (*a*) concentração, (*b*) tamanho, (*c*) forma, (*d*) distribuição e (*e*) orientação. (De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

COMPÓSITOS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS

Como foi observado na Fig. 17.2, os **compósitos com partículas grandes** e os **compósitos reforçados por dispersão** são as duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas. A distinção entre essas subclassificações está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência. O termo "grande" é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular; em vez disso é empregada a mecânica do contínuo. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula.

No caso dos compósitos que têm a sua resistência aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 e 100 nm). As interações partícula-matriz que levam ao aumento de resistência ocorrem no nível atômico ou no nível molecular. O mecanismo do aumento de resistência é semelhante àquele para o processo de endurecimento por precipitação, discutido na Seção 11.8. Enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que o limite de escoamento e o limite de resistência à tração, bem como a dureza, são melhorados.

17.2 Compósitos com Partículas Grandes

Alguns materiais poliméricos aos quais foram adicionados enchimentos (Seção 16.12) são, na realidade, compósitos com partículas grandes. Novamente, os enchimentos modificam ou melhoram as propriedades do material e/ou substituem parte do volume do polímero por um material mais barato, o enchimento.

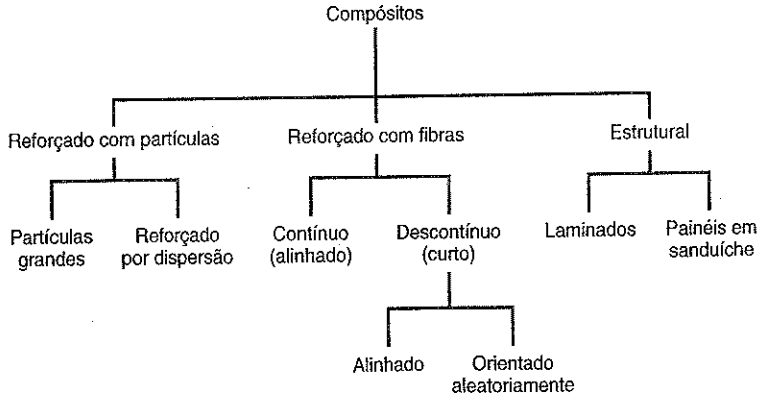


Fig. 17.2 Um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos discutidos neste capítulo.

Um outro compósito com partículas grandes que nos é familiar é o concreto, que é composto por cimento (a matriz), e areia e brita (os particulados). O concreto será o tópico de discussão de uma seção posterior.

As partículas podem ter uma grande variedade de geometrias, porém elas devem possuir aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções (eixos iguais). Para que ocorra um reforço eficaz, as partículas devem ser pequenas e devem estar distribuídas por igual ao longo de toda a matriz. Além do mais, a fração volumétrica das duas fases influencia o comportamento; as propriedades mecânicas são melhoradas com o aumento do teor do material particulado. Duas expressões matemáticas foram formuladas para representar a dependência do módulo de elasticidade em relação à fração volumétrica das fases constituintes no caso de um compósito bifásico. Essas equações de **regra de misturas** estimam que o módulo de elasticidade deve ficar entre um limite superior representado por

$$E_c(u) = E_m V_m + E_p V_p \tag{17.1}$$

e um limite inferior, ou simplesmente limite, que é representado pela equação

$$E_c(l) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \tag{17.2}$$

Nessas expressões, E e V representam o módulo de elasticidade e a fração volumétrica, respectivamente, enquanto os índices subscritos c, m e p representam as fases compósito, matriz e particulada. A Fig. 17.3 mostra as curvas com os limites superior e inferior de E_c em função do valor de V_p para um compósito cobre-tungstênio, onde o tungstênio compõe a fase particulada; os pontos de dados experimentais se localizam entre as duas curvas. Equações análogas às Eqs. 17.1 e 17.2, porém para compósitos reforçados com fibras, estão desenvolvidas na Seção 17.5.

Compósitos com partículas grandes são utilizados com todos os três tipos de materiais (metais, polímeros e cerâmicas). Os **cermetos** (metais cerâmicos) são exemplos de compósitos cerâmica-metal. O cermeto mais comum é o carbeto cimentado, composto por partículas extremamente duras de uma cerâmica refratária à base de carbeto, tal como o carbeto de tungstênio (WC) ou o carbeto de titânio (TiC), envolvidas em uma matriz de um metal, tal como o cobalto ou o níquel. Esses compósitos são largamente utilizados como ferramentas de corte para aços endurecidos. As duras partículas de carbeto proporcionam a superfície de corte, porém, sendo extremamente frágeis, elas não são capazes de suportarem por si só as tensões do corte. A tenacidade é aumentada pela sua inclusão na matriz metálica dúctil, a qual isola as partículas de carbeto umas das outras, dessa forma prevenindo a propagação de trincas de partícula para partícula. Ambas as fases, matriz e particulada, são bastante refratárias, capazes de suportar as temperaturas elevadas geradas pela ação de corte sobre materiais extremamente duros. Nenhum material isolado poderia proporcionar a combinação de propriedades que possui um cermeto. Podem ser utilizadas frações volumétricas relativamente grandes da fase particulada, freqüentemente superiores a 90%vol; dessa forma, a ação abrasiva do compósito é maximizada. Uma fotomicrografia de um carbeto cimentado WC-Co está mostrada na Fig. 17.4.

Tanto os elastômeros como os plásticos são freqüentemente reforçados com vários materiais particulados. Nosso uso de muitas borrachas modernas seria drasticamente restringido caso não fosse empregado o reforço com materiais particulados tais como o negro de fumo. O negro de fumo consiste em partículas muito pequenas e essencialmente esféricas de carbono, produzidas pela combustão de gás natural ou óleo em meio a uma atmosfera com um suprimento de ar apenas limitado. Quando adicionado à borracha vulcanizada, esse material extremamente barato melhora o limite de resistência à tração, a tenacidade, e a resistência à ruptura e à abrasão. Os pneus de automóveis contêm entre aproximadamente 15 e 30%vol de negro de fumo. Para que o negro de fumo proporcione um reforço significativo, o tamanho das partículas deve ser extremamente pequeno, com diâmetros entre 20 e 50 nm; ainda, as partículas devem estar distribuídas por igual ao longo de toda a borracha, e devem formar

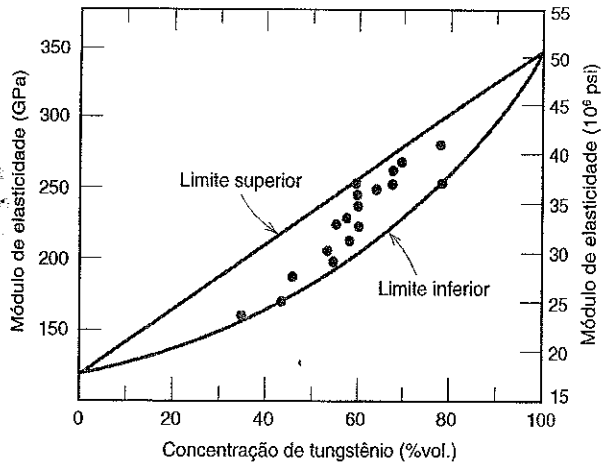


Fig. 17.3 Módulo de elasticidade em função do percentual volumétrico de tungstênio para um compósito com partículas de tungstênio dispersas no interior de uma matriz de cobre. Os limites superior e inferior estão de acordo com as Eqs. 17.1 e 17.2; pontos de dados experimentais estão incluídos no gráfico. (De R. H. Krock, *ASTM Proceedings*, Vol. 63, 1963. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reimpresso com permissão.)

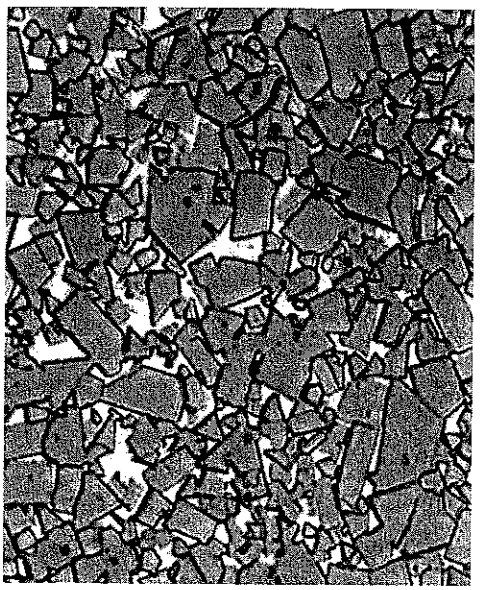


Fig. 17.4 Fotomicrografia de um carbeto cimentado WC-Co. As áreas claras são a matriz de cobalto; as regiões escuras são as partículas de carbeto de tungstênio. Ampliação de 100×. (Cortesia de Carboloy Systems Department, General Electric Company.)

uma forte ligação adesiva com a matriz de borracha. O reforço com partículas quando outros materiais são utilizados (por exemplo, sílica) é muito menos eficaz, pois não existe essa interação especial entre as moléculas de borracha e as superfícies das partículas. A Fig. 17.5 mostra uma micrografia eletrônica de uma borracha que foi reforçada com negro de fumo.

CONCRETO

O **concreto** é um compósito comum, feito com partículas grandes, onde as fases matriz e dispersa são compostas por materiais cerâmicos. Uma vez que os termos "concreto" e "cimento" são algumas vezes incorretamente trocados, talvez seja apropriado fazer uma distinção entre eles. Em sentido mais amplo, o termo concreto subentende um material compósito que consiste em um agregado de partículas ligadas umas às outras em um corpo sólido através de algum tipo de meio de ligação, isto é, um cimento. Os dois tipos de concreto mais familiares são aqueles feitos com cimentos portland e asfáltico, onde o agregado é a brita e a areia. O concreto asfáltico é amplamente utilizado, principalmente como material de pavimentação, enquanto o concreto de cimento portland é empregado extensamente como material estrutural de construção. Apenas esse último tipo de concreto será tratado nessa discussão.

Concreto de Cimento Portland

Os ingredientes para esse concreto são o cimento portland, um agregado fino (areia), um agregado grosseiro (brita) e água. O processo segundo o qual o cimento portland é produzido e o mecanismo da pega e do endurecimento foram discutidos muito sucintamente na Seção 14.17. As partículas agregadas atuam como um material de enchimento para reduzir o custo global do concreto produzido, pois elas são baratas, enquanto o cimento é relativamente caro. Para atingir a resistência ótima e a operacionalidade de uma mistura de concreto, os ingredientes devem ser adicionados nas proporções corretas. O empacotamento denso do agregado e um bom contato interfacial são obtidos ao se ter partículas com dois tamanhos diferentes; as partículas finas de areia devem preencher os espaços vazios entre as partículas de brita. Normalmente, esses agregados compreendem entre 60 e 80% do volume total. A quantidade da pasta cimento-água deve ser suficiente para cobrir todas as partículas de areia e brita, de outra forma a ligação de cimentação será incompleta. Além disso, todos os constituintes devem ser misturados por completo. Uma ligação completa entre o cimento e as partículas agregadas é dependente da adição da quantidade correta de água. Muito pouca água leva a uma ligação incompleta, enquanto muita água resulta em uma porosidade excessiva; em ambos os casos, a resistência do produto final é inferior à ótima.

A natureza das partículas de agregado é uma consideração importante. Em particular, a distribuição de tamanhos dos agregados influencia a quantidade da pasta cimento-água que é necessária. Ainda, as superfícies devem estar limpas e isentas de argila e sedimentos, os quais impedem a formação de uma ligação eficiente na superfície da partícula.

O concreto de cimento portland é um importante material de construção, principalmente porque ele pode ser derramado no local e endurece à temperatura ambiente, mesmo quando se encontra submerso em água. Contudo, como um material estrutural, existem algumas limitações e desvantagens. Como a maioria das cerâmicas, o concreto de cimento portland é relativamente fraco e extremamente frágil; o seu limite de resistência à tração é aproximadamente 10 a 15 vezes menor do que a sua resistência à compressão. Ainda, as grandes estruturas em concreto podem experimentar uma considerável expansão e contração térmica devido a flutuações de temperatura. Além do que, a água pode penetrar no interior dos poros externos, o que por sua vez pode causar trincamentos severos em condições de clima frio, como uma conseqüência de ciclos de congelamento e descongelamento. A maioria dessas inadequações pode ser eliminada, ou pelo menos melhorada, através de reforço e/ou da incorporação de aditivos.

Concreto Armado

A resistência do concreto de cimento portland pode ser aumentada através de um reforço adicional. Isso é obtido geralmente com o uso de vergalhões, arames, barras, ou malhas de aço, as quais são inseridas no interior do concreto fresco e não curado. Dessa forma, o reforço torna a estrutura endurecida capaz de suportar maiores tensões de tração, compressão e cisalhamento. Mesmo se houver o desenvolvimento de trincas no concreto, um reforço considerável ainda é mantido.

O aço serve como um material de reforço adequado, pois o seu coeficiente de expansão térmica é praticamente o mesmo daquele apresentado pelo concreto. Ainda mais, o aço não é corroído rapidamente no ambiente do cimento, e uma ligação adesiva relativamente forte é formada entre ele e o concreto curado. Essa adesão pode ser melhorada pela incorporação de contornos na superfície do membro de aço, o que permite um maior grau de intertravamento mecânico.

O concreto de cimento portland também pode ser reforçado pela mistura, ao concreto fresco, de fibras de um material com módulo elevado, tal como o vidro, o aço, o náilon e o polietileno. Deve-se tomar cuidado na utilização desse tipo de reforço, uma vez que alguns materiais fibrosos experimentam uma rápida deterioração quando expostos ao ambiente do cimento.

Ainda uma outra técnica de reforço para o aumento da resistência do concreto envolve a introdução de tensões de compressão residuais no membro estrutural; o material resultante é chamado de **concreto protendido**. Esse método utiliza uma carac-

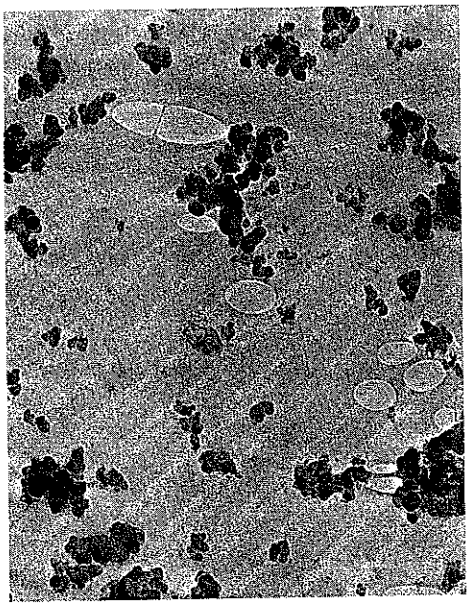


Fig. 17.5 Micrografia eletrônica mostrando as partículas esféricas de negro de fumo usadas como reforço no composto da face de rolamento de um pneu de borracha sintética. As áreas que lembram marcas d'água são minúsculos bolsões de água na borracha. Ampliação de 80.000×. (Cortesia da Goodyear Tire & Rubber Company.)

terística das cerâmicas frágeis, qual seja, que elas são mais resistentes quando submetidas a compressão do que quando submetidas a tração. Dessa forma, para fraturar um membro de concreto protendido, a magnitude da tensão precompressiva deve ser excedida por uma tensão de tração que é aplicada.

Em uma dessas técnicas de protensão, cabos de aço de alta resistência são posicionados dentro dos moldes vazios, e em seguida esticados com uma grande força de tração, a qual é mantida constante. Após o concreto ter sido colocado no molde e ter endurecido, a tração é liberada. À medida que os cabos se contraem, eles colocam a estrutura em um estado de compressão, pois a tensão é transmitida ao concreto através da ligação concreto-cabo que foi formada.

Também é utilizada uma outra técnica, onde as tensões são aplicadas após o concreto ter endurecido; esta é chamada apropriadamente de *pós-tracionamento*. Chapas metálicas ou tubos de borracha são colocados dentro, e passam através, de formas de concreto, ao redor dos quais o concreto é moldado. Após o cimento ter endurecido, os cabos de aço são inseridos através dos orifícios resultantes, e aplica-se tração aos cabos por meio de macacos que são presos e ficam apoiados às faces da estrutura. Novamente, uma tensão compressiva é imposta sobre a peça de concreto, dessa vez pelos macacos. Finalmente, os espaços vazios dentro dos tubos são preenchidos com uma pasta de argamassa, a fim de proteger o cabo contra corrosão.

O concreto que é protendido deve ser de boa qualidade e deve possuir uma pequena contração e uma baixa taxa de fluência. Os concretos protendidos, geralmente pré-fabricados, são comumente utilizados na construção de pontes, tanto rodoviárias como ferroviárias.

17.3 Compósitos Reforçados por Dispersão

Os metais e as ligas metálicas podem ter sua resistência aumentada e ser endurecidos através da dispersão uniforme de uma certa percentagem volumétrica de partículas finas de um material inerte e muito duro. A fase dispersa pode ser metálica ou não-metálica; os materiais à base de óxidos são usados com freqüência. Novamente, o mecanismo de aumento de resistência envolve interações entre as partículas e as discordâncias no interior da matriz, como ocorre com o endurecimento por precipitação. O efeito do reforço por dispersão não é tão pronunciado como o efeito devido ao endurecimento por precipitação; entretanto, o aumento de resistência é mantido a temperaturas elevadas e por períodos de tempo prolongados, pois as partículas dispersas são escolhidas de modo tal a não serem reativas com a fase matriz. Para as ligas endurecidas por precipitação, o aumento na resistência pode desaparecer com a realização de um tratamento térmico, como conseqüência de um crescimento do precipitado ou da dissolução da fase precipitada.

A resistência a altas temperaturas das ligas de níquel pode ser melhorada de maneira significativa pela adição de aproximadamente 3%vol de óxido de tório (ThO_2) na forma de partículas finamente dispersas; esse material é conhecido por níquel com óxido de tório disperso [ou níquel TD (*Thoria-Dispersed*)]. O mesmo efeito é produzido no sistema alumínio-óxido de alumínio. Provoca-se a formação de um revestimento muito fino e aderente de alumina (óxido de alumínio) sobre a superfície de flocos de alumínio extremamente pequenos (0,1 a 0,2 μm de espessura) que se encontram dispersos no interior de uma matriz de alumínio metálico; esse material é chamado de pó de alumínio sinterizado (*SAP — Sintered Aluminum Powder*).

COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa encontra-se na forma de uma fibra. Os objetivos de projeto dos **compósitos reforçados com fibras** incluem com freqüência resistência e/ou rigidez alta em relação ao seu peso. Essas características são expressas em termos dos parâmetros **resistência específica** e **módulo específico**, os quais correspondem, respectivamente, às razões do limite de resistência à tração em relação à densidade relativa e ao módulo de elasticidade em relação à densidade relativa. Foram produzidos compósitos reforçados com fibra com resistências e módulos específicos excepcionalmente altos, que empregam materiais de baixa densidade para a fibra e a matriz.

Como foi observado para a Fig. 17.2, os compósitos reforçados com fibras são subclassificados de acordo com o comprimento da fibra. No caso das fibras curtas, as fibras são muito curtas para produzir uma melhoria significativa na resistência.

17.4 Influência do Comprimento da Fibra

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a extensão dessa transmissão de carga. Sob a aplicação de uma tensão, essa ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação da matriz, como está mostrado esquematicamente na Fig. 17.6; em outras palavras, não existe qualquer transmitância de carga a partir da matriz em cada extremidade da fibra.

Um certo comprimento crítico de fibra é necessário para que exista um efetivo aumento da resistência e um enrijecimento do material compósito. Esse comprimento crítico, l_c, depende do diâmetro da fibra, d, e da sua resistência final (ou limite de resistência à tração), σ_f^*, bem como da força da ligação entre a fibra e a matriz (ou da tensão limite de escoamento cisalhante da matriz, o que for menor), τ_c, de acordo com a relação

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \tag{17.3}$$

Para várias combinações matriz-fibra de vidro ou de carbono, esse comprimento crítico é da ordem de 1 mm, o que varia entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra.

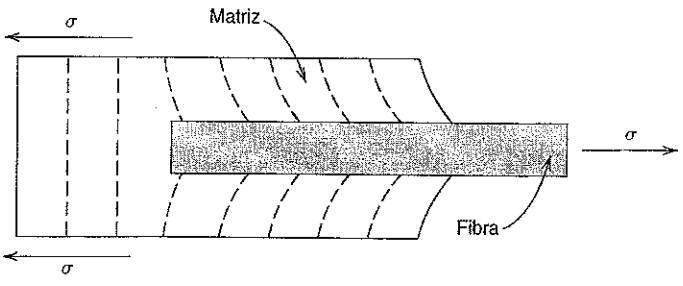


Fig. 17.6 O padrão de deformação na matriz em volta de uma fibra que está sujeita à aplicação de uma carga de tração.

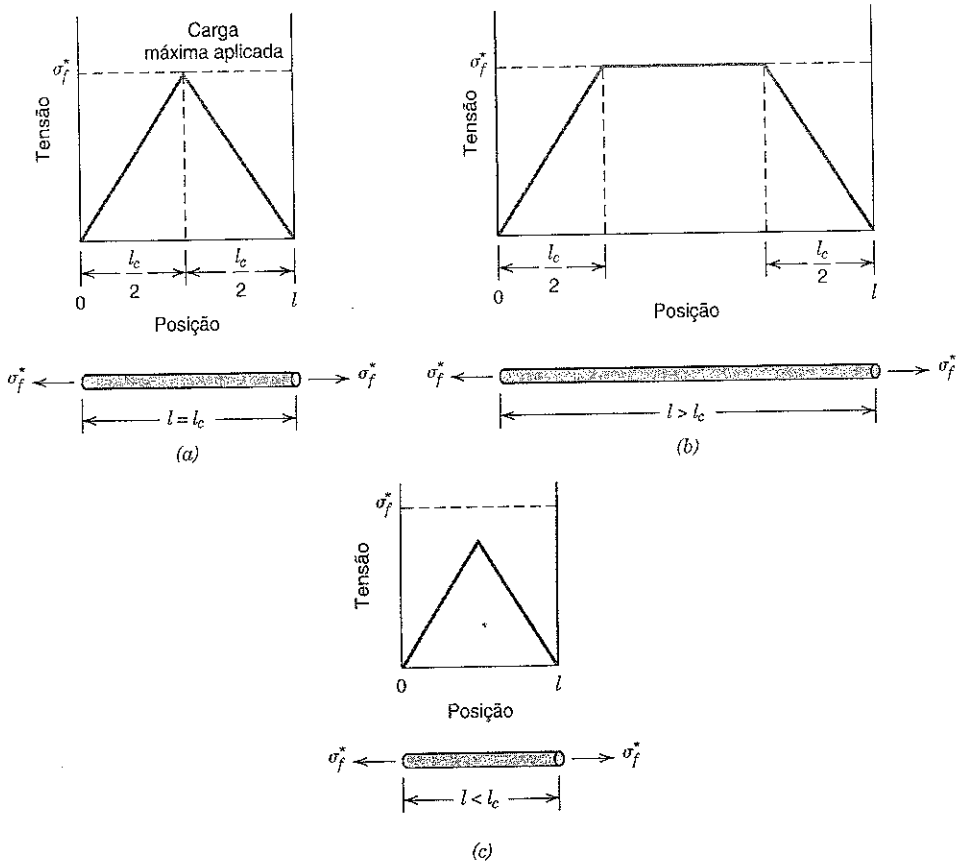


Fig. 17.7 Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra, l, é (*a*) igual ao comprimento crítico, l_c, (*b*) maior do que o comprimento crítico, e (*c*) menor do que o comprimento crítico para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra, σ_f^*.

Quando uma tensão igual a σ_f^* é aplicada a uma fibra que possui exatamente o comprimento crítico, tem-se como resultado o perfil tensão-posição que está mostrado na Fig. 17.7*a*; isto é, a carga máxima na fibra é atingida somente no eixo central da própria fibra. À medida que o comprimento da fibra, l, aumenta, o reforço causado pela fibra se torna mais efetivo; isso está demonstrado na Fig. 17.7*b*, que representa um perfil da tensão em função da posição axial para $l > l_c$ quando a tensão aplicada é igual à resistência da fibra. A Fig. 17.7*c* mostra o perfil tensão-posição para $l < l_c$.

As fibras para as quais $l >> l_c$ (normalmente $l > 15l_c$) são chamadas *contínuas*; as *fibras descontínuas* ou *curtas* possuem comprimentos menores que este. No caso de fibras descontínuas com comprimentos significativamente menores que l_c, a matriz se deforma ao redor da fibra de modo tal que virtualmente não existe qualquer transferência de tensão, havendo apenas um pequeno reforço devido à fibra. Esses são, essencialmente, os compósitos particulados, conforme foram descritos acima. Para que se desenvolva uma melhoria significativa na resistência do compósito, as fibras devem ser contínuas.

17.5 Influência da Orientação e da Concentração da Fibra

O arranjo ou orientação das fibras em relação umas às outras, a concentração das fibras e sua distribuição têm influência significativa sobre a resistência e sobre outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Em relação à orientação das fibras, são possíveis dois extremos: (1) um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras em uma única direção e (2) um alinhamento totalmente aleatório. Normalmente, as fibras contínuas estão alinhadas (Fig. 17.8*a*), enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas (Fig. 17.8*b*), orientadas aleatoriamente (Fig. 17.8*c*) ou parcialmente orientadas. A melhor combinação geral das propriedades dos compósitos é obtida quando a distribuição das fibras é uniforme.

COMPÓSITOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E ALINHADAS

Comportamento Tensão-Deformação em Tração — Carregamento Longitudinal

As respostas mecânicas desse tipo de compósito dependem de diversos fatores, que incluem os comportamentos tensão-deformação das fases fibra e matriz, as frações volumétricas das fases e, além desses, a direção na qual a tensão ou carga é aplicada. Além do mais, as propriedades de um compósito que possui as suas fibras alinhadas são altamente anisotrópicas, isto é, dependem da direção na qual elas são medidas. Vamos considerar, em primeiro lugar, o comportamento tensão-deformação para uma situação em que a tensão é aplicada ao longo da direção do alinhamento, isto é, ao longo da **direção longitudinal**, cuja direção está indicada na Fig. 17.8*a*.

Para começar, considere os comportamentos tensão-deformação para as fases fibra e matriz representados esquematicamente na Fig. 17.9*a*; nesse tratamento, consideramos que a fibra seja totalmente frágil e que a fase matriz seja razoavelmente dúctil.

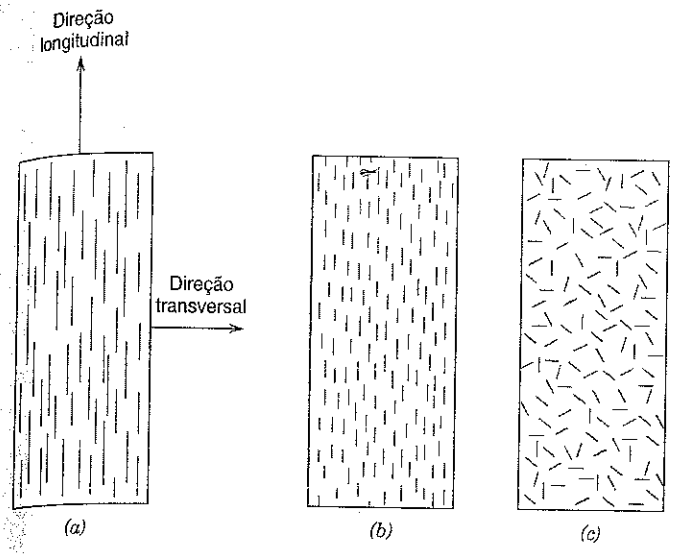


Fig. 17.8 Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (*a*) contínuas e alinhadas, (*b*) descontínuas e alinhadas, e (*c*) descontínuas e aleatoriamente orientadas.

Também indicadas nessa figura estão as resistências à fratura sob condições de tração para a fibra e para a matriz, σ_f^* e σ_m^*, respectivamente, e suas correspondentes deformações no momento da fratura, ϵ_f^* e ϵ_m^*; além disso, considera-se que $\epsilon_m^* > \epsilon_f^*$, o que é normalmente o caso.

Um compósito reforçado com fibras que consiste nesses materiais de fibra e da matriz irá exibir a resposta tensão uniaxial-deformação que está ilustrada na Fig. 17.9*b*; os comportamentos da fibra e da matriz mostrados na Fig. 17.9*a* estão incluídos nessa figura para fornecer uma perspectiva. Na região inicial do Estágio I, tanto a fibra como a matriz se deformam elasticamente; normalmente, essa parte da curva é linear. Tipicamente, para um compósito desse tipo, a matriz escoa e se deforma plasticamente (em ϵ_{lm}, na Fig. 17.9*b*), enquanto as fibras continuam a se esticar elasticamente, uma vez que o limite de resistência à tração das fibras é significativamente maior do que o limite de escoamento da matriz. Esse processo constitui o Estágio II, como está observado na figura, em que o comportamento é normalmente muito próximo do linear, porém com uma curva com inclinação reduzida em comparação com aquela apresentada pelo Estágio I. Além do mais, ao se passar do Estágio I para o Estágio II, aumenta a proporção da carga aplicada que é suportada pelas fibras.

O início da falha do compósito começa à medida em as fibras passam a se fraturar, o que corresponde a uma deformação de aproximadamente ϵ_f^*, como está observado na Fig. 17.9. A falha de um compósito não é catastrófica por duas razões. Em primeiro lugar, nem todas as fibras fraturam ao mesmo tempo, uma vez que sempre existirá uma variação considerável na resistência à fratura de materiais fibrosos frágeis (Seção 13.7). Além disso, mesmo após a falha da fibra, a matriz ainda se encontra intacta, uma vez que $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$ (Fig. 17.9*a*). Dessa forma, essas fibras fraturadas, que são menores do que as fibras originais, ainda estão inseridas no interior da matriz, que se encontra intacta, e, conseqüentemente, ainda são capazes de suportar uma carga reduzida enquanto a matriz continua seu processo de deformação plástica.

Comportamento Elástico — Carregamento Longitudinal

Vamos agora considerar o comportamento elástico de um compósito fibroso contínuo e orientado que é carregado na direção do alinhamento das fibras. Em primeiro lugar, admite-se que a ligação interfacial fibra-matriz é muito boa, de modo tal que a deformação tanto da matriz como das fibras é a mesma (uma situação de *isodeformação*). Sob essas condições, a carga total

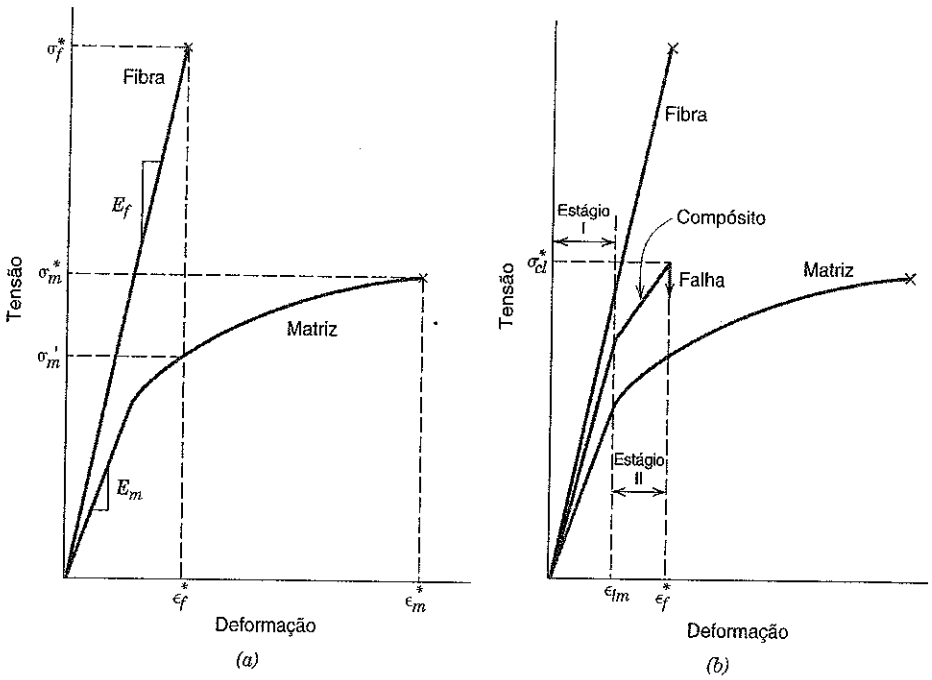


Fig. 17.9 (*a*) Curvas esquemáticas tensão-deformação para materiais com fibra frágil e matriz dúctil. As tensões e deformações na fratura para ambos os materiais estão anotadas. (*b*) Curva esquemática tensão-deformação para um compósito reforçado com fibras alinhadas que está exposto a uma tensão uniaxial que é aplicada na direção do alinhamento; as curvas para os materiais da fibra e da matriz apresentadas na parte (*a*) também estão superpostas.

suportada pelo compósito, F_c, é igual às cargas suportadas pela fase matriz, F_m, e pela fase fibra, F_f, ou seja,

$$F_c = F_m + F_f \tag{17.4}$$

A partir da definição de tensão, Eq. 6.1, $F = \sigma A$, é possível desenvolver expressões para F_c, F_m e F_f em termos das suas respectivas tensões (σ_c, σ_m, e σ_f) e áreas de seção reta (A_c, A_m e A_f). A substituição dessas expressões na Eq. 17.4 fornece

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \tag{17.5}$$

e então, dividindo todos os termos pela área de seção reta total do compósito, A_c, temos

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c} \tag{17.6}$$

onde A_m/A_c e A_f/A_c são as frações de área das fases matriz e fibra, respectivamente. Se os comprimentos do compósito, da matriz e da fibra forem todos iguais, A_m/A_c é equivalente à fração volumétrica da matriz, V_m; e de maneira análoga para as fibras, $V_f = A_f/A_c$. A Eq. 17.6 torna-se então

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \tag{17.7}$$

A hipótese anterior de um estado de isodeformação significa que

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f \tag{17.8}$$

e quando cada termo na Eq. 17.7 é dividido pela sua respectiva deformação,

$$\frac{\sigma_c}{\epsilon_c} = \frac{\sigma_m}{\epsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\epsilon_f} V_f \tag{17.9}$$

Ainda, se as deformações do compósito, da matriz e da fibra forem todas elásticas, então $\sigma_c/\epsilon_c = E_c$, $\sigma_m/\epsilon_m = E_m$, e $\sigma_f/\epsilon_f = E_f$, onde E representa os módulos de elasticidade para as respectivas fases. A substituição na Eq. 17.9 fornece uma expressão para o módulo de elasticidade de um compósito fibroso contínuo e alinhado *na direção de alinhamento* (ou *direção longitudinal*), E_{cl}, e assim,

$$E_{cl} = E_m V_m + E_f V_f \tag{17.10a}$$

ou

$$E_{cl} = E_m (1 - V_f) + E_f V_f \tag{17.10b}$$

uma vez que o compósito consiste somente nas fases matriz e fibra; isto é, $V_m + V_f = 1$.

Dessa forma, E_{cl} é igual à média ponderada da fração volumétrica dos módulos de elasticidade das fases fibra e matriz. Outras propriedades, incluindo a densidade, também apresentam essa dependência em relação às frações volumétricas. A Eq. 17.10a representa o análogo da Eq. 17.1, o limite superior para compósitos reforçados com partículas.

Também pode ser mostrado, para um carregamento longitudinal, que a razão entre a carga suportada pelas fibras e a carga suportada pela matriz é de

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \tag{17.11}$$

Essa demonstração fica como um problema para o aluno.

Problema-Exemplo 17.1

Um compósito reforçado com fibras de vidro contínuas e alinhadas consiste em 40%vol de fibras de vidro com um módulo de elasticidade de 69 GPa (10×10^6 psi) e 60%vol de uma resina poliéster que, quando endurecida, exibe um módulo de 3,4 GPa ($0{,}5 \times 10^6$ psi).

(a) Calcule o módulo de elasticidade desse compósito na direção longitudinal.

(b) Se a área de seção reta é de 250 mm^2 (0,4 pol.^{2}) e é aplicada uma tensão de 50 MPa (7250 psi) nessa direção longitudinal, calcule a magnitude da carga suportada por cada uma das fases, ou seja, a fibra e a matriz.

(c) Determine a deformação que é suportada por cada fase quando a tensão na parte b é aplicada.

Solução

(a) O módulo de elasticidade do compósito é calculado usando-se a Eq. 17.10a:

$$E_{cl} = (3{,}4\ \text{GPa})(0{,}6) + (69\ \text{GPa})(0{,}4)$$
$$= 30\ \text{GPa}\ (4{,}3 \times 10^6\ \text{psi})$$

(b) Para resolver essa parte do problema, deve-se primeiro determinar a razão entre a carga na fibra e a carga na matriz, utilizando a Eq. 17.11; dessa forma,

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{(69\ \text{GPa})(0{,}4)}{(3{,}4\ \text{GPa})(0{,}6)} = 13{,}5$$

ou $F_f = 13{,}5\ F_m$.

Além disso, a força total suportada pelo compósito, F_c, pode ser calculada a partir da tensão aplicada, σ, e da área total de seção reta do compósito, A_c, de acordo com a expressão

$$F_c = A_c \sigma = (250\ \text{mm}^2)(50\ \text{MPa}) = 12.500\ \text{N}\ (2900\ \text{lb}_\text{f})$$

Contudo, essa carga total é exatamente a soma das cargas suportadas pelas fases fibra e matriz, isto é,

$$F_c = F_f + F_m = 12.500\ \text{N}\ (2900\ \text{lb}_\text{f})$$

A substituição de F_f na expressão acima fornece

$$13{,}5\,F_m + F_m = 12.500\ \text{N}$$

ou

$$F_m = 860\ \text{N}\ (200\ \text{lb}_\text{f})$$

enquanto

$$F_f = F_c - F_m = 12.500\ \text{N} - 860\ \text{N} = 11.640\ \text{N}\ (2700\ \text{lb}_\text{f})$$

Dessa forma, observa-se que a fase fibra suporta a maior parte da carga que é aplicada.

(c) As tensões para as fases fibra e matriz devem ser calculadas em primeiro lugar. Então, pelo uso do módulo de elasticidade para cada uma dessas fases (obtido na parte a), os valores para a deformação podem ser determinados.

Para os cálculos da tensão, são necessárias as áreas de seção reta das fases:

$$A_m = V_m A_c = (0{,}6)(250\ \text{mm}^2) = 150\ \text{mm}^2\ (0{,}24\ \text{pol.}^2)$$

e

$$A_f = V_f A_c = (0{,}4)(250\ \text{mm}^2) = 100\ \text{mm}^2\ (0{,}16\ \text{pol.}^2)$$

Dessa forma,

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_m} = \frac{860\ \text{N}}{150\ \text{mm}^2} = 5{,}73\ \text{MPa}\ (833\ \text{psi})$$

$$\sigma_f = \frac{F_f}{A_f} = \frac{11.640\ \text{N}}{100\ \text{mm}^2} = 116{,}4\ \text{MPa}\ (16.875\ \text{psi})$$

Finalmente, as deformações são calculadas de acordo com

$$\epsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{5{,}73\ \text{MPa}}{3{,}4 \times 10^3\ \text{MPa}} = 1{,}69 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} = \frac{116{,}4\ \text{MPa}}{69 \times 10^3\ \text{MPa}} = 1{,}69 \times 10^{-3}$$

Portanto, as deformações para as fases matriz e fibra são idênticas, o que realmente deveria acontecer, de acordo com a Eq. 17.8 no desenvolvimento anterior.

Comportamento Elástico — Carregamento Transversal

Um compósito com fibras contínuas e orientadas pode ser carregado na **direção transversal**; isto é, a carga pode ser aplicada segundo um ângulo de 90° em relação à direção do alinhamento das fibras, conforme está mostrado na Fig. 17.8*a*. Para essa situação, a tensão σ segundo a qual o compósito e ambas as fases estão expostos é a mesma, ou seja

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f = \sigma \tag{17.12}$$

Isso é conhecido por estado de *isotensão*. Ainda, a deformação da totalidade do compósito, ϵ_c, é de

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f \tag{17.13}$$

porém, uma vez que $\epsilon = \sigma/E$,

$$\frac{\sigma}{E_{ct}} = \frac{\sigma}{E_m} V_m + \frac{\sigma}{E_f} V_f \tag{17.14}$$

onde E_{ct} representa o módulo de elasticidade na direção transversal. Agora, dividindo toda a expressão por σ, tem-se

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \tag{17.15}$$

que se reduz para

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m} \tag{17.16}$$

A Eq. 17.16 é análoga à expressão para o limite inferior para os compósitos particulados, Eq. 17.2.

Problema-Exemplo 17.2

Calcule o módulo de elasticidade do material compósito descrito no Problema-Exemplo 17.1, porém considere que a tensão seja aplicada em uma direção perpendicular ao alinhamento da fibra.

Solução

De acordo com a Eq. 17.16,

$$E_{cl} = \frac{(3{,}4\ \text{GPa})(69\ \text{GPa})}{(0{,}6)(69\ \text{GPa}) + (0{,}4)(3{,}4\ \text{GPa})}$$

$$= 5{,}5\ \text{GPa}\ (0{,}81 \times 10^6\ \text{psi})$$

Esse valor para E_{cl} é ligeiramente superior àquele encontrado para a fase matriz, porém, de acordo com o Problema-Exemplo 17.1a, ele é de apenas aproximadamente um quinto do módulo de elasticidade ao longo da direção da fibra (E_{cl}), o que indica o grau de anisotropia apresentado pelos compósitos que possuem fibras contínuas e orientadas.

Limite de Resistência à Tração Longitudinal

Vamos agora considerar as características de resistência dos compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas que são submetidos à aplicação de uma carga na direção longitudinal. Sob essas circunstâncias, a resistência é normalmente tomada como sendo a tensão máxima na curva tensão-deformação, Fig. 17.9*b*. Com freqüência, esse ponto corresponde à fratura da fibra e marca o surgimento da falha do compósito. A Tabela 17.1 lista valores típicos para o limite de resistência à tração longitudinal de três compósitos fibrosos comuns. A falha deste tipo de material compósito é um processo relativamente complexo, e várias modalidades de falha diferentes são possíveis. A modalidade que opera para um compósito específico dependerá das propriedades das fases fibra e matriz, bem como da natureza e da força da ligação interfacial entre a fibra e a matriz.

Se admitirmos que $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$ (Fig. 17.9*a*), o que é o caso mais geral, então as fibras irão falhar antes da matriz. E, uma vez que as fibras tenham fraturado, a maior parte da carga que era suportada pelas fibras será agora transferida para a matriz. Sendo este o caso, é possível adaptar a expressão para a tensão neste tipo de compósito, Eq. 17.7, à seguinte expressão para a resistência longitudinal do compósito, σ_{cl}^*:

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_m'(1 - V_f) + \sigma_f^* V_f \qquad (17.17)$$

Aqui, σ_m' representa a tensão na matriz no momento em que ocorre a falha da fibra (como está ilustrado na Fig. 17.9*a*) e, como anteriormente, σ_f^* representa o limite de resistência à tração da fibra.

Limite de Resistência à Tração Transversal

As resistências de compósitos fibrosos contínuos e unidirecionais são altamente anisotrópicas, e tais compósitos são projetados normalmente para serem carregados ao longo da direção longitudinal, de alta resistência. Entretanto, durante as aplicações em condições de serviço, cargas de tração transversais também podem estar presentes. Sob essas circunstâncias, podem ocorrer falhas prematuras, uma vez que o limite de resistência à tração na direção transversal em geral é extremamente baixo (ele é algumas vezes mais baixo do que o limite de resistência à tração da matriz). Dessa forma, na realidade, o efeito de reforço introduzido pelas fibras é um efeito negativo. Os limites de resistência à tração transversal típicos para três compósitos unidirecionais estão apresentados na Tabela 17.1.

Enquanto a resistência longitudinal é dominada pela resistência da fibra, vários fatores terão influência significativa sobre a resistência transversal; dentre eles estão propriedades tanto da fibra como da matriz, a resistência da ligação fibra-matriz e a presença de vazios. Os métodos que estão sendo empregados para melhorar a resistência transversal desses compósitos envolvem geralmente a modificação das propriedades da matriz.

COMPÓSITOS COM FIBRAS DESCONTÍNUAS E ALINHADAS

Embora a eficiência de reforço seja menor para as fibras descontínuas do que para as fibras contínuas, os compósitos com fibras descontínuas e alinhadas (Fig. 17.8*b*) estão se tornando cada vez mais importantes no mercado comercial. Fibras de vidro picadas são os reforços desse tipo usados com maior freqüência; contudo, fibras descontínuas de carbono e aramidas também são empregadas. Esses compósitos com fibras curtas podem ser produzidos com módulos de elasticidade e limites de resistência à tração que se aproximam de 90% e 50%, respectivamente, dos seus análogos com fibras contínuas.

Para um compósito com fibras descontínuas e alinhadas, com uma distribuição uniforme das fibras, e onde $l > l_c$, a resistência longitudinal (σ_{cd}^*) é dada pela relação

$$\sigma_{cd}^* = \sigma_f^* V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m'(1 - V_f) \qquad (17.18)$$

onde σ_f^* e σ_m' representam, respectivamente, a resistência à fratura da fibra e a tensão na matriz quando o compósito falha (Fig. 17.9*a*).

Se o comprimento da fibra for menor do que o comprimento crítico ($l < l_c$), então, a resistência longitudinal do compósito ($\sigma_{cd'}^*$) é dada pela expressão

Tabela 17.1 Limites de Resistência às Trações Longitudinais e Transversais Típicos para Três Compósitos Reforçados com Fibras Unidirecionais. O Teor de Fibras para Cada Compósito é de Aproximadamente 50%vol

Material	*Limite de Resistência à Tração Longitudinal (MPa)*	*Limite de Resistência à Tração Transversal (MPa)*
Vidro-Poliéster	700	20
Carbono (Alto Módulo)–Epóxi	1000	35
Kevlar-Epóxi	1200	20

Fonte: D. Hull e T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, 1996, p. 179.

$$\sigma_{cd'}^{*} = \frac{l\tau_c}{d} V_f + \sigma_m'(1 - V_f) \qquad (17.19)$$

onde d representa o diâmetro da fibra e τ_c é o menor valor entre a resistência da ligação fibra-matriz e o limite de escoamento cisalhante da matriz.

COMPÓSITOS COM FIBRAS DESCONTÍNUAS E ALEATORIAMENTE ORIENTADAS

Normalmente, quando a orientação da fibra é aleatória, são usadas fibras curtas e descontínuas; um reforço deste tipo está demonstrado esquematicamente na Fig. 17.8*c*. Sob essas circunstâncias, pode ser utilizada uma expressão de "regra de misturas" para o módulo de elasticidade, semelhante à Eq. 17.10a, com a seguinte forma:

$$E_{cd} = KE_f V_f + E_m V_m \qquad (17.20)$$

Nessa expressão, K representa um parâmetro de eficiência da fibra, o qual depende de V_f e da razão E_f/E_m. Obviamente, a sua magnitude será menor do que a unidade, geralmente na faixa entre 0,1 e 0,6. Dessa forma, para um reforço com fibras aleatórias (da mesma forma como ocorre para fibras orientadas), o módulo aumenta de acordo com uma dada proporção da fração volumétrica da fibra. A Tabela 17.2, que fornece algumas propriedades mecânicas dos policarbonatos, tanto o não reforçado como aqueles reforçados com fibras de vidro descontínuas e aleatoriamente orientadas, dá uma idéia da magnitude do reforço que é possível obter.

Para resumir, então, os compósitos fibrosos alinhados são inerentemente anisotrópicos, no sentido de que a resistência e o reforço máximos são obtidos ao longo da direção do alinhamento (longitudinal). Na direção transversal, o reforço com fibras é virtualmente inexistente: a fratura ocorre normalmente em níveis de tensões de tração relativamente baixos. Para outras orientações de tensão, a resistência do compósito se encontra entre esses extremos. As eficiências dos reforços com fibras para várias situações estão apresentadas na Tabela 17.3; essa eficiência é tomada como sendo igual à unidade para o caso de um compósito com fibras orientadas e tensão na direção do alinhamento, e igual a zero em uma direção perpendicular a essa.

Quando tensões multidirecionais são impostas dentro de um único plano, camadas alinhadas que se encontram presas entre si, umas sobre as outras, e de acordo com diferentes orientações, são usadas com freqüência. Esses materiais são chamados *compósitos laminares*, e serão discutidos na Seção 17.14.

As aplicações que envolvem tensões aplicadas totalmente multidirecionais utilizam normalmente fibras descontínuas, que estão orientadas de maneira aleatória no material da matriz. A Tabela 17.3 mostra que a eficiência do reforço é de apenas um quinto da eficiência de um compósito alinhado na direção longitudinal; contudo, as características mecânicas são isotrópicas.

A consideração em relação à orientação e ao comprimento da fibra para um compósito particular dependerá do nível e da natureza da tensão aplicada, bem como dos custos de fabricação. As taxas de produção para os compósitos com fibras curtas (tanto os alinhados como os com orientação aleatória) são rápidas, e formas complexas podem ser moldadas, as quais não são possíveis quando se utiliza um reforço com fibras contínuas. Ademais, os custos de fabricação são consideravelmente menores do que para as fibras contínuas e alinhadas; as técnicas de fabricação aplicadas para materiais compósitos com fibras curtas incluem a moldagem por compressão, injeção e extrusão, já descritas para os polímeros não reforçados na Seção 16.14.

17.6 A Fase Fibra

Uma característica importante da maioria dos materiais, especialmente daqueles que são frágeis, é que uma fibra com menor diâmetro é muito mais forte e resistente do que o material bruto. Como se discutiu na Seção 13.7, a probabilidade de haver presente um defeito crítico de superfície que seja capaz de levar a uma fratura diminui com uma redução no volume da amostra, e essa característica é usada com vantagem nos compósitos reforçados com fibras. Ainda, os materiais usados como fibras de reforço possuem elevados limites de resistência à tração.

Em relação ao diâmetro e à natureza, as fibras são agrupadas em três classificações diferentes: *uísqueres*,* *fibras* e *arames*. Os **uísqueres** consistem em monocristais muito finos que possuem razões comprimento-diâmetro extremamente grandes. Como conseqüência de suas pequenas dimensões, eles possuem um elevado grau de perfeição cristalina e são virtualmente isentos de defeitos, o que é responsável pelas suas resistências excepcionalmente elevadas; eles são os materiais mais resistentes que se conhece. Apesar dessas altas resistências, os uísqueres não são amplamente utilizados como meio de reforço, pois são extremamente caros. Além disso, é difícil e freqüentemente impraticável

*No Brasil, os profissionais da área de materiais usam o termo em inglês, *whysker*. Entretanto, neste livro optamos por adotar o neologismo uísquer. (N.T.)

Tabela 17.2 Propriedades de Policarbonatos Não Reforçados e Reforçados com Fibras de Vidro Orientadas Aleatoriamente

Propriedade	*Não Reforçado*	*Reforço com Fibra (%vol)*		
		20	*30*	*40*
Densidade relativa	1,19-1,22	1,35	1,43	1,52
Limite de resistência à tração	59-62	110	131	159
[MPa (ksi)]	(8,5-9,0)	(16)	(19)	(23)
Módulo de elasticidade	2,24-2,345	5,93	8,62	11,6
[GPa (10^6 psi)]	(0,325-0,340)	(0,86)	(1,25)	(1,68)
Alongamento (%)	90-115	4-6	3-5	3-5
Resistência ao impacto, com entalhe Izod (lb_f/pol.)	12-16	2,0	2,0	2,5

Fonte: Adaptado de Materials Engineering's *Materials Selector*, copyright © Penton/IPC.

Tabela 17.3 Eficiência de Reforço de Compósitos Reforçados com Fibras para Diferentes Orientações das Fibras e a Várias Direções de Aplicação da Tensão

Orientação da Fibra	*Direção da Tensão*	*Eficiência do Reforço*
Todas as fibras paralelas	Paralela às fibras	1
	Perpendicular às fibras	0
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro de um plano específico	Qualquer direção no plano das fibras	$\frac{3}{8}$
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro das três dimensões no espaço	Qualquer direção	$\frac{1}{5}$

Fonte: H. Krenchel, *Fibre Reinforcement*, Copenhagen: Akademisk Forlag, 1964 [33].

incorporar uísqueres no interior de uma matriz. Os materiais de uísquer compreendem a grafita, o carbeto de silício, o nitreto de silício e o óxido de alumínio; algumas características mecânicas desses materiais são dadas na Tabela 17.4.

Os materiais que são classificados como **fibras** são materiais policristalinos ou amorfos, e possuem diâmetros pequenos; os materiais fibrosos são geralmente polímeros ou cerâmicas (por exemplo, as aramidas poliméricas, o vidro, o carbono, o boro, o óxido de alu-

Tabela 17.4 Características de Diversos Materiais Usados para Reforço com Fibras

Material	*Densidade Relativa*	*Limite de Resistência à Tração [GPa (10^6 psi)]*	*Resistência Específica (GPa)*	*Módulo de Elasticidade [GPa (10^6 psi)]*	*Módulo Específico (GPa)*
		Uísqueres			
Grafita	2,2	20 (3)	9,1	700 (100)	318
Nitreto de silício	3,2	5-7 (0,75-1,0)	1,56-2,2	350-380 (50-55)	109-118
Óxido de alumínio	4,0	10-20 (1-3)	2,5-5,0	700-1500 (100-220)	175-375
Carbeto de silício	3,2	20 (3)	6,25	480 (70)	150
		Fibras			
Óxido de alumínio	3,95	1,38 (0,2)	0,35	379 (55)	96
Aramida (Kevlar 49)	1,44	3,6-4,1 (0,525-0,600)	2,5-2,85	131 (19)	91
Carbono[a]	1,78-2,15	1,5-4,8 (0,22-0,70)	0,70-2,70	228-724 (32-100)	106-407
Vidro E (*E-Glass*)	2,58	3,45 (0,5)	1,34	72,5 (10,5)	28,1
Boro	2,57	3,6 (0,52)	1,40	400 (60)	156
Carbeto de silício	3,0	3,9 (0,57)	1,30	400 (60)	133
UHMWPE (Spectra 900) (Polietileno com Peso Molecular Ultra-Alto)	0,97	2,6 (0,38)	2,68	117 (17)	121
		Arames Metálicos			
Aço de alta resistência	7,9	2,39 (0,35)	0,30	210 (30)	26,6
Molibdênio	10,2	2,2 (0,32)	0,22	324 (47)	31,8
Tungstênio	19,3	2,89 (0,42)	0,15	407 (59)	21,1

[a]O termo "carbono", em vez de "grafita", é usado para identificar essas fibras, uma vez que elas são compostas por regiões cristalinas de grafita e também por material não-cristalino e áreas com desalinhamento do cristal.

mínio e o carbeto de silício). A Tabela 17.4 também apresenta alguns dados para uns poucos materiais usados na forma de fibras.

Os arames finos possuem diâmetros relativamente grandes; dentre os materiais típicos que compõem essa classe estão incluídos o aço, o molibdênio e o tungstênio. Os arames são utilizados como um reforço radial de aço nos pneus de automóveis, nas carcaças de motores a jato enroladas com filamentos e em mangueiras de alta pressão enroladas com arame.

17.7 A Fase Matriz

A **fase matriz** de compósitos com fibras pode ser feita a partir de metais, polímeros ou cerâmicas. Em geral, os metais e os polímeros são usados como materiais da matriz, pois é desejável alguma ductilidade; no caso dos compósitos com matriz à base de cerâmica (Seção 17.10), o componente de reforço é adicionado para melhorar a tenacidade à fratura. A discussão apresentada nesta seção se concentrará nas matrizes feitas a partir de polímero ou metais.

No caso dos compósitos reforçados com fibras, a fase matriz serve para várias funções. Em primeiro lugar, ela liga as fibras umas às outras e atua como o meio através do qual uma tensão aplicada externamente é transmitida e distribuída para as fibras; apenas uma proporção muito pequena da carga aplicada é suportada pela fase matriz. Além disso, o material da matriz deve ser dúctil. E ainda, o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior do que o apresentado pela matriz. A segunda função da matriz é a de proteger as fibras individuais contra danos superficiais, como resultado da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir defeitos de superfície capazes de formar trincas, as quais podem levar a falhas mesmo sob baixos níveis de tensão de tração. Finalmente, a matriz separa as fibras umas das outras e, em virtude da sua relativa moleza e plasticidade, previne a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, o que, por sua vez, poderia resultar em uma falha catastrófica; em outras palavras, a fase matriz serve como uma barreira contra a propagação de trincas. Embora algumas das fibras individuais possam eventualmente falhar, a fratura total do compósito não irá ocorrer até que um grande número de fibras adjacentes, uma vez tenham falhado, forme um aglomerado com dimensões críticas.

É essencial que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam grandes, com o objetivo de minimizar a extração das fibras. De fato, a força de ligação é uma consideração importante na escolha de uma combinação matriz-fibra. A resistência final do compósito depende em grande parte da magnitude dessa ligação; uma ligação adequada é essencial para maximizar a transmitância da tensão de uma matriz fraca para as fibras mais fortes.

17.8 Compósitos com Matriz de Polímero

Os **Compósitos com Matriz de Polímero** (*PMC — Polymer-Matrix Composites*) consistem em uma resina polimérica[1] como a fase matriz e fibras como meio de reforço. Esses materiais são usados na mais ampla diversidade de aplicações dos compósitos, bem como nas maiores quantidades, em vista de suas propriedades à temperatura ambiente, de sua facilidade de fabricação e de seu custo. Nesta seção, as várias classificações dos PMC são discutidas de acordo com o tipo do reforço (isto é, vidro, carbono e aramida), juntamente com suas aplicações e as várias resinas poliméricas que são empregadas.

Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibra de Vidro (*GFRP — Glass Fiber-Reinforced Polymer*)

A fibra de vidro é simplesmente um compósito que consiste em fibras de vidro, contínuas ou descontínuas, contidas no interior de uma matriz polimérica; esse tipo de compósito é produzido nas maiores quantidades. A composição do vidro que é mais comumente estirado na forma de fibras (algumas vezes chamado de Vidro-E, ou *E-Glass*) está apresentada na Tabela 14.1; os diâmetros das fibras variam normalmente entre 3 e 20 μm. O vidro é popular como um material de reforço com fibras por diversas razões:

1. É facilmente estirado na forma de fibras de alta resistência a partir do seu estado fundido.
2. É um material amplamente disponível e pode ser fabricado economicamente para formar um plástico reforçado com vidro, empregando-se uma ampla variedade de técnicas de fabricação de materiais compósitos.
3. Como uma fibra, ele é relativamente forte, e quando se encontra no interior de uma matriz de plástico produz um compósito que possui resistência específica muito alta.
4. Quando associado com diferentes plásticos, ele possui uma inércia química que torna o compósito útil para aplicação em meio a uma variedade de ambientes corrosivos.

As características de superfície das fibras de vidro são extremamente importantes, pois mesmo diminutos defeitos de superfície podem afetar de maneira negativa as propriedades de tração, como foi discutido na Seção 13.7. Defeitos de superfície são facilmente introduzidos pelo atrito ou abrasão da superfície com um outro material duro. Ainda, as superfícies de vidro que foram expostas à atmosfera normal, mesmo que durante apenas curtos períodos de tempo, geralmente possuem uma camada de superfície enfraquecida que interfere na ligação com a matriz. As fibras que acabam de ser estiradas são geralmente revestidas durante a etapa de estiramento com uma "capa", ou seja, uma fina camada de uma substância que protege a superfície da fibra contra danos e interações ambientais indesejáveis. Essa "capa" é normalmente removida antes da fabricação do compósito, sendo substituída por um "agente de acoplamento" ou acabamento, que promove melhor ligação entre a fibra e a matriz.

Existem várias limitações a esse grupo de materiais. Apesar de possuírem resistências elevadas, eles não são muito rígidos e não exibem a rigidez necessária para algumas aplicações (por exemplo, como membros estruturais para aviões e pontes). A maioria dos materiais em fibra de vidro está limitada para aplicações com temperaturas de serviço abaixo de 200°C (400°F); a temperaturas mais altas, a maioria dos polímeros começa a escoar ou a se deteriorar. As temperaturas de serviço podem ser estendidas até aproximadamente 300°C (575°F) pelo uso de sílica fundida de alta pureza para as fibras, e de polímeros de alta temperatura, tais como as resinas poli-imidas.

Muitas aplicações das fibras de vidro são familiares: carcaças de meios de transporte automotivos e marítimos, tubulações de

[1] O termo "resina" é usado nesse contexto para identificar um plástico de reforço com alto peso molecular.

plástico, recipientes para armazenamento e pisos industriais. As indústrias de transporte estão utilizando quantidades cada vez maiores de plásticos reforçados com fibras de vidro em um esforço para reduzir o peso dos veículos e aumentar a eficiência dos combustíveis. Muitas novas aplicações estão ocorrendo ou se encontram atualmente sob investigação pela indústria automotiva.

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO (*CFRP — CARBON FIBER-REINFORCED POLYMER*)

O carbono é um material de fibra de alto desempenho e o reforço mais comumente utilizado em compósitos avançados com matriz polimérica (isto é, que não contêm fibra de vidro). As razões para tal são as seguintes:

1. As fibras de carbono possuem os maiores módulos específicos e as maiores resistências específicas dentre todos os materiais fibrosos de reforço.
2. Elas retêm seus elevados módulos de tração e suas grandes resistências mesmo a temperaturas elevadas; a oxidação a temperaturas elevadas, no entanto, pode ser um problema.
3. À temperatura ambiente, as fibras de carbono não são afetadas pela umidade ou por uma ampla variedade de solventes, ácidos e bases.
4. Essas fibras exibem múltiplas características físicas e mecânicas, permitindo que os compósitos que incorporam essas fibras possuam propriedades especificamente engenheiradas.
5. Foram desenvolvidos processos de fabricação para as fibras e os compósitos que são relativamente baratos e de boa relação custo-benefício.

O uso do termo "fibra de carbono" pode parecer surpreendente, uma vez que o carbono é um elemento e, como foi observado na Seção 13.4, a forma estável do carbono cristalino nas condições ambientes é a grafita, que possui a estrutura representada na Fig. 13.17. As fibras de carbono não são totalmente cristalinas, mas são compostas por regiões grafíticas e regiões não-cristalinas; essas áreas de não-cristalinidade estão desprovidas do arranjo ordenado tridimensional de redes hexagonais de carbono que é característico da grafita (Fig. 13.17).

As técnicas de fabricação para produção de fibras de carbono são relativamente complexas e não serão discutidas. Contudo, três materiais precursores orgânicos diferentes são utilizados; eles são o raiom, a poliacrilonitrila (*PAN*) e o piche. A técnica de processamento varia de acordo com o precursor, da mesma forma como irão variar as características da fibra resultante.

Um esquema de classificação para as fibras de carbono é feito de acordo com o módulo de tração; com base nisto, as quatro classes são as de módulo padrão, intermediário, alto e ultra-alto. Ainda, os diâmetros das fibras variam normalmente entre 4 e 10 μm; as formas contínua e picada estão disponíveis. Além disso, as fibras de carbono são revestidas normalmente com uma "capa" protetora de epóxi, que também melhora a adesão com a matriz de polímero.

Atualmente, os compósitos poliméricos reforçados com carbono estão sendo largamente empregados em equipamentos esportivos e de recreação (varas de pescar, tacos de golfe), em carcaças de motores a jato enroladas com filamentos, em vasos de pressão e em componentes estruturais de aeronaves, tanto militares como comerciais, com asas fixas e em helicópteros (por exemplo, como componentes da asa, da fuselagem, do estabilizador e da pá do leme).

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS ARAMIDAS

As fibras aramidas são materiais de alta resistência e com alto módulo que foram introduzidos no início da década de 1970. Eles são especialmente desejáveis devido às suas excepcionais relações resistência-peso, que são superiores àquelas apresentadas pelos metais. Quimicamente, esse grupo de materiais é conhecido como poli-parafenileno-tereftalamida. Existe uma variedade de materiais aramidas; os nomes comerciais para dois dos mais comuns desses materiais são Kevlar e Nomex. Para o primeiro, existem várias classes (quais sejam, Kevlar 29, 49 e 149), que apresentam diferentes comportamentos mecânicos. Durante a síntese, as moléculas rígidas são alinhadas na direção do eixo das fibras, como domínios de cristal líquido (Seção 16.18); a química do mero e o modo de alinhamento da cadeia estão representados na Fig. 17.10. Mecanicamente, essas fibras possuem módulos de tração e limites de resistência à tração longitudinal (Tabela 17.4) que são maiores do que os de outros materiais fibrosos poliméricos; entretanto, eles são relativamente fracos quando submetidos a compressão. Além disso, esse material é conhecido pela sua tenacidade, resistência ao impacto e resistência à fluência e à falha por fadiga. Embora as aramidas sejam termoplásticos, elas são, todavia, resistentes à combustão e estáveis até temperaturas relativamente elevadas; a faixa de temperaturas ao longo da qual eles mantêm as suas elevadas propriedades mecânicas se situa entre −200 e 200°C (−330 e 390°F). Quimicamente, eles são suscetíveis à degradação por ácidos e bases fortes, mas são relativamente inertes frente a outros solventes e produtos químicos.

As fibras aramidas são utilizadas mais freqüentemente em compósitos que possuem matrizes poliméricas; materiais comuns para as matrizes são os epóxis e os poliésteres. Uma vez que as fibras são relativamente flexíveis e de certa forma dúcteis, esses materiais podem ser processados de acordo com as operações têxteis mais comuns. As aplicações típicas desses compósitos aramidas incluem produtos balísticos (coletes à prova de balas), artigos esportivos, pneus, cordas, carcaças de mísseis, vasos de

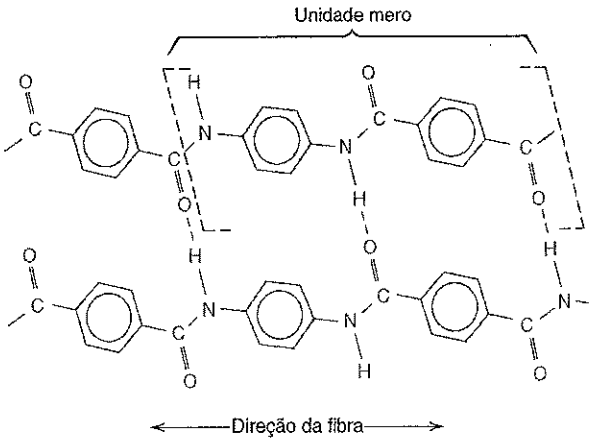


Fig. 17.10 Representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia para fibras aramidas (Kevlar). O alinhamento das cadeias com a direção das fibras e as ligações de hidrogênio que se formam entre cadeias adjacentes também estão mostradas. (De F. R. Jones, Editor, *Handbook of Polymer-Fibre Composites*. Copyright © 1994 por Addison Wesley Longman. Reimpresso com permissão.)

Tabela 17.5 Propriedades de Compósitos com Matriz de Epóxi Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Vidro, Carbono e Aramidas nas Direções Longitudinal e Transversal. Em Todos os Casos a Fração Volumétrica da Fibra é de 0,60

Propriedade	*Vidro [Vidro E (E-Glass)]*	*Carbono (Alta Resistência)*	*Aramida (Kevlar 49)*
Densidade relativa	2,1	1,6	1,4
Módulo de tração			
Longitudinal [GPa (10^6 psi)]	45 (6,5)	145 (21)	76 (11)
Transversal [GPa (10^6 psi)]	12 (1,8)	10 (1,5)	5,5 (0,8)
Limite de resistência à tração			
Longitudinal [MPa (ksi)]	1020 (150)	1240 (180)	1380 (200)
Transversal [MPa (ksi)]	40 (5,8)	41 (6)	30 (4,3)
Deformação no limite de resistência à tração			
Longitudinal	2,3	0,9	1,8
Transversal	0,4	0,4	0,5

Fonte: Adaptado de R. F. Floral e S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies", notas de sala de aula, 1989.

pressão, como substituto para o amianto em freios automotivos e em revestimentos de embreagens, e gaxetas.

As propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras contínuas e alinhadas, de vidro, carbono e aramidas estão incluídas na Tabela 17.5. Dessa forma, pode ser feita uma comparação entre as características mecânicas desses três materiais, tanto para a direção longitudinal como para a direção transversal.

OUTROS MATERIAIS PARA REFORÇO COM FIBRAS

O vidro, o carbono e as aramidas são os reforços com fibras mais comuns incorporados em matrizes poliméricas. No entanto, outros materiais fibrosos usados em menor intensidade são o boro, o carbeto de silício e o óxido de alumínio; os módulos de tração, limites de resistência à tração, resistências específicas, e módulos específicos desses materiais quando na forma de fibras estão incluídos na Tabela 17.4. Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de boro têm sido utilizados em componentes de aeronaves militares, em lâminas de rotores de helicópteros e em alguns artigos esportivos. As fibras em carbeto de silício e de alumina são utilizadas em raquetes de tênis, em placas de circuitos, e nos cones das extremidades de foguetes.

MATERIAIS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

Os papéis desempenhados pela matriz polimérica estão resumidos na Seção 17.7. Além disso, freqüentemente a matriz determina a máxima temperatura de serviço, uma vez que ela normalmente amolece, se funde ou se degrada a uma temperatura muito mais baixa do que a fibra de reforço.

As resinas poliméricas mais amplamente utilizadas e mais baratas são os poliésteres e os vinis ésteres;[2] esses materiais de matrizes são usados principalmente para compor os compósitos reforçados com fibras de vidro. Um grande número de formulações de resinas proporciona uma ampla variedade de propriedades para esses polímeros. Os epóxi são mais caros e, além das aplicações comerciais, também são muito utilizados em PMC para aplicações aeroespaciais; eles possuem melhores propriedades mecânicas e melhor resistência à umidade do que os poliésteres e as resinas vinílicas. Para aplicações a altas temperaturas, são empregadas as resinas poli-imidas; seu limite superior de temperatura para utilização em regime contínuo é de aproximadamente 230°C (450°F). Finalmente, as resinas termoplásticas para altas temperaturas oferecem o potencial para serem usadas em futuras aplicações aeroespaciais; tais materiais incluem a poliéter-éter-cetona (*PEEK — Polyetheretherketone*), o sulfeto de polifenileno (*PPS — Polyphenylene sulfide*), e a polieterimida (*PEI — Polyetherimide*).

17.9 Compósitos com Matriz Metálica

Como o próprio nome indica, nos **compósitos com matriz metálica** (*MMC — Metal-Matrix Composite*), a matriz é um metal dúctil. Esses materiais podem ser utilizados a temperaturas de serviço mais elevadas do que seus metais-base análogos. Além do mais, o reforço pode melhorar a rigidez específica, a resistência específica, a resistência à abrasão, a resistência à fluência, a condutividade térmica e a estabilidade dimensional. Algumas das vantagens desses materiais em relação aos compósitos com matriz a base de polímeros são maiores temperaturas operacionais, a sua não-inflamabilidade e a maior resistência contra degradação por fluidos orgânicos. Os compósitos com matriz metálica são muito mais caros do que os PMC e, portanto, o uso dos MMC é um tanto restrito.

As superligas, bem como as ligas de alumínio, magnésio, titânio e cobre, são empregadas como materiais de matriz. O reforço pode ser na forma de particulados, de fibras tanto contínuas como descontínuas e de uísqueres; as concentrações variam normalmente entre 10 e 60%vol. Os materiais das fibras contínuas incluem o carbono, o carbeto de silício, o boro, a alumina e os metais refratários. Por outro lado, os reforços descontínuos consistem principalmente em uísqueres de carbeto de silício, fibras picadas de alumina e de carbono, e particulados de carbeto de silício e alumina. Em um certo sentido, os cermetos (Seção 17.2) se enquadram dentro dessa classificação de MMC. Na Tabela 17.6 estão apresentadas as propriedades de diversos compósitos com matrizes metálicas e reforçados com fibras contínuas e alinhadas mais comumente utilizados.

Algumas combinações de reforço de matriz são altamente reativas a temperaturas elevadas. Conseqüentemente, a degrada-

[2]A química e as propriedades típicas de alguns dos materiais empregados como matrizes discutidos nessa seção estão incluídas nos Apêndices B, D e E.

Tabela 17.6 Propriedades de Diversos Compósitos com Matriz Metálica Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas

Fibra	*Matriz*	*Teor de Fibras (%vol)*	*Densidade (g/cm³)*	*Módulo de Tração Longitudinal (GPa)*	*Limite de Resistência à Tração Longitudinal (MPa)*
Carbono	6061 Al	41	2,44	320	620
Boro	6061 Al	48	—	207	1515
SiC	6061 Al	50	2,93	230	1480
Alumina	380,0 Al	24	—	120	340
Carbono	AZ31 Mg	38	1,83	300	510
Borsico	Ti	45	3,68	220	1270

Fonte: Adaptado de J. W. Weeton, D. M. Peters e K. L. Thomas, *Engineers' Guide to Composite Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

ção do compósito pode ser causada pelo processamento a altas temperaturas ou ao se sujeitar o MMC a temperaturas elevadas durante seu regime de serviço. Esse problema é resolvido comumente ou pela aplicação de um revestimento superficial de proteção ao reforço ou pela modificação da composição da liga da matriz.

Normalmente, o processamento de MMC envolve pelo menos duas etapas: consolidação ou síntese (isto é, introdução do reforço no interior da matriz), seguida por uma operação de modelagem. Uma gama de técnicas de consolidação está disponível, algumas das quais relativamente sofisticadas; os MMC com fibras descontínuas são suscetíveis a modelagem através de operações padrões de conformação de metais (por exemplo, forjamento, extrusão e laminação).

Recentemente, alguns dos fabricantes de automóveis introduziram componentes de motores que consistem em uma matriz em liga de alumínio reforçada com fibras de alumina e fibras de carbono; esse MMC é leve em peso e resiste ao desgaste e à distorção térmica. As aplicações estruturais aeroespaciais incluem compósitos avançados com matriz metálica em liga de alumínio; fibras de boro são usadas como reforço para os ônibus espaciais (*Space Shuttle*), e fibras contínuas de grafita são usadas para o telescópio espacial Hubble.

As propriedades de fluência e ruptura a altas temperaturas apresentadas por algumas superligas (ligas à base de Ni e Co) podem ser melhoradas através de um reforço com fibras, usando metais refratários tais como o tungstênio. Também são mantidas uma excelente resistência à oxidação a altas temperaturas e uma excelente resistência ao impacto. Os projetos que incorporam esses compósitos permitem maiores temperaturas de operação e melhores eficiências para motores a turbina.

17.10 Compósitos com Matriz Cerâmica

Como foi discutido nos Caps. 13 e 14, os materiais cerâmicos são inerentemente resilientes à oxidação e à deterioração a temperaturas elevadas. Não fosse pela predisposição desses materiais à fratura frágil, alguns seriam candidatos ideais para uso em aplicações a altas temperaturas e sob severas condições de tensão, especialmente para componentes em motores de turbina a gás para automóveis e aeronaves. Os valores da tenacidade à fratura para os materiais cerâmicos são baixos, e ficam em geral entre 1 e 5 MPa $\sqrt{m}$ (0,9 e 4,5 ksi $\sqrt{pol.}$), conforme mostrado na Tabela 8.1 e no Apêndice B.5. Em contraste, os valores de K_{Ic} para a maioria dos metais são muito mais altos (entre 15 e mais do que 150 MPa $\sqrt{m}$ [entre 14 e >140 ksi $\sqrt{pol.}$]).

A tenacidade à fratura das cerâmicas tem sido melhorada significativamente pelo desenvolvimento de uma nova geração de **compósitos com matriz cerâmica** (*CMC — ceramic-matrix composites*) — particulados, fibras ou uísqueres de um material cerâmico que se encontram embutidos no interior de uma matriz de um outro material cerâmico. Os materiais compósitos com matriz cerâmica possuem maiores tenacidades à fratura entre aproximadamente 6 e 20 MPa $\sqrt{m}$ (5,5 e 18 ksi $\sqrt{pol.}$).

Essencialmente, essa melhoria nas propriedades de fratura resulta das interações entre as trincas que avançam e as partículas da fase dispersa. A iniciação das trincas ocorre normalmente com a fase matriz, enquanto sua propagação é obstruída ou retardada pelas partículas, fibras ou uísqueres. Diversas técnicas são utilizadas para retardar a propagação das trincas, as quais serão discutidas a seguir.

Uma técnica de aumento de tenacidade particularmente interessante e promissora emprega uma transformação de fases para obstruir a propagação de trincas e é apropriadamente chamada de *aumento de tenacidade por transformação*. Pequenas partículas de zircônia parcialmente estabilizada (Seção 13.6) são dispersas no interior do material da matriz, freqüentemente Al_2O_3 ou a própria ZrO_2. Tipicamente, CaO, MgO, Y_2O_3 e CeO são usados como estabilizadores. A estabilização parcial permite a manutenção da fase tetragonal metaestável em condições ambientes, em vez da fase monoclínica estável; essas duas fases estão destacadas no diagrama de fases ZrO_2-$ZrCaO_3$, Fig. 13.25. O campo de tensões em frente de uma trinca que se propaga faz com que essas partículas tetragonais mantidas metaestavelmente sofram transformação para a fase monoclínica estável. Acompanhando essa transformação há um ligeiro aumento no volume da partícula, e o resultado global é que são estabelecidas tensões compressivas sobre as superfícies da trinca nas regiões próximas à sua extremidade, as quais tendem a estrangular e a fechar a trinca, dessa forma obstruindo o seu crescimento. Esse processo está demonstrado esquematicamente na Fig. 17.11.

Outras técnicas de aumento de tenacidade desenvolvidas recentemente envolvem a utilização de uísqueres cerâmicos, com freqüência SiC ou Si_3N_4. Esses uísqueres podem inibir a propagação de trincas pela (1) deflexão das pontas das trincas, (2) formação de pontes através das faces das trincas, (3) absorção de energia durante a extração à medida que os uísqueres se desligam e se separam da matriz, e/ou (4) indução de uma redistribuição das tensões em regiões adjacentes às pontas das trincas.

Em geral, o aumento do teor de fibras melhora a resistência e a tenacidade à fratura; isso está demonstrado na Tabela 17.7 para a alumina reforçada com uísquer. Há, ainda, uma redução considerável na dispersão das resistências à fratura das cerâmicas reforçadas com uísquer em comparação aos seus análogos sem

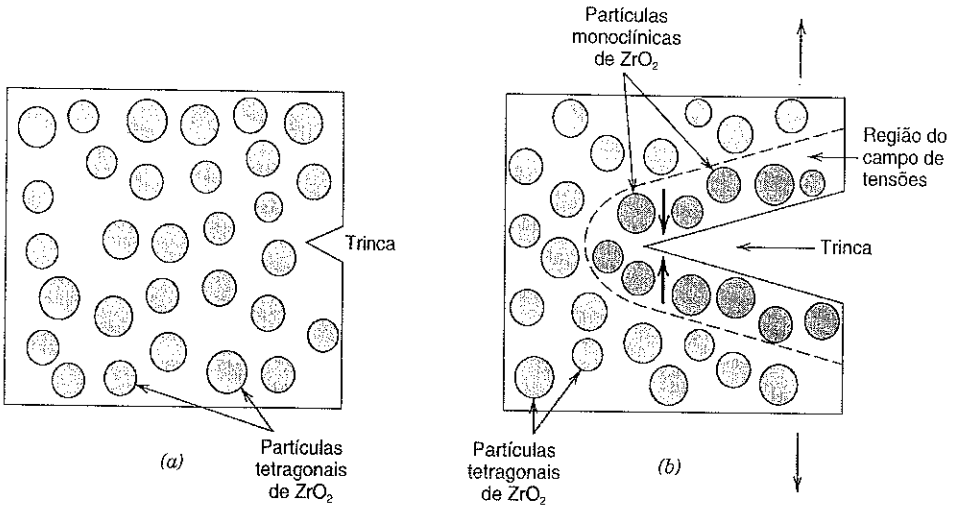


Fig. 17.11 Demonstração esquemática do aumento de tenacidade por transformação. (*a*) Uma trinca antes da indução da transformação de fases das partículas de ZrO_2. (*b*) Obstrução da trinca devido à transformação de fases induzida pela tensão.

Tabela 17.7 Resistências à Fratura e Tenacidades à Fratura à Temperatura Ambiente para Vários Teores de Uísquer de SiC em Al_2O_3

Teor de Uísquer (%vol)	*Resistência à Fratura (MPa)*	*Tenacidade à Fratura (MPa $\sqrt{m}$)*
0	—	4,5
10	455 ± 55	7,1
20	655 ± 135	7,5-9,0
40	850 ± 130	6,0

Fonte: Adaptado de *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, C. A. Dostal, Senior Editor, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

reforço. Além disso, esses CMC exibem melhor comportamento em fluência a altas temperaturas e maior resistência a choques térmicos (isto é, falhas resultantes de mudanças repentinas de temperatura).

Os compósitos com matriz cerâmica podem ser fabricados utilizando-se estampagem a quente, estampagem isostática a quente e técnicas de sinterização na fase líquida. Em relação às aplicações, as aluminas reforçadas com uísqueres de SiC estão sendo utilizadas como enxertos em ferramentas de corte para a usinagem de ligas metálicas duras. A vida útil das ferramentas feitas com esses materiais é maior do que a das ferramentas feitas com carbetos cimentados (Seção 17.2).

17.11 Compósitos Carbono-Carbono

Um dos materiais mais avançados e promissores em engenharia é o compósito feito a partir de uma matriz de carbono e um reforço com fibras de carbono, conhecido freqüentemente por **compósito carbono-carbono**; como o próprio nome indica, tanto o reforço como a matriz são feitos em carbono. Esses materiais são relativamente novos e caros e, portanto, não são muito utilizados no momento. Suas melhores propriedades são altos módulos de tração, limites de resistência à tração que são mantidos até temperaturas superiores a 2000°C (3630°F), resistência à fluência e valores de tenacidade à fratura relativamente altos. Acrescente-se que os compósitos carbono-carbono possuem baixos coeficientes de expansão térmica, além de condutividades térmicas relativamente altas; essas características, somadas a altas resistências, dão origem a uma suscetibilidade relativamente baixa ao choque térmico. A sua principal desvantagem é uma propensão à oxidação quando são submetidas a altas temperaturas.

Os compósitos carbono-carbono são empregados em motores de foguetes, como materiais de atrito em aeronaves e automóveis de alto desempenho, para moldes em estampagem a quente, em componentes para motores de turbina avançados e como escudos térmicos em veículos espaciais de reentrada na atmosfera.

A razão principal para que esses materiais compósitos sejam tão caros são as técnicas de processamento relativamente complexas empregadas para a sua fabricação. Os procedimentos preliminares são semelhantes aos usados para compósitos com matriz polimérica e fibra de carbono. Isto é, as fibras contínuas de carbono são produzidas de acordo com o padrão bidimensional ou tridimensional desejado; essas fibras são então impregnadas com uma resina polimérica líquida, freqüentemente uma resina fenólica; a peça de trabalho é em seguida conformada de acordo com o seu formato final desejado, e a resina é deixada em repouso para curar. Neste instante, a resina da matriz é "pirolisada", isto é, convertida em carbono através do aquecimento em meio a uma atmosfera inerte. Durante a pirólise, os componentes moleculares que consistem em oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados, deixando para trás grandes cadeias de moléculas de carbono. Tratamentos térmicos subseqüentes a temperaturas mais altas fazem com que essa matriz de carbono fique mais densa, assim aumentando em resistência. O compósito resultante, então, consiste nas fibras originais de carbono, que se mantiveram essencialmente inalteradas e se encontram encerradas no interior dessa matriz de carbono pirolisado.

17.12 Compósitos Híbridos

Um compósito reforçado com fibras relativamente novo é o do tipo **híbrido**, obtido pelo uso de dois ou mais tipos de fibras diferentes no interior de uma única matriz. Os híbridos possuem uma melhor combinação global de propriedades do que os com-

pósitos que contêm somente um único tipo de fibra. São utilizadas várias combinações de fibras e de materiais para a matriz, mas no sistema mais comum tanto fibras de carbono como fibras de vidro são incorporadas no interior de uma resina polimérica. As fibras de carbono são fortes e relativamente rígidas, e proporcionam um reforço de baixa densidade; contudo, elas são caras. As fibras de vidro são baratas, mas carecem da rigidez do carbono. O híbrido vidro-carbono é mais forte e mais resistente, possui maior resistência ao impacto e pode ser produzido a um custo menor do que os plásticos comparáveis feitos totalmente a partir de reforço com fibras de carbono ou totalmente a partir de reforço com fibras de vidro.

Existem várias maneiras segundo as quais as duas fibras podem ser combinadas e que, ao final, afetam as propriedades globais do material. Por exemplo, as fibras podem estar todas alinhadas e intimamente misturadas umas com as outras; ou podem ser construídos laminados que consistam em camadas superpostas, sendo cada uma dessas camadas composta por um único tipo de fibra, onde as fibras de um tipo se alternam com as fibras do outro tipo. Em virtualmente todos os híbridos, as propriedades são anisotrópicas.

Quando os compósitos híbridos são tensionados em tração, a falha é geralmente não-catastrófica (isto é, não ocorre de maneira repentina). As fibras de carbono são as primeiras a falhar no momento em que a carga é transferida para as fibras de vidro. Com a falha das fibras de vidro, a fase matriz deve suportar a carga aplicada. A falha final do compósito coincide com a falha da fase matriz.

As principais aplicações para compósitos híbridos são a fabricação dos componentes estruturais de transportes terrestres, aquáticos e aéreos, artigos esportivos e componentes ortopédicos de peso reduzido.

17.13 Processamento de Compósitos Reforçados com Fibras

Para fabricar os plásticos reforçados com fibras contínuas que atendem a determinadas especificações de projeto, as fibras devem estar distribuídas uniformemente no interior da matriz plástica e, na maioria dos casos, também devem estar orientadas virtualmente na mesma direção. Nessa seção serão discutidas técnicas desenvolvidas recentemente (pultrusão, enrolamento de filamentos e processos de produção prepreg) através das quais são produzidos artigos de utilidade feitos a partir desses materiais.

PULTRUSÃO

A *pultrusão* é usada para a fabricação de componentes que possuem comprimentos contínuos e que têm um formato de seção reta constante (isto é, barras, tubos, vigas etc.). Com essa técnica, que está ilustrada esquematicamente na Fig. 17.12, as *mechas*, ou *cabos*, de fibras[3] são em primeiro lugar impregnadas com uma resina termofixa; estas são então estiradas através de um molde de aço que pré-conforma a peça de acordo com a forma desejada, além de estabelecer a razão resina/fibra. O material passa então através de um molde de cura que é usinado com precisão, de modo a conferir à peça sua forma final; esse molde também é aquecido, com o objetivo de dar início ao processo de cura da matriz de resina. Um dispositivo de puxar estira o material através dos moldes e também determina a velocidade de produção. Seções tubulares e ocas se tornam possíveis pelo uso de mandris centrais ou pela inserção de núcleos ocos. Os principais reforços são as fibras de vidro, carbono e aramidas, que são adicionados normalmente em concentrações entre 40 e 70%vol. Os materiais comumente utilizados como matrizes incluem os poliésteres, os ésteres vinílicos e as resinas epóxi.

A pultrusão é um processo contínuo que pode ser facilmente automatizado; as taxas de produção são relativamente altas, o que torna esse processo muito eficaz em termos de custos. Ainda mais, é possível uma ampla variedade de formas, e não existe realmente qualquer limite prático ao comprimento do material que pode ser fabricado.

PROCESSOS DE PRODUÇÃO PREPREG

Prepreg é o termo utilizado pela indústria dos compósitos para representar reforços com fibras contínuas pré-impregnadas com uma resina polimérica apenas parcialmente curada. Esse material é enviado para o fabricante na forma de uma fita, que então molda diretamente e cura por completo o produto sem haver a necessidade de adicionar qualquer resina. Esta é provavelmente a forma de material compósito mais amplamente utilizada para aplicações estruturais.

O processo prepreg, que está representado esquematicamente para polímeros termofixos na Fig. 17.13, começa pela colimação de uma série de mechas de fibras contínuas enroladas em uma bobina. Essas mechas são então laminadas em sanduíche e prensadas entre folhas de papel de liberação e de suporte utilizando rolos aquecidos, em um processo conhecido por "calandragem". A folha de papel de liberação é revestida com uma fina película de uma solução de resina aquecida, com viscosidade relativamente baixa, de modo tal a proporcionar a completa impregnação das fibras. Uma "lâmina cirúrgica" (bisturi) espalha a resina para formar uma película com espessura e largura uniformes. O produto final prepreg (a fita delgada que consiste em fibras contínuas e alinhadas que se encontram inseridas em uma resina parcialmente curada) é preparado para embalagem sendo enrolado em uma bobina de papelão. Como está mostrado na Fig. 17.13, a folha de papel de liberação é removida na medida em que a fita impregnada é enrolada na bobina. As espessuras típicas para a fita variam entre 0,08 e 0,25 mm (entre 3×10^{-3} e 10^{-2} pol.), as larguras das fitas variam entre 25 e 1525 mm (1 e 60 pol.), enquanto o teor de resina fica geralmente entre aproximadamente 35 e 45%vol.

À temperatura ambiente, a matriz termofixa desenvolve as reações de cura; portanto, o prepreg é armazenado a uma temperatura de 0°C (32°F) ou inferior. Ainda, o tempo em uso à temperatura ambiente (ou "*out-time*") deve ser minimizado. Se manuseados da maneira apropriada, os prepreg de resina termofixa possuem um tempo de vida útil de pelo menos seis meses e geralmente um pouco mais que isto.

Tanto resinas termoplásticas como as resinas termofixas são utilizadas; fibras de carbono, vidro e aramidas são os reforços comumente utilizados.

O processo efetivo de fabricação começa com o "descarregamento", ou seja, a colocação da fita prepreg sobre uma superfície trabalhada. Normalmente, várias camadas são colocadas (após a remoção do papel de suporte) para proporcionar a espessura desejada. O arranjo da colocação das camadas pode ser unidire-

[3]Uma mecha, ou cabo de fibras, consiste em um feixe solto e não torcido de fibras contínuas que são estiradas em conjunto na forma de fios paralelos.

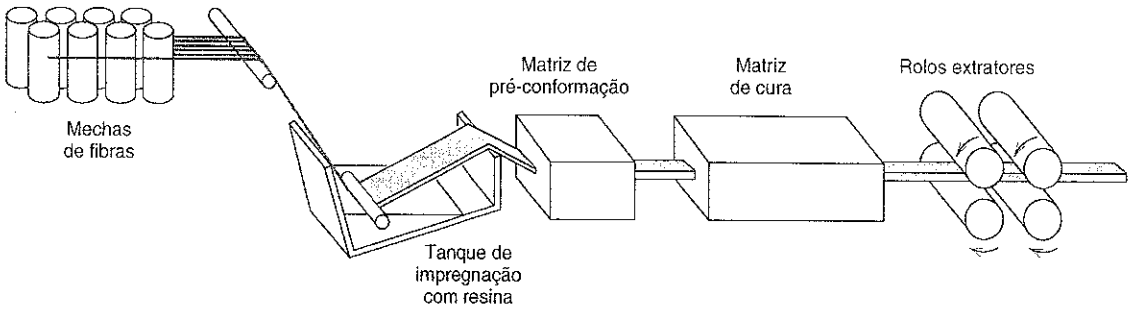


Fig. 17.12 Diagrama esquemático mostrando o processo de pultrusão.

cional, porém com maior freqüência a orientação das fibras é alternada, de modo a produzir um laminado com camadas cruzadas ou com camadas em ângulo. A cura final é obtida pela aplicação simultânea de calor e de pressão.

O procedimento de descarregamento pode ser executado de forma totalmente manual (descarregamento manual), onde o operador tanto corta os comprimentos das fitas como também as posiciona sobre a superfície trabalhada de acordo com a orientação desejada. Alternativamente, os padrões da fita podem ser cortados a máquina e, então, colocados manualmente na posição. Os custos de fabricação podem ser reduzidos ainda mais pela automação da colocação e do posicionamento dos prepreg, além de outros procedimentos de fabricação (por exemplo, enrolamento de filamentos, como será discutido abaixo), o que elimina virtualmente a necessidade de mão-de-obra. Esses métodos automatizados são essenciais para que muitas aplicações dos materiais compósitos sejam eficazes em termos de custos.

ENROLAMENTO DE FILAMENTO

O *enrolamento de filamento* é um processo segundo o qual as fibras de reforço contínuas são posicionadas de maneira precisa e de acordo com um padrão predeterminado para compor uma forma oca (geralmente cilíndrica). As fibras, na forma de fios individuais ou de mechas, são primeiramente alimentadas através de um banho de resina e em seguida enroladas continuamente ao redor de um mandril, em geral utilizando equipamentos de enrolamento automáticos (Fig. 17.14). Após ter sido aplicado o número apropriado de camadas, a cura é executada ou em um forno ou à temperatura ambiente, quando então o mandril é removido. Como alternativa, prepregs estreitos e delgados (isto é, mechas impregnadas), com 10 mm ou menos em largura, podem ser enrolados em filamentos.

São possíveis vários padrões de enrolamento (isto é, circunferencial, helicoidal e polar), de forma a dar as características mecânicas desejadas. As peças enroladas em filamentos têm razões resistência-peso muito altas. Ainda, essa técnica permite um alto grau de controle sobre a uniformidade e a orientação do enrolamento. Ademais, quando automatizado, o processo é mais economicamente atrativo. As estruturas mais comuns feitas a partir do enrolamento de filamentos são as carcaças de motores de foguetes, tanques de armazenamento e tubulações e vasos de pressão.

Atualmente, estão sendo utilizadas técnicas de fabricação para produção de uma ampla variedade de formas estruturais, as quais não estão limitadas necessariamente a superfícies de revolução (por exemplo, vigas "I"). Essa tecnologia está avançando muito rapidamente, pois ela apresenta uma excelente relação custo-benefício.

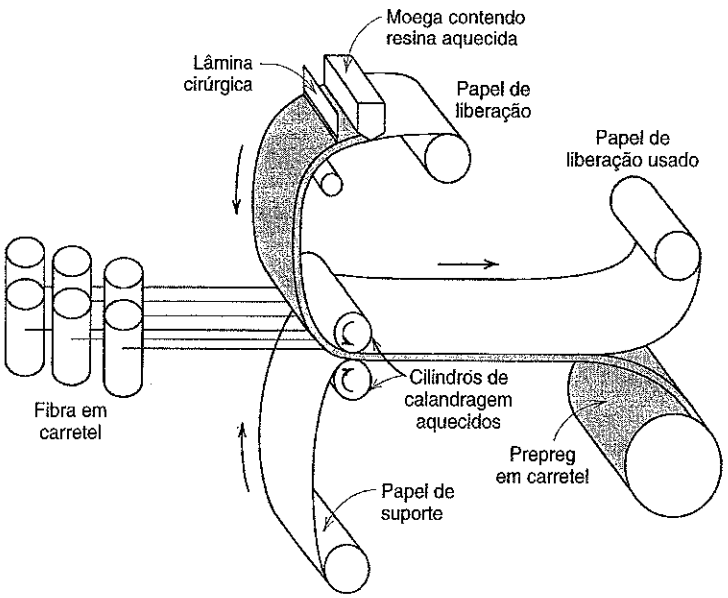


Fig. 17.13 Diagrama esquemático ilustrando a produção de fita prepreg usando polímeros termofixos.

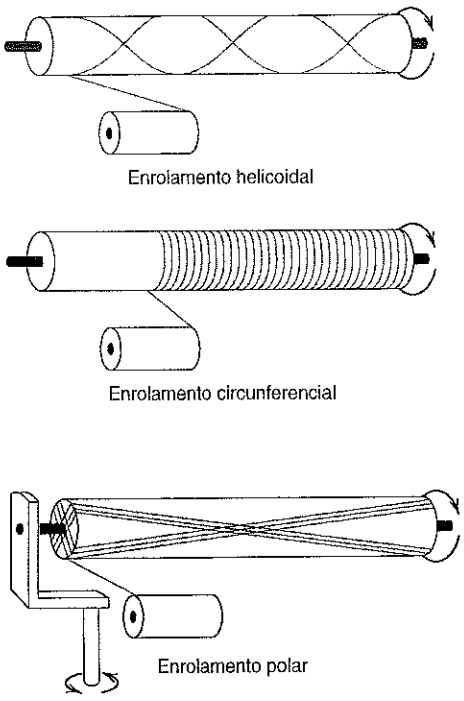


Fig. 17.14 Representações esquemáticas das técnicas de enrolamento de filamentos helicoidal, circunferencial e polar. (De N. L. Hancox, Editor, *Fibre Composite Hybrid Materials*, The Macmillan Company, New York, 1981.)

Exemplo de Projeto 17.1

Um eixo tubular feito a partir de um compósito com enrolamento de filamento deve ser projetado com um diâmetro externo de 70 mm (2,75 pol.), um diâmetro interno de 50,8 mm (2,0 pol.), e um comprimento de 1,22 m (4 pés). A característica mecânica de principal importância é a rigidez ao dobramento em termos do módulo de elasticidade longitudinal; a resistência mecânica e a resistência à fadiga não são parâmetros significativos para essa aplicação quando são utilizados compósitos com filamento. A rigidez deve ser especificada como a deflexão máxima permissível durante o dobramento; quando submetido a uma flexão em três pontos, como está mostrado na Fig. 13.28 (isto é, pontos de suporte em ambas as extremidades do tubo e aplicação da carga no ponto central longitudinal), uma carga de 890 N (200 lb_f) deve produzir uma deflexão elástica não superior a 0,330 mm (0,013 pol.) na posição do ponto central.

Um padrão de enrolamento circunferencial deve ser usado de maneira semelhante à que está mostrada na Fig. 17.14. Além disso, o passo do enrolamento das fibras, expresso em termos do ângulo θ, Fig. 17.15, deve ser relativamente pequeno, de modo a maximizar a rigidez na direção longitudinal; esse projeto específico pede um valor de $\theta = 15°$. Os possíveis materiais para compor as fibras são o vidro e o carbono em suas classes de módulo padrão, intermediário e alto. O material da matriz deve ser uma resina epoxi, e a máxima fração volumétrica de fibra permitida é de 0,60.

Esse problema de projeto pede para fazer o seguinte:

(a) Decidir quais dos quatro materiais de fibra, quando inseridos no interior da matriz de epóxi, atendem aos critérios estipulados.

(b) Dentre essas possibilidades, selecionar aquele material de fibra que irá produzir o material compósito com enrolamento de filamentos de menor custo (considerar que os custos de fabricação sejam os mesmos para todas as fibras).

Os dados para o módulo de elasticidade, a densidade e os custos para os materiais da fibra e da matriz estão apresentados na Tabela 17.8.

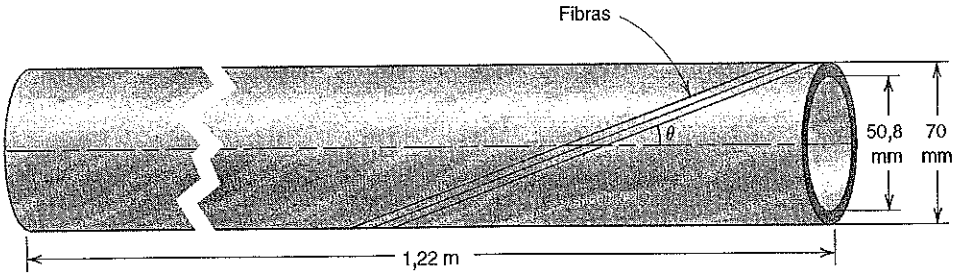


Fig. 17.15 Representação esquemática de um eixo feito a partir de um compósito com enrolamento de filamento, que é o objeto do Exemplo de Projeto 17.1.

SOLUÇÃO

(a) Em primeiro lugar, torna-se necessário determinar o módulo de elasticidade longitudinal exigido para esse material compósito, de maneira que este seja de acordo com os critérios estipulados. Esse cálculo exige o uso da expressão para a flexão em três pontos,

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI} \tag{17.21}$$

onde Δy representa a deflexão no ponto central, F é a força aplicada, L é a distância de separação entre os pontos de suporte, E é o módulo de elasticidade e I é o momento de inércia da seção reta. Para um tubo com diâmetros interno e externo d_i e d_e, respectivamente, tem-se

$$I = \frac{\pi}{64}(d_e^4 - d_i^4) \tag{17.22}$$

e

$$E = \frac{4FL^3}{3\pi\,\Delta y\,(d_e^4 - d_i^4)} \tag{17.23}$$

Para este projeto de eixo,

$$\begin{aligned} F &= 890\text{ N} \\ L &= 1{,}22\text{ m} \\ \Delta y &= 0{,}330\text{ mm} \\ d_e &= 70\text{ mm} \\ d_i &= 50{,}8\text{ mm} \end{aligned}$$

Dessa forma, o módulo de elasticidade longitudinal exigido para esse eixo é de

$$\begin{aligned} E &= \frac{4(890\text{ N})(1{,}22\text{ m})^3}{3\pi(0{,}33\times10^{-3}\text{ m})[(70\times10^{-3}\text{ m})^4 - (50{,}8\times10^{-3}\text{ m})^4]} \\ &= 120\text{ GPa}\ (17{,}4\times10^6\text{ psi}) \end{aligned}$$

A próxima etapa consiste em determinar as frações volumétricas das fases fibra e matriz para cada um dos quatro materiais candidatos. Isso é possível utilizando-se uma expressão para a regra de misturas, semelhante à Eq. 17.10, a qual deve ser modificada para levar em consideração o fato de que as fibras contínuas são enroladas com filamentos e de que a orientação das fibras não é paralela à coordenada longitudinal do eixo. Dessa forma, a partir da Eq. 17.10, podemos escrever uma expressão para o módulo de elasticidade longitudinal desse eixo compósito, E_{ec}, da seguinte forma

$$E_{ec} = (\cos\theta)(E_m V_m + E_f V_f) \tag{17.24a}$$

onde, novamente, θ representa o passo do enrolamento (Fig. 17.15). Uma vez que $\theta = 15°$, e $\cos(15°) = 0{,}966$, então

$$E_{ec} = 0{,}966(E_m V_m + E_f V_f) \tag{17.24b}$$

Consultando a Tabela 17.8, fica óbvio que um valor do módulo de elasticidade de 120 GPa para um compósito enrolado com filamentos de fibra de vidro não é possível, uma vez que o valor de E para as fibras de vidro (isto é, 72,5 GPa) está significativamente abaixo desse valor. Além disso, a Tabela 17.9 fornece uma tabulação dos valores de V_m e V_f exigidos para $E_{ec} = 120$ GPa; a Eq. 17.24b e os dados para os módulos que estão apresentados na Tabela 17.8 foram usados nesses cálculos. Assim, todos os três tipos de fibras de carbono ainda são possibilidades verdadeiras, uma vez que para nenhuma delas é necessário que o valor de V_f seja maior do que 0,60.

Tabela 17.8 Dados do Módulo de Elasticidade, Densidade e Custo para Fibras de Vidro, Várias Fibras de Carbono e Resina Epóxi

Material	*Módulo de Elasticidade (GPa)*	*Densidade (g/cm³)*	*Custo (US$/kg)*
Fibras de vidro	72,5	2,58	2,50
Fibras de carbono (módulo padrão)	230	1,80	35,00
Fibras de carbono (módulo intermediário)	285	1,80	70,00
Fibras de carbono (módulo alto)	400	1,80	175,00
Resina epóxi	2,4	1,14	9,00

Tabela 17.9 Frações Volumétricas de Fibra e de Matriz para Três Tipos de Fibras de Carbono Conforme Necessário para Dar um Módulo do Compósito de 120 GPa

Tipo de Fibra	V_f	V_m
Módulo padrão	0,535	0,465
Módulo intermediário	0,431	0,569
Módulo alto	0,306	0,694

(b) Nesse ponto, torna-se necessário determinar o volume das fases fibra e matriz para cada um dos três tipos de carbono. O volume total do tubo, V_c, em centímetros cúbicos, é de

$$V_c = \frac{\pi L}{4}(d_e^2 - d_i^2) \tag{17.25}$$

$$= \frac{\pi(122\text{ cm})}{4}[(7\text{ cm})^2 - (5{,}08\text{ cm})^2]$$

$$= 2222\text{ cm}^3\ (134{,}3\text{ pol.}^3)$$

Dessa forma, os volumes de fibra e da matriz resultam, respectivamente, dos produtos entre esse valor e os valores de V_f e V_m citados na Tabela 17.9. Esses valores de volume, que estão apresentados na Tabela 17.10, são então convertidos em massas, empregando as densidades dos materiais (Tabela 17.8); finalmente, as informações são convertidas nos custos dos materiais a partir dos dados de custo por unidade de massa (também fornecidos na Tabela 17.8).

Como pode ser observado na Tabela 17.10, o material escolhido (isto é, o mais barato) é o compósito com fibra de carbono de módulo padrão. O custo relativamente baixo por unidade de massa que é apresentado por esse material de fibra suplanta o seu módulo de elasticidade relativamente baixo e a elevada fração volumétrica de fibra que é exigida.

Tabela 17.10 Volumes, Massas e Custos para a Fibra e para a Matriz, e o Custo Total para o Material para Três Compósitos com Matriz de Epóxi e Fibra de Carbono

Tipo de Fibra	*Volume de Fibra (cm^3)*	*Massa de Fibra (kg)*	*Custo da Fibra (US$)*	*Volume de Matriz (cm^3)*	*Massa de Matriz (kg)*	*Custo da Matriz (US$)*	*Custo Total (US$)*
Módulo padrão	1189	2,14	74,90	1033	1,18	10,60	85,50
Módulo intermediário	958	1,72	120,70	1264	1,44	12,96	133,66
Módulo alto	680	1,22	214,20	1542	1,76	15,82	230,00

COMPÓSITOS ESTRUTURAIS

Um **compósito estrutural** é composto normalmente tanto por materiais homogêneos como por materiais compósitos, cujas propriedades dependem não somente das propriedades dos materiais constituintes, mas também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais. Os compósitos laminares e os painéis em sanduíche são dois dos tipos de compósitos estruturais mais comuns; aqui, será oferecido apenas um tratamento relativamente superficial para esses materiais.

17.14 Compósitos Laminares

Um **compósito laminar** é composto por folhas ou painéis bidimensionais que possuem uma direção preferencial de alta resistência, tal como encontrado na madeira e em plásticos reforçados com fibras contínuas e alinhadas. As camadas são empilhadas e subseqüentemente cimentadas umas às outras, de modo tal que a orientação da direção de alta resistência varia de acordo com cada camada sucessiva (Fig. 17.16). Por exemplo, as folhas sucessivas de madeira na madeira compensada são alinhadas com as direções dos grãos em ângulos retos umas com as outras. Os laminados também podem ser construídos empregando-se materiais na forma de tecidos, tais como o algodão, o papel, ou fibras de vidro trançadas, os quais são inseridos no interior de uma matriz de plástico. Dessa forma, um compósito laminar possui uma resistência relativamente alta em uma diversidade de direções no plano bidimensional; entretanto, a resistência em qualquer direção específica é, obviamente, menor do que aquela que existiria se todas as fibras estivessem orientadas naquela direção. Um exemplo de uma estrutura laminada relativamente complexa é o esqui moderno (ver a figura na página inicial deste capítulo).

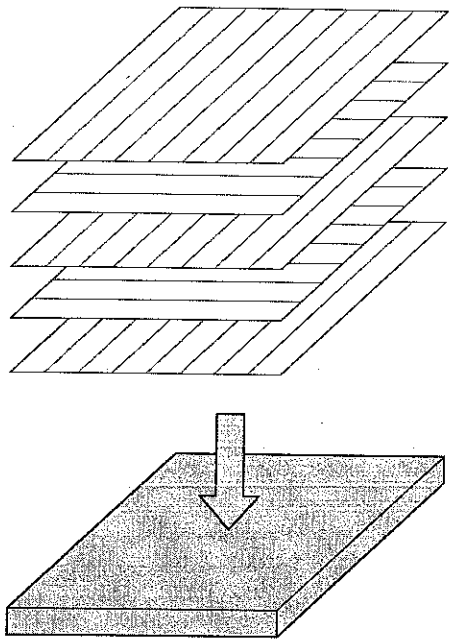


Fig. 17.16 O empilhamento de camadas sucessivas reforçadas com fibras orientadas para um compósito laminar.

17.15 Painéis em Sanduíche

Os **painéis em sanduíche**, considerados uma classe de compósitos estruturais, consistem em duas folhas externas mais resistentes, ou faces, que se encontram separadas por uma camada de material menos denso, ou recheio, que por sua vez possui menor rigidez e menor resistência. As faces suportam a maior parte da carga para dentro do plano e também quaisquer tensões de flexão transversais. Dentre os materiais típicos que são utilizados para as faces, estão incluídos as ligas de alumínio, os plásticos reforçados com fibras, o titânio, o aço e a madeira compensada.

Estruturalmente, o recheio serve para duas funções. Em primeiro lugar, ele separa as faces e resiste a deformações perpendiculares ao plano da face. Em segundo lugar, ele proporciona um certo grau de rigidez contra o cisalhamento ao longo dos planos que são perpendiculares às faces. Vários materiais e estruturas são utilizados como recheio, incluindo polímeros em espuma, borrachas sintéticas, cimentos inorgânicos e madeira de balsa.

Um outro tipo de recheio popular é a estrutura em "colméias", que consiste em finas folhas moldadas com o formato de células hexagonais que se intertravam, tendo seus eixos orientados perpendicularmente aos planos das faces. O material com o qual as colméias são fabricadas pode ser semelhante ao material das faces. A Fig. 17.17 mostra uma vista em corte de um painel em sanduíche com recheio em colméia.

Os painéis em sanduíche são encontrados em uma ampla variedade de aplicações, dentre as quais telhados, pisos e paredes de prédios; e em aeronaves: nas asas, na fuselagem e nos revestimentos do leme horizontal.

RESUMO

Os compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente, que possuem uma combinação desejável das melhores propriedades das suas fases constituintes. Geralmente, uma fase (a matriz) é contínua e envolve completamente a outra (a fase dispersa). Nessa discussão, os compósitos foram classificados como compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais.

Os compósitos com partículas grandes e os compósitos com resistência aumentada por dispersão se enquadram dentro da classificação dos compósitos reforçados com partículas. No caso do aumento da resistência por dispersão, obtém-se melhor resistência através de partículas extremamente pequenas da fase dispersa, as quais inibem o movimento das discordâncias; isto é, o mecanismo do aumento de resistência envolve interações que podem ser tratadas em nível atômico. O tamanho da partícula é geralmente maior no caso dos compósitos com partículas grandes, cujas características mecânicas são aprimoradas pela ação de reforço.

O concreto, que é um tipo de compósito com partículas grandes, consiste em um agregado de partículas ligadas entre si por meio de cimento. No caso do concreto de cimento portland, o agregado consiste em areia e brita; a ligação de cimentação se desenvolve como resultado de reações químicas entre o cimento

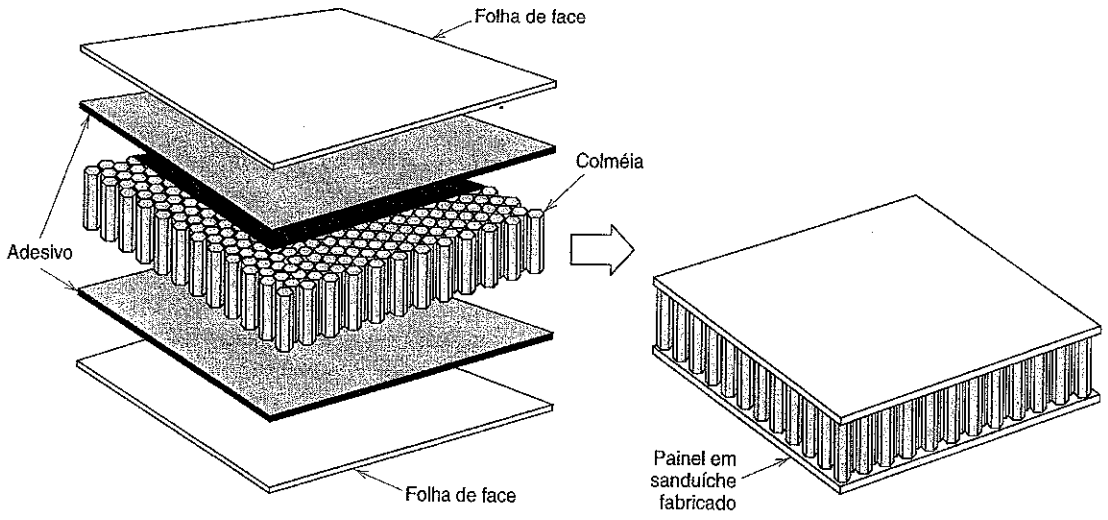


Fig. 17.17 Diagrama esquemático mostrando a construção de um painel em sanduíche com recheio em colméia. (Reimpresso com permissão de *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Metals Park, OH, 1987.)

portland e a água. A resistência mecânica desse concreto pode ser melhorada através de métodos de reforço (por exemplo, inserção de barras de aço, arames etc. no concreto fresco). Um reforço adicional é possível pela imposição de tensões compressivas residuais, empregando-se técnicas de protensão e pós-tracionamento.

Dentre os vários tipos de compósitos, o potencial para eficiência de reforço é maior para aqueles que são reforçados com fibras. No caso desses compósitos, uma carga aplicada é transmitida e distribuída entre as fibras através da fase matriz, a qual, na maioria dos casos, é pelo menos moderadamente dúctil. Um reforço significativo só é possível se a ligação fibra-matriz for forte. Com base no diâmetro, os reforços com fibras são classificados como uísqueres, fibras ou arames. Uma vez que o reforço é interrompido nas extremidades da fibra, a eficiência do reforço depende do comprimento da fibra. Para cada combinação fibra-matriz existe um dado comprimento crítico; o comprimento das fibras contínuas excede em muito esse valor crítico, enquanto as fibras que são menores do que esse comprimento crítico são descontínuas.

O arranjo das fibras também é crucial em relação às características do compósito. As propriedades mecânicas dos compósitos com fibras contínuas e alinhadas são altamente anisotrópicas. Na direção do alinhamento, o reforço e a resistência assumem seu valor máximo; perpendicularmente ao alinhamento, esses valores são mínimos. O comportamento tensão-deformação para cargas longitudinais foi discutido. Foram desenvolvidas expressões para a regra de misturas para o módulo nas orientações longitudinal e transversal; além disso, também foi citada uma equação para a resistência longitudinal.

Para compósitos com fibras curtas e descontínuas, as fibras podem estar alinhadas ou aleatoriamente orientadas. São possíveis resistências e rigidez significativas na direção longitudinal para os compósitos com fibras curtas e alinhadas. Apesar de algumas limitações na eficiência do reforço, as propriedades dos compósitos com fibras curtas e com orientação aleatória são isotrópicas.

Os compósitos reforçados com fibras são algumas vezes classificados de acordo com o tipo da matriz; nesse esquema, existem três classificações, quais sejam: compósitos com matriz de polímero, compósitos com matriz metálica e compósitos com matriz cerâmica. Os compósitos com matriz de polímero são os mais comuns e podem ser reforçados com fibras de vidro, de carbono e aramidas. As temperaturas de operação são maiores no caso dos compósitos com matriz metálica, os quais também utilizam uma variedade de tipos de fibras e uísqueres. O objetivo de muitos compósitos com matriz de polímero e com matriz metálica é a obtenção de uma resistência específica elevada e/ou de um módulo específico elevado, o que exige que os materiais da matriz possuam baixas densidades. Com os compósitos de matriz cerâmica, o objetivo de projeto é uma maior tenacidade à fratura. Isso é obtido através das interações entre as trincas que estão avançando e as partículas da fase dispersa; o aumento de tenacidade por transformação é uma dessas técnicas para melhorar as características de K_{Ic}. Outros compósitos mais avançados são os compósitos carbono-carbono (fibras de carbono inseridas no interior de uma matriz de carbono pirolisada) e os híbridos (contendo pelos menos dois tipos diferentes de fibras).

Diversas técnicas de processamento de materiais compósitos foram desenvolvidas e promovem uma distribuição uniforme e um alto grau de alinhamento das fibras. Com a pultrusão, são conformados componentes com comprimento contínuo e com seção reta constante, na forma de mechas de fibras que se encontram impregnadas com resina, as quais são forçadas através de um molde. Os compósitos utilizados para muitas aplicações estruturais são geralmente preparados com o emprego de uma operação de descarregamento (manual ou automática), onde camadas de fitas prepreg são colocadas sobre uma superfície trabalhada e subseqüentemente curadas por completo pela aplicação simultânea de calor e pressão. Algumas estruturas ocas podem ser fabricadas utilizando procedimentos automatizados de enrolamento de filamentos, onde fios, mechas ou fitas prepreg revestidos com resina são continuamente enrolados sobre um mandril, o que é seguido por uma operação de cura.

Dois tipos gerais de compósitos estruturais foram discutidos: os compósitos laminares e os painéis em sanduíche. As propriedades dos compósitos laminares são virtualmente isotrópicas em um plano bidimensional. Isso é possível utilizando-se várias folhas de um compósito altamente anisotrópico, cimentadas umas sobre as outras de modo tal que a direção de alta resistência seja variada com cada camada sucessiva. Os painéis em sanduíche consistem em duas folhas de face rígidas e fortes que estão separadas uma da outra por meio de um material ou estrutura de recheio. Essas estruturas combinam resistências e rigidez relativamente altas com baixas densidades.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Cermeto
Compósito carbono-carbono
Compósito com matriz cerâmica
Compósito com matriz de polímero
Compósito com matriz metálica
Compósito com partículas grandes
Compósito estrutural
Compósito híbrido
Compósito laminar
Compósito reforçado com fibra
Compósito reforçado por dispersão
Concreto
Concreto armado
Concreto protendido
Direção longitudinal
Direção transversal
Fase dispersa
Fase matriz
Fibra
Módulo específico
Painel em sanduíche
Prepreg
Princípio da ação combinada
Regra de misturas
Resistência específica
Uísquer

REFERÊNCIAS

Agarwal, B. D. and L. J. Broutman, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.

Ashbee, K. H. G., *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, 2nd edition, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 1993.

Broutman, L. J. and R. H. Krock, *Modern Composite Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1967.

Chawla, K. K., *Composite Materials*, Springer-Verlag, New York, 1993.

Chou, T. W., R. L. McCullough, and R. B. Pipes, "Composites," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 192–203.

Engineered Materials Handbook, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Metals Park, OH, 1987.

Folkes, M. J., *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*, John Wiley & Sons, New York, 1982.

Hollaway, L. (Editor), *Handbook of Polymer Composites for Engineers*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994.

Hull, D. and T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

Jones, F. R. (Editor), *Handbook of Polymer-Fibre Composites*, Longman Scientific & Technical, Harlow, England (reprinted by Halstead Press, a division of John Wiley & Sons, New York), 1994.

Kelly, A. and N. H. Macmillan, *Strong Solids*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford, 1986.

Piggott, M. R., *Load-Bearing Fibre Composites*, Pergamon Press, Oxford, 1980.

Richardson, M. O. W. (Editor), *Polymer Engineering Composites*, Applied Science Publishers, Ltd., London, 1977.

Schwartz, M. M. (Editor), *Composite Materials Handbook*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1992.

Sheldon, R. P., *Composite Polymeric Materials*, Applied Science Publishers, London, 1982.

Strong, A. B., *Fundamentals of Composites: Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 1989.

Strong, A. B., *High Performance and Engineering Thermoplastic Composites*, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993.

Weeton, J. W. (Editor), *Engineers' Guide to Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.

Woishnis, W. A. (Editor), *Engineering Plastics and Composites*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1993.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

17.1 Cite a diferença geral entre os mecanismos de aumento de resistência para compósitos reforçados com partículas grandes e compósitos reforçados com partículas que têm o aumento de resistência por dispersão.

17.2 Cite uma semelhança e duas diferenças entre o endurecimento por precipitação e o aumento de resistência por dispersão.

17.3 As propriedades mecânicas do alumínio podem ser melhoradas pela incorporação de partículas finas de óxido de alumínio (Al_2O_3). Sabendo-se que os módulos de elasticidade para esses materiais são, respectivamente, 69 GPa (10×10^6 psi) e 393 GPa (57×10^6 psi), plote o módulo de elasticidade em função do volume percentual de Al_2O_3 no Al entre 0 e 100%vol, usando as expressões para os limites superior e inferior.

17.4 Estime os valores máximo e mínimo para a condutividade térmica de um cermeto que contém 85%vol de partículas de carbeto de titânio (TiC) em uma matriz de cobalto. Suponha condutividades térmicas de 27 e 69 W/m-K para o TiC e o Co, respectivamente.

17.5 Deve ser preparado um compósito com partículas grandes que consiste em partículas de tungstênio no interior de uma matriz de cobre. Se as frações volumétricas do tungstênio e do cobre são de 0,60 e 0,40, respectivamente, estime o limite superior para a rigidez específica deste compósito, dadas as informações abaixo.

	Densidade Relativa	*Módulo de Elasticidade (GPa)*
Cobre	8,9	110
Tungstênio	19,3	407

17.6 **(a)** Qual é a distinção entre as fases matriz e dispersa em um material compósito?
(b) Compare as características mecânicas das fases matriz e dispersa para compósitos reforçados com fibras.

17.7 **(a)** Qual é a distinção entre cimento e concreto?
(b) Cite três limitações importantes que restringem o uso do concreto como material estrutural.
(c) Sucintamente, explique três técnicas utilizadas para aumentar a resistência do concreto por reforço.

17.8 Para um compósito reforçado com fibras de matriz polimérica,

(a) liste três funções da fase matriz;
(b) compare as características mecânicas desejadas para as fases matriz e fibra; e
(c) cite duas razões pelas quais deve existir uma ligação forte entre a fibra e a matriz na sua interface.

17.9 Para algumas combinações fibra de vidro-matriz epóxi, a razão crítica entre o comprimento fibra e o diâmetro da fibra é de 50. Usando os dados na Tabela 17.4, determine a força da ligação fibra-matriz.

17.10 **(a)** Para um compósito reforçado com fibras, a eficiência do reforço, η, depende do comprimento das fibras, l, de acordo com a relação

$$\eta = \frac{l - 2x}{l}$$

onde x representa o comprimento da fibra em cada extremidade que não contribui para a transferência de carga. Faça um gráfico de η em função de l para valores de l até $l = 40$ mm (1,6 pol.), considerando que $x = 0{,}75$ mm (0,03 pol.).
(b) Qual é o comprimento exigido para uma eficiência de reforço de 0,80?

17.11 Quer-se produzir um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, tal que ele consista em 30%vol de fibras aramidas e 70%vol de uma matriz a base de policarbonato; as características mecânicas desses dois materiais são as seguintes:

	Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]	*Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]*
Fibras aramida	131 (19×10^6)	3600 (520.000)
Policarbonato	2,4 ($3,5 \times 10^5$)	65 (9425)

Ainda, a tensão sobre a matriz de policarbonato quando as fibras aramidas falham é de 45 MPa (6500 psi). Para esse compósito, calcule:
(a) o limite de resistência à tração longitudinal, e
(b) o módulo de elasticidade longitudinal.

17.12 Dizer se é possível produzir um compósito com matriz epóxi e fibras aramidas contínuas e orientadas que possua módulos de elasticidade longitudinal e transversal de 57,1 GPa ($8,28 \times 10^6$ psi) e 4,12 GPa (6×10^5 psi), respectivamente. Por que isso é ou não possível? Admita que o módulo de elasticidade do epóxi é de 2,4 GPa ($3,50 \times 10^5$ psi).

17.13 **(a)** Calcule e compare as resistências longitudinais específicas dos compósitos epóxi com reforços em fibra de vidro, fibra de carbono e fibra aramida na Tabela 17.5 com as seguintes ligas: aço inoxidável martensítico 440A revenido (315°C), aço comum ao carbono 1020 normalizado, liga de alumínio 2024-T3, latão de fácil usinagem C36000 com deformação plástica a frio (revenido HO2), liga de magnésio AZ31B laminada e liga de titânio Ti-6Al-4V recozida.
(b) Compare os módulos específicos dos mesmos três compósitos epóxi reforçados com fibra com as mesmas ligas metálicas. As densidades (isto é, densidades específicas), os limites de resistência à tração e os módulos de elasticidade para essas ligas metálicas podem ser encontrados nas Tabelas B.1, B.4 e B.2, respectivamente, no Apêndice B.

17.14 Para um compósito reforçado com fibras contínuas e orientadas, os módulos de elasticidade nas direções longitudinal e transversal são de 19,7 e 3,66 GPa ($2,8 \times 10^6$ e $5,3 \times 10^5$ psi), respectivamente. Se a fração volumétrica das fibras é de 0,25, determine os módulos de elasticidade das fases fibra e matriz.

17.15 **(a)** Verifique se a Eq. 17.11, a expressão para a razão carga da fibra-carga da matriz (F_f/F_m), é válida.
(b) Qual é a razão F_f/F_c em termos de E_f, E_m e V_f?

17.16 Em um compósito de náilon 6,6 reforçado com fibras de vidro contínuas e alinhadas, as fibras devem suportar 94% de uma carga aplicada na direção longitudinal.

(a) Usando os dados fornecidos na tabela abaixo, determine a fração volumétrica de fibras que é necessária.
(b) Qual será o limite de resistência à tração deste compósito? Considere que a tensão na matriz no momento da falha da fibra seja de 30 MPa (4350 psi).

	Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]	*Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]*
Fibras de vidro	72,5 ($10,5 \times 10^6$)	3.400 ($4,9 \times 10^5$)
Náilon 6,6	3,0 ($4,35 \times 10^5$)	76 (11.000)

17.17 Suponha que o compósito descrito no Problema 17.11 tenha uma área de seção reta de 320 mm^2 (0,50 $pol.^2$) e que esteja sujeito a uma carga longitudinal de 44.500 N (10.000 lb_f).

(a) Calcule a razão entre as cargas da fibra e da matriz.
(b) Calcule as cargas reais suportadas pelas fases fibra e matriz.
(c) Calcule a magnitude da tensão sobre as fases fibra e matriz.
(d) Qual é a deformação experimentada pelo compósito?

17.18 Um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, e que possui uma área de seção reta de 1130 mm^2 (1,75 $pol.^2$), está sujeito a uma carga externa de tração. Se as tensões suportadas pelas fases fibra e matriz são de 156 MPa (22.600 psi) e 2,75 MPa (400 psi), respectivamente, a força suportada pela fase fibra é de 74.000 N (16.600 lb_f), e a deformação longitudinal total é de $1,25 \times 10^{-3}$, determine
(a) a força suportada pela fase matriz,
(b) o módulo de elasticidade do material compósito na direção longitudinal, e
(c) os módulos de elasticidade para as fases fibra e matriz.

17.19 Calcule a resistência longitudinal de um compósito com matriz epóxi e fibras de carbono alinhadas que possui uma fração volumétrica de fibras de 0,25, considerando o seguinte:

(1) um diâmetro médio das fibras de 10×10^{-3} mm ($3,94 \times 10^{-4}$ pol.),
(2) um comprimento médio das fibras de 5 mm (0,20 pol),
(3) uma resistência à fratura das fibras de 2,5 GPa ($3,625 \times 10^5$ psi),
(4) uma força de ligação fibra-matriz de 80 MPa (11.600 psi),
(5) uma tensão na matriz no momento da falha das fibras de 10,0 MPa (1450 psi), e
(6) um limite de resistência à tração na matriz de 75 MPa (11.000 psi).

17.20 Deseja-se produzir um compósito com matriz epóxi e fibras de carbono alinhadas que tenha um limite de resistência à tração longitudinal de 750 MPa (109.000 psi). Calcule a fração volumétrica das fibras necessária se

(1) o diâmetro médio e o comprimento médio das fibras são de $1,2 \times 10^{-2}$ mm ($4,7 \times 10^{-4}$ pol.) e 1 mm (0,04 pol.), respectivamente;
(2) a resistência à fratura das fibras é de 5000 MPa (725.000 psi);
(3) a força da ligação fibra-matriz é de 25 MPa (3625 psi); e
(4) a tensão na matriz no momento da falha das fibras é de 10 MPa (1450 psi).

17.21 Calcule o limite de resistência à tração longitudinal de um compósito com matriz epóxi e fibras de vidro alinhadas, onde o diâmetro e o comprimento médio das fibras são de 0,010 mm (4×10^{-4} pol.) e 2,5 mm (0,10 pol.), respectivamente, e a fração volumétrica das fibras é de 0,40. Suponha que

(1) a força da ligação fibra-matriz é de 75 MPa (10.900 psi),

(2) a resistência à fratura das fibras é de 3500 MPa (508.000 psi), e
(3) a tensão na matriz no momento da falha das fibras é de 8,0 MPa (1160 psi).

17.22 **(a)** A partir dos dados para os módulos de elasticidade fornecidos na Tabela 17.2 para compósitos de policarbonato reforçados com fibra de vidro, determine o valor do parâmetro de eficiência da fibra para cada 20, 30 e 40%vol de fibra.
(b) Estime o módulo de elasticidade para um teor de 50%vol de fibra de vidro.

17.23 Cite uma característica desejável e uma característica menos desejável para (1) compósitos reforçados com fibras descontínuas e orientadas e para (2) compósitos reforçados com fibras descontínuas e aleatórias.

17.24 **(a)** Liste quatro razões pelas quais as fibras de vidro são mais comumente utilizadas como reforço.
(b) Por que a perfeição da superfície das fibras de vidro é tão importante?
(c) Quais medidas são tomadas para proteger a superfície das fibras de vidro?

17.25 Cite a distinção entre o carbono e a grafita.

17.26 **(a)** Cite várias razões pelas quais os compósitos reforçados com fibras de vidro são amplamente usados.
(b) Cite várias limitações deste tipo de compósito.

17.27 **(a)** O que é um compósito híbrido?
(b) Liste duas vantagens importantes dos compósitos híbridos em relação aos compósitos com fibras normais.

17.28 **(a)** Escreva uma expressão para o módulo de elasticidade para um compósito híbrido onde todas as fibras de ambos os tipos estão orientadas na mesma direção.
(b) Usando essa expressão, calcule o módulo de elasticidade longitudinal de um compósito híbrido que consiste em fibras aramidas e de vidro em frações volumétricas de 0,30 e 0,40, respectivamente, no interior de uma matriz de resina poliéster [E_m = 2,5 GPa (3,6 × 10^5 psi)].

17.29 Desenvolva uma expressão geral análoga a Eq. 17.16 para o módulo de elasticidade transversal de um compósito híbrido alinhado que consiste em dois tipos diferentes de fibras contínuas.

17.30 Descreva sucintamente os seguintes processos de fabricação: pultrusão, enrolamento de filamentos e produção de prepreg; cite as vantagens e desvantagens de cada um deles.

17.31 Descreva sucintamente os compósitos laminares. Qual é a razão principal para fabricação desses materiais?

17.32 **(a)** Descreva sucintamente os painéis em sanduíche.
(b) Qual é a razão principal para fabricação desses compósitos estruturais?
(c) Quais são as funções das faces e do recheio?

Problemas de Projeto

17.P1 Deseja-se produzir um compósito em epóxi com reforço de fibras contínuas e alinhadas com um máximo de 50%vol de fibra. Além disso, é exigido um módulo de elasticidade longitudinal mínimo de 50 GPa (7,3 × 10^6 psi), bem como um limite de resistência à tração mínimo de 1300 MPa (189.000 psi). Dentre os seguintes materiais de fibra, vidro-E, carbono (PAN com módulo padrão), e aramida, quais são possíveis candidatos e por quê? O epóxi tem um módulo de elasticidade de 3,1 GPa (4,5 × 10^5 psi) e um limite de resistência à tração de 75 MPa (11.000 psi). Além disso, considere os seguintes níveis de tensão sobre a matriz de epóxi no momento da falha da fibra: vidro-E — 70 MPa (10.000 psi); carbono (PAN com módulo padrão) — 30 MPa (4350 psi); e aramida — 50 MPa (7250 psi). Outros dados a respeito dos materiais das fibras estão apresentados nas Tabelas B.2 e B.4, no Apêndice B.

17.P2 Deseja-se produzir um compósito em epóxi com reforço de fibras de carbono contínuas e orientadas com um módulo de elasticidade de pelo menos 83 GPa (12 × 10^6 psi) na direção do alinhamento das fibras. A densidade relativa máxima que se permite é de 1,40. Dadas as seguintes informações, é possível a fabricação de tal compósito? Por que sim, ou por que não? Considere que a densidade relativa do compósito pode ser determinada utilizando-se uma relação semelhante à Eq. 17.10a.

	Densidade Relativa	*Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]*
Fibra de carbono	1,80	260 (37 × 10^6)
Epóxi	1,25	2,4 (3,5 × 10^5)

17.P3 Deseja-se fabricar um compósito em poliéster reforçado com fibras de vidro contínuas e alinhadas que possua um limite de resistência à tração de pelo menos 1400 MPa (200.000 psi) na direção longitudinal. A máxima densidade relativa possível é de 1,65. Usando os seguintes dados, determine se tal compósito é possível. Justifique a sua decisão. Admita um valor de 15 MPa para a tensão na matriz no momento da falha da fibra.

	Densidade Relativa	*Limite de Resistência à Tração [MPa (psi)]*
Fibra de vidro	2,50	3500 (5 × 10^5)
Poliéster	1,35	50 (7,25 × 10^3)

17.P4 É necessário fabricar um compósito com matriz em epóxi e fibras de carbono descontínuas e alinhadas, com um limite de resistência à tração longitudinal de 1900 MPa (275.000 psi), usando uma fração volumétrica de fibras de 0,45. Calcule a resistência à fratura das fibras que é exigida, supondo que o diâmetro e o comprimento médio das fibras são de 8 × 10^{-3} mm (3,1 × 10^{-4} pol.) e 3,5 mm (0,14 pol.), respectivamente. A força da ligação fibra-matriz é de 40 MPa (5800 psi), e a tensão na matriz no momento da falha da fibra é de 12 MPa (1740 psi).

17.P5 Um eixo tubular com enrolamento de filamentos deve ser projetado com um diâmetro externo de 76,2 mm (3,0 pol.) e um comprimento de 1,82 m (6 pés). A característica mecânica de maior importância é a rigidez ao dobramento em termos do módulo de elasticidade longitudinal. A rigidez deve ser especificada como a máxima deflexão permissível quando em flexão. Quando submetida a uma flexão

em três pontos, como mostrado na Fig. 13.28, uma carga de 667 N(150 lb_f) deve produzir uma deflexão elástica não superior a 0,84 mm (0,033 pol.) na posição central.

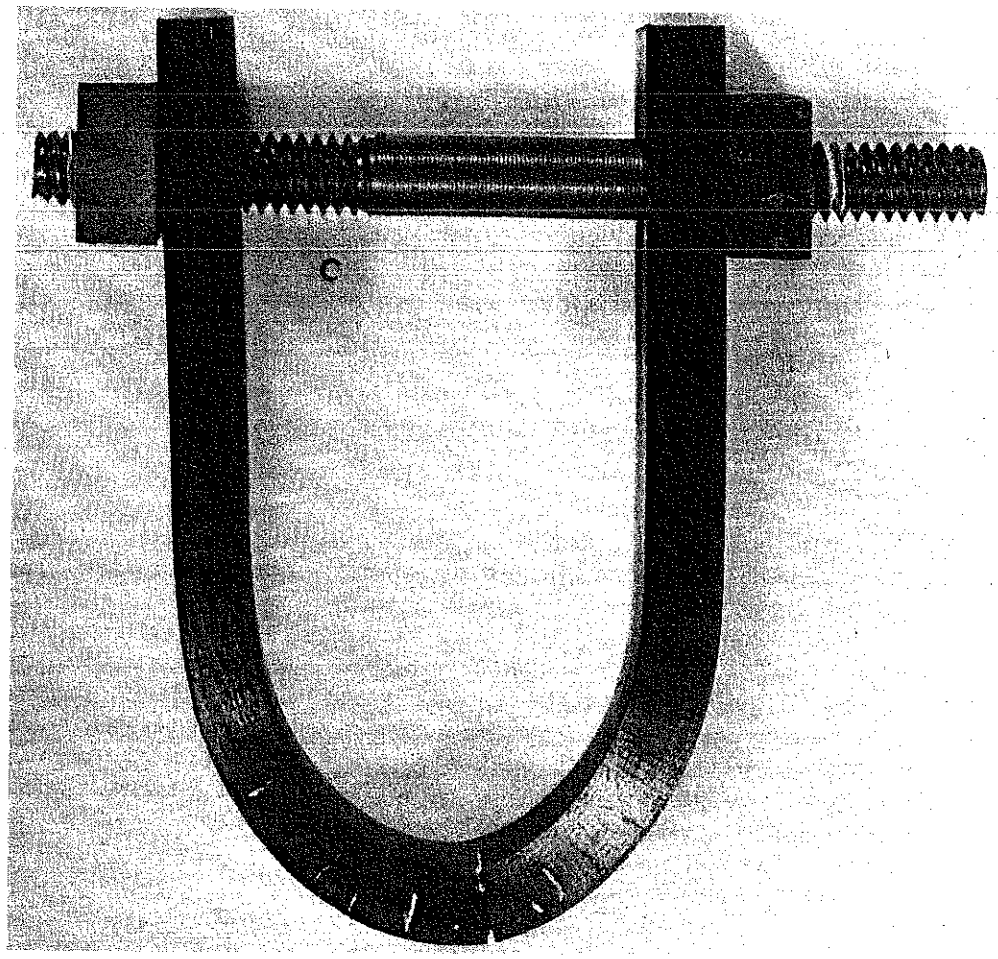
Um padrão de enrolamento circunferencial deve ser utilizado, e o passo do enrolamento das fibras (θ na Fig. 17.15) deve ser de 20°. Possíveis materiais para a fibra são o vidro e o carbono nas classes com módulo padrão, intermediário e alto. O material da matriz deve ser uma resina epóxi, e a fração volumétrica da fibra que se pede é de 0,50.

(a) Decida quais dos quatro materiais para a fibra são possíveis candidatos para essa aplicação, e para cada um desses candidatos determine o diâmetro interno exigido que esteja de acordo com os critérios acima.
(b) Para cada candidato, determine o custo exigido, e com base neste parâmetro especifique a fibra cuja aplicação incorreria no menor custo.

O módulo de elasticidade, a densidade e os dados referentes aos custos para os materiais da fibra e da matriz estão incluídos na Tabela 17.8.

17.P6 Atualmente, os materiais compósitos estão sendo amplamente utilizados em equipamentos esportivos.
(a) Faça uma lista com pelo menos quatro implementos esportivos diferentes que sejam feitos ou que contenham materiais compósitos.
(b) Para um desses implementos, faça uma redação onde você apresenta o seguinte: (1) cita os materiais usados para as fases matriz e dispersa e, se possível, as proporções de cada fase; (2) observa a natureza da fase dispersa (por exemplo, fibras contínuas); e (3) descreve o processo de acordo com o qual o implemento é fabricado.

Capítulo 18 / Corrosão e Degradação dos Materiais



Fotografia mostrando uma barra de aço que foi dobrada até a forma de uma "ferradura" utilizando-se um conjunto de porca e parafuso. Enquanto ela ficou imersa em água do mar, trincas de corrosão sob tensão se formaram ao longo da parte dobrada, naquelas regiões onde as forças de tração são maiores. (Essa fotografia é uma cortesia de F. L. LaQue. De F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright © 1975 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Por que Estudar a *Corrosão e a Degradação dos Materiais?*

Conhecendo os tipos de corrosão e de degradação e compreendendo seus mecanismos e suas causas, torna-se possível tomar medidas para prevenir a ocorrência desses fenômenos. Por exemplo, podemos alterar a natureza do ambiente, selecionar um material que seja relativamente não-reativo e/ou proteger o material contra uma deterioração apreciável.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Distinguir entre as reações eletroquímicas de oxidação e de redução.
2. Descrever o seguinte: par galvânico, semipilha padrão e eletrodo de hidrogênio padrão.
3. Calcular o potencial da pilha e escrever a direção da reação eletroquímica espontânea para dois metais puros que estejam conectados eletricamente e também submersos em soluções dos seus respectivos íons.
4. Determinar a taxa de oxidação de um metal dada a densidade de corrente da reação.
5. Citar e descrever sucintamente os dois tipos diferentes de polarização e especificar as condições segundo as quais cada uma é responsável pelo controle da taxa de reação.
6. Para cada uma das oito formas de corrosão e fragilização por hidrogênio, descrever a natureza do processo de deterioração e então mencionar o mecanismo proposto.
7. Listar cinco medidas utilizadas com freqüência para prevenir a corrosão.
8. Explicar por que os materiais cerâmicos são, em geral, muito resistentes à corrosão.
9. Para os materiais poliméricos, discutir (a) dois processos de degradação que ocorrem quando eles são expostos a solventes líquidos e (b) as causas e conseqüências da ruptura de ligações da cadeia molecular.

18.1 Introdução

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com um grande número de ambientes diversos. Com freqüência, tais interações comprometem a utilidade de um material como resultado da deterioração das suas propriedades mecânicas (por exemplo, dutilidade e resistência), de outras propriedades físicas, ou da sua aparência. Ocasionalmente, para o pesar de um engenheiro de projetos, o comportamento de degradação de um material para uma dada aplicação é ignorado, com conseqüências adversas.

Os mecanismos de deterioração são diferentes para os três diferentes tipos de materiais. Nos metais, existe uma perda efetiva de material, seja ela por dissolução (**corrosão**) ou pela formação de uma incrustação ou película de material não-metálico (*oxidação*). Os materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que ocorre geralmente a temperaturas elevadas ou em meio a ambientes considerados extremos; com freqüência, o processo também é chamado de corrosão. No caso dos polímeros, os mecanismos e as conseqüências são diferentes daqueles apresentados pelos metais e pelas cerâmicas, e o termo **degradação** é usado com maior freqüência. Os polímeros podem se dissolver quando são expostos a um solvente líquido, ou podem absorver o solvente e sofrer inchamento; ainda, a radiação eletromagnética (principalmente a radiação ultravioleta) e o calor podem causar alterações nas suas estruturas moleculares.

A deterioração de cada um desses tipos de materiais será discutida neste capítulo, com atenção especial em relação ao mecanismo, à resistência ao ataque causado por vários tipos de ambiente e às medidas normalmente empregadas para prevenir ou reduzir a degradação.

CORROSÃO DE METAIS

A corrosão é definida como sendo o ataque destrutivo e não intencional de um metal; esse ataque é eletroquímico e, normalmente, tem seu início na superfície do material. O problema da corrosão metálica é um que apresenta proporções significativas; em termos econômicos, foi estimado que aproximadamente 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão. As conseqüências da corrosão são todas muito comuns. Exemplos familiares incluem a ferrugem nas carrocerias, radiadores e componentes de exaustão dos automóveis.

Os processos de corrosão também são, ocasionalmente, utilizados com vantagens, para proveito e benefício. Por exemplo, os procedimentos de ataque químico, conforme foram discutidos na Seção 4.9, fazem uso da reatividade química seletiva dos contornos dos grãos ou de vários constituintes microestruturais. Ainda, a corrente desenvolvida em baterias de pilha seca é resultado de processos de corrosão.

18.2 Considerações Eletroquímicas

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, isto é, uma reação química em que existe uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Os átomos metálicos, caracteristicamente, perdem ou cedem elétrons, no que é chamada reação de **oxidação**. Por exemplo, o metal hipotético M, que possui uma valência de n (ou n elétrons de valência), pode experimentar um processo de oxidação de acordo com a reação

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \tag{18.1}$$

onde M se torna um íon positivamente carregado $n+$, que nesse processo perde os seus n elétrons de valência; e^- é usado para simbolizar um elétron. Exemplos onde os metais se oxidam são

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{18.2a}$$

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^- \tag{18.2b}$$

O sítio onde a oxidação ocorre é chamado de **anodo**; a oxidação é algumas vezes chamada de reação anódica.

Os elétrons gerados de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para outro componente químico, tornando-se parte integrante dele, no que é chamado de reação de **redução**. Por exemplo, alguns metais sofrem corrosão em soluções ácidas, que têm concentrações elevadas de íons hidrogênio (H^+); os íons hidrogênio são reduzidos da seguinte maneira:

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \tag{18.3}$$

e o gás hidrogênio (H_2) é liberado.

Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o metal está exposto. No caso de uma solução ácida que possua oxigênio dissolvido, provavelmente irá ocorrer uma redução de acordo com a reação

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad (18.4)$$

Ou, no caso de soluções aquosas neutras ou básicas onde também existe oxigênio dissolvido,

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-) \qquad (18.5)$$

Qualquer íon metálico presente na solução também pode ser reduzido; para íons que podem existir em mais de um estado de valência (íons multivalentes), a redução pode ocorrer segundo a reação

$$M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+} \qquad (18.6)$$

na qual o íon metálico diminui o seu estado de valência aceitando um elétron. Ou, um metal pode ser totalmente reduzido a partir de um estado metálico iônico para um estado neutro, de acordo com a reação

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \qquad (18.7)$$

Aquele local onde ocorre a reação de redução é chamado de **catodo**. É possível ainda que ocorram simultaneamente duas ou mais das reações de redução mostradas acima.

Uma reação eletroquímica global deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma reação de redução, e será a soma de ambas; com freqüência, as reações individuais de oxidação e redução são chamadas de *semi-reações*. Não pode existir qualquer acúmulo líquido de cargas elétricas dos elétrons e íons; isto é, a taxa total de oxidação deve ser igual à taxa total de redução; em outras palavras, todos os elétrons gerados através das reações de oxidação devem ser consumidos pelas reações de redução.

Por exemplo, considere o metal zinco imerso em uma solução ácida contendo excesso de íons H^+. Em algumas regiões sobre a superfície do metal, o zinco irá experimentar um processo de oxidação ou corrosão, como está ilustrado na Fig. 18.1, de acordo com a reação

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (18.8)$$

Uma vez que o zinco é um metal, e portanto um bom condutor elétrico, esses elétrons podem ser transferidos para uma região adjacente onde os íons H^+ estão sendo reduzidos de acordo com a reação

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \text{ (gás)} \qquad (18.9)$$

Se nenhuma outra reação de oxidação ou redução ocorrer, a reação eletroquímica total será somente a soma das reações 18.8 e 18.9, ou seja,

$$\begin{aligned} Zn &\longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ 2H^+ + 2e^- &\longrightarrow H_2 \text{ (gás)} \\ \hline Zn + 2H^+ &\longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \text{ (gás)} \end{aligned} \qquad (18.10)$$

Um outro exemplo é a oxidação ou a ferrugem do ferro na água, a qual contém oxigênio dissolvido. Esse processo ocorre em duas etapas; na primeira etapa, o Fe é oxidado a Fe^{2+} [como $Fe(OH)_2$];

$$Fe + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \qquad (18.11)$$

na segunda etapa ele é oxidado a Fe^{3+} [como $Fe(OH)_3$], de acordo com a reação

$$2Fe(OH)_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \qquad (18.12)$$

O composto $Fe(OH)_3$ é a tão familiar ferrugem.

Como conseqüência da oxidação, os íons metálicos podem se transferir para a solução corrosiva na forma de íons (reação 18.8), ou eles podem formar um composto insolúvel com elementos não-metálicos, como está mostrado na reação 18.12.

POTENCIAIS DE ELETRODO

Nem todos os materiais metálicos oxidam para formar íons com o mesmo grau de facilidade. Considere a pilha eletroquímica mostrada na Fig. 18.2. No lado esquerdo encontra-se uma peça em ferro puro imersa em uma solução que contém íons Fe^{2+} em concentração de 1*M*.[1] O outro lado da pilha consiste em um ele-

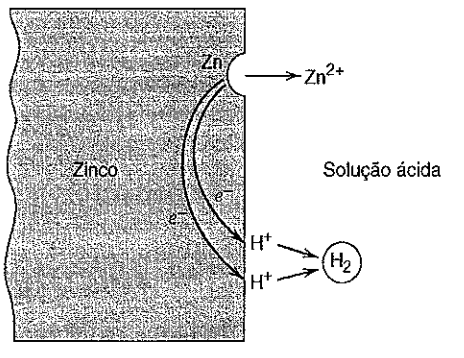


Fig. 18.1 As reações eletroquímicas associadas com a corrosão do zinco em uma solução ácida. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

[1] A concentração de soluções líquidas é expressa com freqüência em termos da **molaridade**, *M*, que é o número de moles de soluto por milhão de milímetros cúbicos (10^6 mm^3, ou 1000 cm^3) de solução.

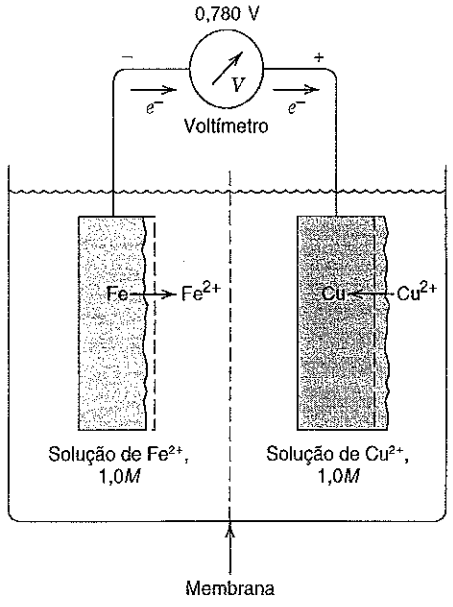


Fig. 18.2 Uma pilha eletroquímica que consiste em eletrodos de ferro e de cobre, cada um dos quais imerso em uma solução 1*M* do seu íon. O ferro se corrói, enquanto o cobre se eletrodeposita.

trodo de cobre puro imerso em uma solução 1*M* de íons Cu^{2+}. As semipilhas estão separadas por uma membrana que limita a mistura das duas soluções. Se os eletrodos de ferro e de cobre forem conectados eletricamente, a redução irá ocorrer para o cobre à custa da oxidação do ferro, da seguinte maneira:

$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+} \qquad (18.13)$$

ou os íons Cu^{2+} irão se depositar (eletrodeposição) na forma de cobre metálico sobre o eletrodo de cobre, enquanto o ferro se dissolve (corrosão) no outro lado da pilha, transferindo-se para a solução na forma de íons Fe^{2+}. Dessa forma, as reações para as duas semipilhas estão representadas pelas relações

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (18.14a)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad (18.14b)$$

Quando uma corrente passa através do circuito externo, os elétrons gerados na oxidação do ferro escoam para a pilha de cobre, para que o Cu^{2+} seja reduzido. Além disso, existirá um movimento líquido dos íons de cada pilha para a outra através da membrana. Isso é chamado *par galvânico*, isto é, dois metais conectados eletricamente em um **eletrólito** líquido, onde um metal se torna um anodo e sofre corrosão, enquanto o outro atua como um catodo.

Um potencial elétrico, ou voltagem, irá existir entre as duas semipilhas, e a sua magnitude pode ser determinada se for conectado um voltímetro ao circuito externo. Resulta um potencial de 0,780 V para a pilha galvânica cobre-ferro quando a temperatura é de 25°C (77°F).

Considere agora um outro par galvânico que consiste na mesma semipilha de ferro, porém agora conectada a um eletrodo de zinco metálico que se encontra imerso em uma solução 1*M* de íons Zn^{2+} (Fig. 18.3). Nesse caso, o zinco é o anodo e sofre corrosão, enquanto o Fe se torna o catodo. A reação eletroquímica é, portanto,

$$Fe^{2+} + Zn \longrightarrow Fe + Zn^{2+} \qquad (18.15)$$

O potencial associado com essa reação de pilha é de 0,323 V.

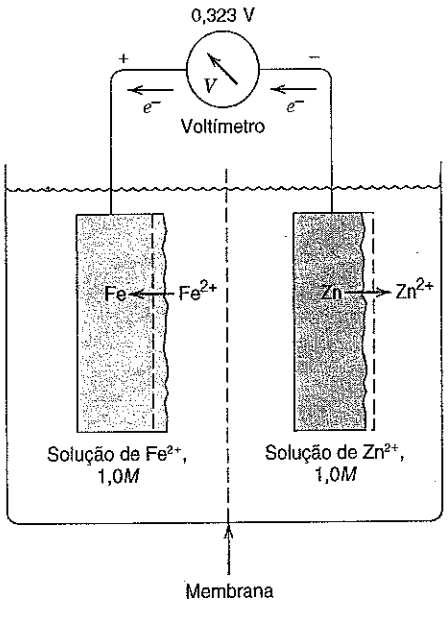


Fig. 18.3 Uma pilha eletroquímica que consiste em eletrodos de ferro e de zinco, cada um dos quais imerso em uma solução 1*M* do seu íon. O ferro se eletrodeposita, enquanto o zinco é corroído.

Dessa forma, os diversos pares de eletrodos possuem diferentes voltagens; a magnitude dessa voltagem pode ser considerada representativa da força motriz para a reação eletroquímica de oxidação-redução. Conseqüentemente, os materiais metálicos podem ser classificados de acordo com a sua tendência para experimentar uma reação de oxidação quando são acoplados a outros metais em soluções dos seus respectivos íons. Uma semipilha semelhante àquela que foi descrita acima [isto é, um eletrodo feito a partir de um metal puro que se encontra imerso em uma solução 1*M* de seus íons e a uma temperatura de 25°C (77°F)] é conhecida por **semipilha padrão**.

A SÉRIE DE POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO*

Essas medidas de voltagem da pilha representam apenas diferenças no potencial elétrico, e dessa forma torna-se conveniente estabelecer um ponto de referência, ou uma pilha de referência, em relação à qual as outras semipilhas podem ser comparadas. Essa pilha de referência, escolhida arbitrariamente, é o eletrodo de hidrogênio padrão (Fig. 18.4). Ele consiste em um eletrodo inerte de platina que se encontra imerso em uma solução 1*M* de íons H^+, saturada com gás hidrogênio, o qual é borbulhado através da solução a uma pressão de 1 atm e a uma temperatura de 25°C (77°F). A platina, por sua vez, não participa da reação eletroquímica; ela atua somente como uma superfície sobre a qual os átomos de hidrogênio podem ser oxidados ou os íons hidrogênio podem ser reduzidos. A **série de potenciais de eletrodo** (Tabela 18.1) é gerada pelo acoplamento de semipilhas padrões para vários metais ao eletrodo padrão de hidrogênio, e em seguida classificando esses metais de acordo com a voltagem medida. A Tabela 18.1 representa as tendências de corrosão para vários metais; aqueles na parte superior da tabela (isto é, o ouro e a platina) são metais nobres, ou quimicamente inertes. Ao se mover para baixo na tabela, os metais se tornam cada vez mais

* A série de potenciais de eletrodo padrão também é conhecida como série de forças eletromotrizes (fem), já que representa a diferença de potencial entre duas semipilhas. (N. do R.)

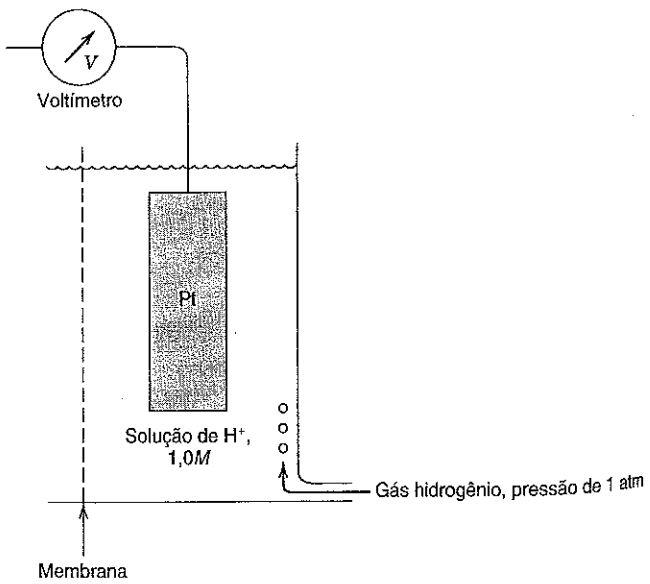


Fig. 18.4 A semipilha de referência de hidrogênio padrão.

Tabela 18.1 A Série de Potenciais de Eletrodo Padrão

	Reação do Eletrodo	*Potencial de Eletrodo padrão, V^0 (V)*
	$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1,420
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,229
	$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	~+1,2
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,800
Progressivamente mais inerte (catódico)	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-)$	+0,401
	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0,340
	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0,000
	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0,126
	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0,136
	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	−0,250
	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0,277
	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0,403
Progressivamente mais ativo (anódico)	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0,440
	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0,744
	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0,763
	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1,662
	$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2,363
	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2,714
	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2,924

ativos, isto é, mais suscetíveis à oxidação. O sódio e o potássio possuem as maiores reatividades.

As voltagens na Tabela 18.1 são para as semi-reações na forma de *reações de redução*, com os elétrons no lado esquerdo da equação química; para a oxidação, a direção da reação é a inversa e o sinal da voltagem é trocado.

Considere as reações genéricas envolvendo a oxidação de um metal M_1 e a redução de um metal M_2, conforme

$$M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne^- \qquad -V_1^0 \qquad (18.16a)$$

$$M_2^{n+} + ne^- \longrightarrow M_2 \qquad +V_2^0 \qquad (18.16b)$$

onde os V^0 são os potenciais padrões conforme obtidos da série de potenciais de eletrodo padrão. Uma vez que o metal M_1 é oxidado, o sinal de V_1^0 é o oposto àquele que é apresentado na Tabela 18.1. A soma das Eqs. 18.16a e 18.16b produz

$$M_1 + M_2^{n+} \longrightarrow M_1^{n+} + M_2 \qquad (18.17)$$

e o potencial global para a pilha, ΔV^0, é de

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \qquad (18.18)$$

Para que essa reação ocorra espontaneamente, o valor de ΔV^0 deve ser positivo; se ele for negativo, a direção espontânea para a reação da pilha é exatamente a inversa à que está mostrada na Eq. 18.17. Quando semipilhas padrões são acopladas entre si, o metal que está localizado mais abaixo na Tabela 18.1 irá experimentar oxidação (isto é, corrosão), enquanto o que está mais acima sofrerá redução.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O POTENCIAL DE ELETRODO

A série de potenciais de eletrodo aplica-se a pilhas eletroquímicas altamente idealizadas (isto é, metais puros imersos em soluções 1*M* de seus íons, a uma temperatura de 25°C). A alteração da temperatura ou da concentração da solução ou a utilização de eletrodos feitos a partir de ligas em lugar de metais puros irá alterar o potencial da pilha e, em alguns casos, reverter a direção da reação espontânea.

Considere novamente a reação eletroquímica descrita pela Eq. 18.17. Se os eletrodos M_1 e M_2 são compostos por metais puros, o potencial da pilha depende da temperatura absoluta T e das concentrações molares dos íons $[M_1^{n+}]$ e $[M_2^{n+}]$, de acordo com a equação de Nernst:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathscr{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \qquad (18.19)$$

onde R representa a constante dos gases, n é o número de elétrons que participam em cada uma das reações das semipilhas, e $\mathscr{F}$ é a constante de Faraday, 96.500 C/mol, que representa a magnitude de carga para cada mol ($6{,}023 \times 10^{23}$) de elétrons. A 25°C (aproximadamente a temperatura ambiente),

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \qquad (18.20)$$

para fornecer ΔV em volts. Novamente, para a espontaneidade da reação, o valor de ΔV deve ser positivo. Como esperado, para concentrações de 1*M* para ambos os tipos de íons (isto é, $[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$), a Eq. 18.19 se simplifica para a Eq. 18.18.

PROBLEMA-EXEMPLO 18.1

Metade de uma pilha eletroquímica consiste em um eletrodo de níquel puro imerso em uma solução de íons Ni^{2+}; a outra metade é composta por um eletrodo de cádmio imerso em uma solução de Cd^{2+}.

(a) Se a pilha é do tipo padrão, escreva a reação global espontânea e calcule a voltagem que é gerada.
(b) Calcule o potencial da pilha a 25°C se as concentrações de Cd^{2+} e Ni^{2+} forem de 0,5 e $10^{-3}M$, respectivamente. Diga se a direção da reação espontânea ainda é a mesma exibida pela pilha padrão.

SOLUÇÃO

(a) O eletrodo de cádmio será oxidado e o eletrodo de níquel será reduzido, pois o cádmio está mais abaixo na série de potenciais de eletrodo; dessa forma, as reações espontâneas serão

$$\begin{array}{r} Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^- \\ Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni \\ \hline Ni^{2+} + Cd \longrightarrow Ni + Cd^{2+} \end{array} \qquad (18.21)$$

Conforme a Tabela 18.1, os potenciais da semipilha para o cádmio e para o níquel são, respectivamente, de −0,403 e −0,250 V. Portanto, a partir da Eq. 18.18,

$$\Delta V = V^0_{Ni} - V^0_{Cd} = -0{,}250\ V - (-0{,}403\ V) = +0{,}153\ V$$

(b) Para essa parte do problema, a Eq. 18.20 deve ser usada, uma vez que as concentrações das soluções das semipilhas não são mais de 1*M*. Nesse ponto, torna-se necessário fazer uma estimativa calculada de qual componente metálico irá oxidar (ou reduzir). Essa escolha será confirmada ou rejeitada com base no sinal de ΔV ao final dos cálculos. Para nossa argumentação, vamos admitir que, ao contrário do que ocorreu para a parte a deste problema, o níquel sofre oxidação e o cádmio é reduzido, de acordo com a equação

$$Cd^{2+} + Ni \longrightarrow Cd + Ni^{2+} \qquad (18.22)$$

Dessa forma,

$$\Delta V = (V^0_{Cd} - V^0_{Ni}) - \frac{RT}{n\mathscr{F}} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$= -0{,}403\ V - (-0{,}250\ V) - \frac{0{,}0592}{2} \log \left(\frac{10^{-3}}{0{,}50} \right)$$

$$= -0{,}073\ V$$

Uma vez que o valor de ΔV é negativo, a direção da reação espontânea é aquela oposta à indicada pela Eq. 18.22, ou seja, a direção é a mesma exibida pela pilha padrão (Eq. 18.21).

A SÉRIE GALVÂNICA

Embora a Tabela 18.1 tenha sido gerada sob condições altamente idealizadas e possua uma utilidade limitada, ela no entanto indica as reatividades relativas dos metais. Uma classificação mais prática e realista, contudo, é fornecida pela **série galvânica**, Tabela 18.2. Ela representa as reatividades relativas de uma série de metais e ligas comerciais quando imersos em água do mar. As ligas próximas ao topo da lista são catódicas e não reativas, enquanto as que se encontram na parte de baixo são as mais anódicas; nenhuma voltagem é fornecida. Uma comparação entre os potenciais de eletrodo padrão e a série galvânica revela um alto grau de correspondência entre as posições relativas dos metais puros.

A maioria dos metais e ligas está sujeita a oxidação ou corrosão em maior ou menor grau, em uma ampla variedade de ambientes; isto é, eles são mais estáveis em um estado iônico do que na forma de metais. Em termos termodinâmicos, existe uma diminuição líquida na energia livre ao se ir de um estado metálico para um estado oxidado. Conseqüentemente, em essência, todos os metais ocorrem na natureza na forma de compostos químicos, como por exemplo óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfetos e sulfatos. Duas notáveis exceções são os metais nobres ouro e platina. Para eles, na maioria dos ambientes a oxidação não é favorável, e, portanto, eles podem existir na natureza em seu estado metálico.

18.3 TAXAS DE CORROSÃO

Os potenciais de semipilha que estão listados na Tabela 18.1 são parâmetros termodinâmicos relacionados a sistemas em equilíbrio. Por exemplo, para as discussões relacionadas às Figs. 18.2 e 18.3, admitiu-se tacitamente que não existia qualquer fluxo de corrente através do circuito externo. Os sistemas reais quando em corrosão não estão em equilíbrio; existirá um fluxo de elétrons do anodo para o catodo (correspondente ao curto-circuito das pilhas eletroquímicas nas Fig. 18.2 e 18.3), o que significa que os parâmetros dos potenciais das semipilhas (Tabela 18.1) não podem ser aplicados.

Tabela 18.2 A Série Galvânica

	Platina
	Ouro
	Grafita
	Titânio
	Prata
	Aço inoxidável 316 (passivo)
	Aço inoxidável 304 (passivo)
↑	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passivo)
	Níquel (passivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
Progressivamente	Ligas cobre-níquel
mais inerte (catódico)	Bronzes (ligas Cu-Sn)
	Cobre
	Latões (ligas Cu-Zn)
	Inconel (ativo)
	Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
Progressivamente	Aço inoxidável 316 (ativo)
mais ativo (anódico)	Aço inoxidável 304 (ativo)
	Ferro fundido
↓	Ferro e aço
	Ligas de alumínio
	Cádmio
	Alumínio comercialmente puro
	Zinco
	Magnésio e ligas de magnésio

Fonte: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.

Deve-se acrescentar que esses potenciais de semipilha representam a magnitude de uma força motriz ou a tendência à ocorrência da reação de semipilha específica. Contudo, deve-se observar que embora esses potenciais possam ser usados para determinar as direções da reação espontânea, eles não fornecem qualquer informação sobre as taxas de corrosão. Isto é, embora um potencial ΔV calculado para uma situação específica de corrosão usando a Eq. 18.20 seja um número positivo relativamente grande, a reação pode ocorrer somente a uma taxa insignificantemente lenta. A partir de uma perspectiva de engenharia, estamos interessados em estimar as taxas segundo as quais os sistemas sofrem corrosão; isso exige a utilização de outros parâmetros, como será discutido em seguida.

A taxa de corrosão, ou a taxa de remoção de material como uma conseqüência da ação química, é um parâmetro importante da corrosão. Isso pode ser expresso como a **taxa de penetração da corrosão (TPC)**, ou a perda de espessura do material por unidade de tempo. A fórmula para esse cálculo é:

$$\text{TPC} = \frac{KW}{\rho A t} \tag{18.23}$$

onde W representa a perda de peso após um tempo de exposição equivalente a t; ρ e A representam, respectivamente, a densidade e a área da amostra que está exposta, enquanto K é uma constante cuja magnitude depende do sistema de unidades que é utilizado. A TPC é expressa de maneira conveniente em termos de milésimos de polegada por ano (mpa) ou milímetros por ano (mm/ano). No primeiro caso, $K = 534$ para fornecer a TPC em mpa (onde 1 milésimo de polegada = 0,001 pol.), e W, ρ, A e t são especificados em unidades de miligramas, gramas por centímetro cúbico, polegadas quadradas e horas, respectivamente.

No segundo caso, $K = 87{,}6$ para mm/ano, e as unidades para os outros parâmetros são as mesmas que para milésimos de polegada por ano, exceto pelo fato de A ser dada em centímetros quadrados. Para a maioria das aplicações, uma taxa de penetração da corrosão de menos de 20 mpa (0,50 mm/ano) é aceitável.

Uma vez que existe uma corrente elétrica associada com as reações de corrosão eletroquímicas, também podemos expressar a taxa de corrosão em termos dessa corrente ou, mais especificamente, da densidade de corrente — isto é, da corrente por unidade de área superficial do material que está sofrendo corrosão — e que é designada por i. A taxa r, em unidades de mol/m^2-s, é determinada usando a expressão

$$r = \frac{i}{n\mathcal{F}} \tag{18.24}$$

onde, novamente, n representa o número de elétrons associados à ionização de cada átomo metálico e $\mathcal{F}$ é a constante de Faraday, 96.500 C/mol.

18.4 Estimativa de Taxas de Corrosão

POLARIZAÇÃO

Considere a pilha eletroquímica padrão Zn/H_2 que está mostrada na Fig. 18.5, que foi colocada em curto-circuito de modo tal que a oxidação do zinco e a redução do hidrogênio irão ocorrer nas respectivas superfícies dos seus eletrodos. Os potenciais dos dois eletrodos não estarão nos valores determinados na Tabela 18.1, pois o sistema agora é um que não se encontra em equilíbrio. O deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor em condições de equilíbrio é chamado de **polarização**, e a magnitude desse deslocamento é a *sobrevoltagem*, representada normalmente pelo símbolo η. A sobrevoltagem é expressa em termos de mais ou menos volts (ou milivolts) em relação ao potencial de equilíbrio. Por exemplo, suponha que o eletrodo de zinco na Fig. 18.5 apresente um potencial de $-0{,}621$ V após ele ter sido conectado ao eletrodo de platina. O potencial em condições de equilíbrio é de $-0{,}763$ V (Tabela 18.1), portanto,

$$\eta = -0{,}621 \text{ V} - (-0{,}763 \text{ V}) = +0{,}142 \text{ V}$$

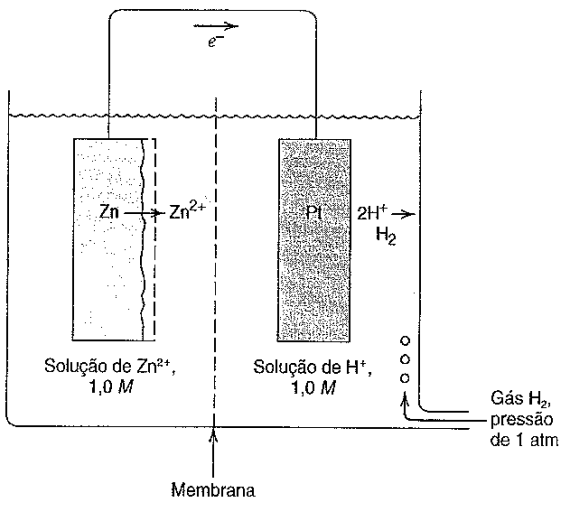


Fig. 18.5 Pilha eletroquímica que consiste em eletrodos padrões de zinco e de hidrogênio que foram colocados em curto-circuito.

Existem dois tipos de polarização — ativação e concentração — cujos mecanismos serão agora discutidos, uma vez que controlam a taxa das reações eletroquímicas.

Polarização por Ativação

Todas as reações eletroquímicas consistem em uma seqüência de etapas que ocorrem em série na interface entre o eletrodo metálico e a solução eletrolítica. A **polarização por ativação** se refere à condição em que a taxa de reação é controlada por aquela etapa na série que se processa à taxa mais lenta. O termo "ativação" é aplicado a esse tipo de polarização, pois uma barreira devido à energia de ativação está associada a essa etapa mais lenta, que limita a taxa de reação.

Para ilustrar, vamos considerar a redução de íons hidrogênio para formar bolhas de gás hidrogênio sobre a superfície de um eletrodo de zinco (Fig. 18.6). É concebível que essa reação possa prosseguir de acordo com a seguinte seqüência de etapas:

1. Adsorção dos íons H^+ da solução sobre a superfície do zinco.
2. Transferência de elétrons do zinco para formar um átomo de hidrogênio, segundo a reação
$$H^+ + e^- \longrightarrow H$$
3. Combinação de dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio,
$$2H \longrightarrow H_2$$
4. A coalescência de muitas moléculas de hidrogênio para formar uma bolha.

A mais lenta dessas etapas determina a taxa da reação global.

Para a polarização por ativação, a relação entre a sobrevoltagem, η_a, e a densidade de corrente, i, é de

$$\eta_a = \pm\beta \log \frac{i}{i_0} \tag{18.25}$$

onde β e i_0 representam constantes para a semipilha específica. O parâmetro i_0 é conhecido por *densidade de corrente de troca*, e merece uma rápida explicação. O equilíbrio para uma reação de semipilha específica é realmente um estado dinâmico no nível atômico. Isto é, os processos de oxidação e de redução estão ocorrendo, mas ambos a uma mesma taxa, de forma tal que não existe uma reação líquida. Por exemplo, para a pilha de hidrogênio padrão (Fig. 18.4), a redução dos íons hidrogênio que estão em solução ocorrerá sobre a superfície do eletrodo de platina, de acordo com a reação

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

com uma taxa correspondente de r_{red}. De maneira semelhante, o gás hidrogênio presente na solução experimentará uma reação de oxidação, conforme a equação

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

à taxa de r_{oxid}. As condições de equilíbrio existem quando

$$r_{red} = r_{oxid}$$

Essa densidade de corrente de troca é simplesmente a densidade de corrente apresentada na Eq. 18.24 em condições de equilíbrio, ou seja

$$r_{red} = r_{oxid} = \frac{i_0}{n\mathscr{F}} \tag{18.26}$$

O uso do termo "densidade de corrente" para i_0 é um pouco enganoso, uma vez que não existe um fluxo líquido de corrente. Além disso, o valor para i_0 é determinado experimentalmente e irá variar de sistema para sistema.

De acordo com a Eq. 18.25, quando a sobrevoltagem é plotada em função do logaritmo da densidade de corrente, tem-se como resultado segmentos de linhas retas; estes estão mostrados na Fig. 18.7 para o eletrodo de hidrogênio. O segmento de reta com uma inclinação de $+\beta$ corresponde à semi-reação de oxidação, enquanto a reta com uma inclinação de $-\beta$ corresponde à semi-reação de redução. Também é importante observar que ambos os segmentos de linha têm sua origem em $i_0(H_2/H^+)$, a densidade de corrente de troca, e a uma sobrevoltagem de zero, uma vez

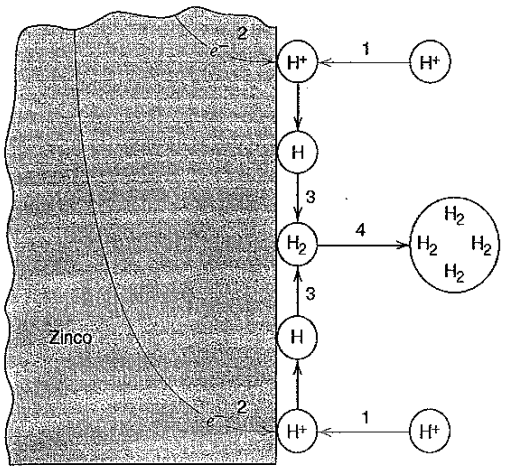


Fig. 18.6 Representação esquemática de possíveis etapas na reação de redução do hidrogênio, cuja taxa é controlada pela polarização por ativação. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

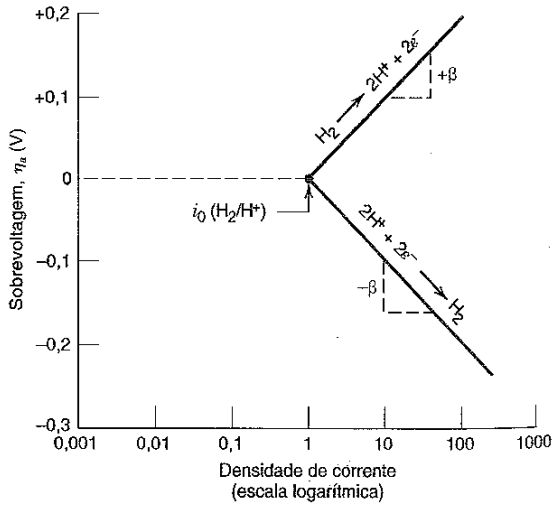


Fig. 18.7 Para um eletrodo de hidrogênio, um gráfico da sobrevoltagem da polarização por ativação em função do logaritmo da densidade de corrente para as reações de oxidação e redução. (Adaptado de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

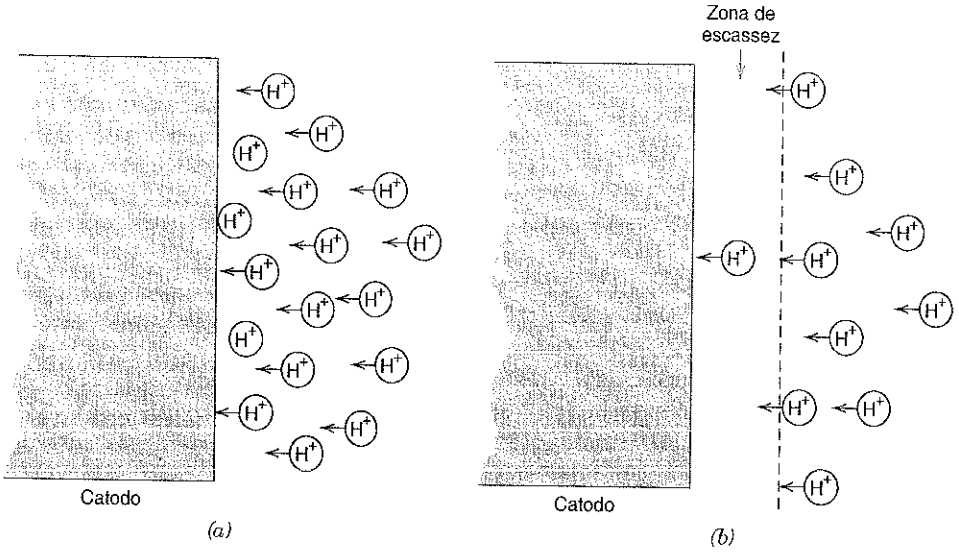


Fig. 18.8 Para a redução do hidrogênio, representações esquemáticas da distribuição dos íons H^+ na vizinhança do catodo para (*a*) baixas taxas de reação e/ou altas concentrações, e (*b*) altas taxas de reação e/ou baixas concentrações, onde há a formação de uma zona de escassez que dá origem a uma polarização por concentração. (Adaptado de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

que nesse ponto o sistema encontra-se em condições de equilíbrio, não existindo qualquer reação líquida.

Polarização por Concentração

A **polarização por concentração** existe quando a taxa da reação está limitada pela difusão no interior da solução. Por exemplo, considere novamente a reação de redução com evolução de hidrogênio. Quando a taxa da reação é lenta e/ou quando a concentração de íons H^+ é alta, existe sempre um suprimento adequado de íons hidrogênio disponível no interior da solução na região próxima à interface do eletrodo (Fig. 18.8*a*). Por outro lado, quando as taxas são elevadas e/ou existem baixas concentrações de íons H^+, pode haver a formação de uma zona com escassez de íons hidrogênio na vizinhança da interface, uma vez que os íons H^+ não são repostos a uma taxa suficientemente rápida para manter a reação (Fig. 18.8*b*). Dessa forma, a difusão dos íons H^+ para a interface é o processo que controla a taxa da reação, e diz-se que o sistema está polarizado por concentração. A polarização por concentração geralmente ocorre apenas para as reações de redução, pois no caso das reações de oxidação existe virtualmente um suprimento ilimitado de átomos dos metais na interface do eletrodo que está sendo corroída.

Os dados da polarização por concentração também são plotados normalmente na forma da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente; um desses gráficos está representado esquematicamente na Fig. 18.9*a*.[2] Pode-se observar a partir dessa figura que a sobrevoltagem é independente da densidade de corrente até que o valor de i se aproxime do valor de i_L; nesse ponto, a magnitude de η_c diminui abruptamente.

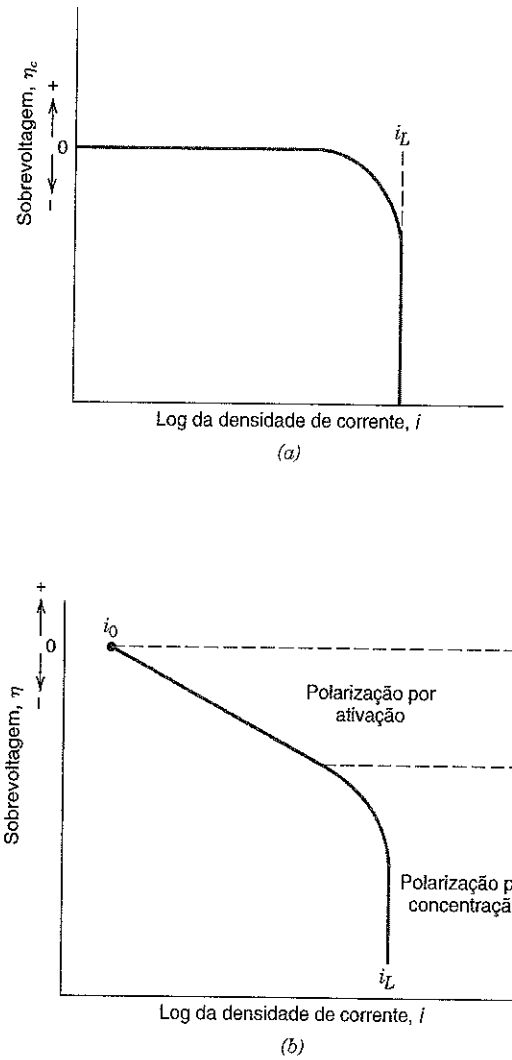


Fig. 18.9 Para reações de redução, gráficos esquemáticos da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente para (*a*) uma polarização por concentração e (*b*) uma polarização combinada por ativação e por concentração.

[2] A expressão matemática que relaciona a sobrevoltagem da polarização por concentração, η_c, à densidade de corrente, i, é

$$\eta_c = \frac{2{,}3RT}{n\mathcal{F}} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \qquad (18.27)$$

onde R e T são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura absoluta, n e $\mathcal{F}$ possuem os mesmos significados dados anteriormente, e i_L é a densidade de corrente limite em condições de difusão.

É possível uma polarização tanto por concentração como por ativação para as reações de redução. Sob essas circunstâncias, a sobrevoltagem total é simplesmente a soma de ambas as contribuições de sobrevoltagem. A Fig. 18.9*b* apresenta um gráfico esquemático desse tipo para η em função de log i.

TAXAS DE CORROSÃO A PARTIR DE DADOS DE POLARIZAÇÃO

Vamos agora aplicar os conceitos desenvolvidos acima para a determinação das taxas de corrosão. Dois tipos de sistemas serão discutidos. No primeiro caso, tanto a reação de oxidação como a reação de redução têm as suas taxas limitadas por polarização por ativação. No segundo caso, a polarização por concentração e a polarização por ativação controlam a reação de redução, enquanto apenas a polarização por ativação é um fator importante para a reação de oxidação. O primeiro caso será ilustrado considerando-se a corrosão do zinco metálico imerso em uma solução ácida (ver a Fig. 18.1). A redução dos íons H^+ para formar bolhas de H_2 gasoso ocorre sobre a superfície do zinco, de acordo com a reação

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad (18.3)$$

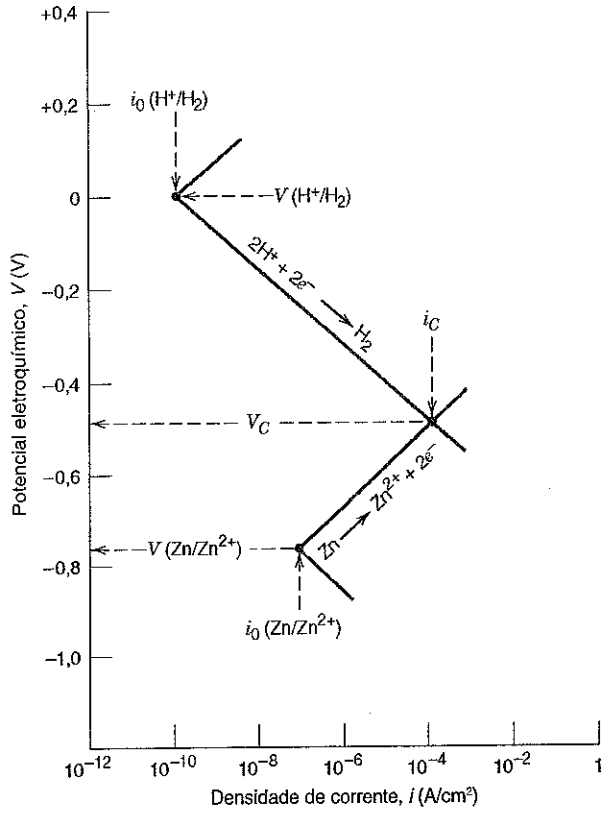


Fig. 18.10 Comportamento cinético de um eletrodo de zinco imerso em uma solução ácida; as reações de oxidação e redução têm sua taxa limitada pela polarização por ativação. (Adaptado de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

enquanto o zinco se oxida conforme a reação

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (18.8)$$

Não pode haver qualquer acúmulo líquido de cargas devido a essas duas reações; isto é, todos os elétrons gerados pela reação 18.8 devem ser consumidos pela reação 18.3, o que significa dizer que as taxas de oxidação e de redução devem ser iguais.

A polarização por ativação para ambas as reações está expressa graficamente na Fig. 18.10, na forma do potencial de eletrodo com referência ao eletrodo de hidrogênio padrão (sem sobrevoltagem) em função do logaritmo da densidade de corrente. Os potenciais das semipilhas de hidrogênio e de zinco quando desacopladas, isto é, $V(H^+/H_2)$ e $V(Zn/Zn^{2+})$, respectivamente, estão indicados, juntamente com as suas respectivas densidades de corrente de troca, $i_0(H^+/H_2)$ e $i_0(Zn/Zn^{2+})$. Estão mostrados segmentos de reta para as reações de redução do hidrogênio e de oxidação do zinco. Com a imersão, o hidrogênio e o zinco experimentam polarização por ativação ao longo das suas respectivas linhas. Ainda, as taxas das reações de oxidação e de redução devem ser iguais, como foi explicado acima, o que só é possível na interseção dos dois segmentos de reta; essa interseção ocorre no potencial de corrosão designado por V_C e na densidade de corrente de corrosão i_C. A taxa de corrosão do zinco (que também corresponde à taxa de produção de hidrogênio) pode, dessa forma, ser calculada pela inserção desse valor de i_C na Eq. 18.24.

O segundo caso de corrosão (polarização combinada por ativação e por concentração na reação de redução do hidrogênio e polarização por ativação na reação de oxidação do metal M) é tratado de maneira semelhante. A Fig. 18.11 mostra ambas as curvas de polarização; como no caso anterior, o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão correspondem ao ponto onde as linhas de oxidação e de redução se cruzam.

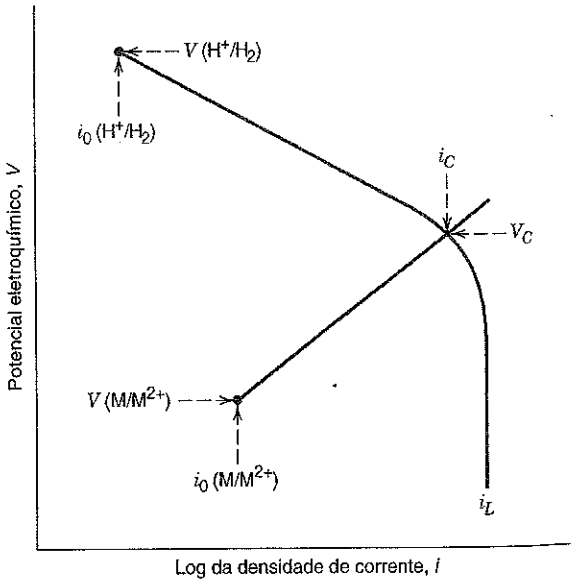


Fig. 18.11 Comportamento cinético esquemático de um eletrodo para o metal M; a reação de redução encontra-se sob controle por polarização combinada por ativação e concentração.

PROBLEMA-EXEMPLO 18.2

O zinco experimenta corrosão em uma solução ácida de acordo com a reação

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

As taxas das semi-reações de oxidação e de redução são controladas por polarização por ativação.

(a) Calcule a taxa de oxidação do Zn (em mol/cm²-s) de acordo com os seguintes dados de polarização por ativação:

Para o Zn	*Para o Hidrogênio*
$V_{(Zn/Zn^{2+})} = -0,763$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-7}$ A/cm²	$i_0 = 10^{-10}$ A/cm²
$\beta = +0,09$	$\beta = -0,08$

(b) Calcule o valor do potencial de corrosão.

SOLUÇÃO

(a) Para calcular a taxa de oxidação para o Zn, é necessário em primeiro lugar estabelecer relações com a forma da Eq. 18.25 para os potenciais das reações de oxidação e de redução. Em seguida, essas duas expressões são igualadas uma à outra, e então nós resolvemos a equação resultante para o valor de i, que representa a densidade de corrente de corrosão, i_C. Finalmente, a taxa de corrosão pode ser calculada empregando-se a Eq. 18.24. As duas expressões para os potenciais são as seguintes: Para a reação de redução do hidrogênio,

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0_H}}\right)$$

e para a reação de oxidação do Zn,

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0_{Zn}}}\right)$$

Agora, estabelecendo $V_H = V_{Zn}$ obtém-se

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0_H}}\right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0_{Zn}}}\right)$$

E, resolvendo para log i (isto é, log i_C), tem-se

$$\log i_C = \left(\frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H}\right)[V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \log i_{0_H} + \beta_{Zn} \log i_{0_{Zn}}] = \left[\frac{1}{0,09 - (-0,08)}\right][0 - (-0,763) - (-0,08)(\log 10^{-10}) + (0,09)(\log 10^{-7})] = -3,924$$

Ou

$$i_C = 10^{-3,924} = 1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

E, a partir da Eq. 18.24,

$$r = \frac{i_C}{n\mathcal{F}} = \frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ C/s-cm}^2}{(2)(96,500 \text{ C/mol})} = 6,17 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2\text{-s}$$

(b) Agora, torna-se necessário calcular o valor do potencial de corrosão, V_C. Isso é possível pelo uso de qualquer uma das equações acima para V_H ou V_{Zn}, seguido pela substituição de i pelo valor determinado acima para i_C. Dessa forma, utilizando a expressão para V_H, tem-se

$$V_C = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i_C}{i_{0_H}}\right)$$

$$= 0 + (-0{,}08\ \text{V}) \log\left(\frac{1{,}19 \times 10^{-4}\ \text{A/cm}^2}{10^{-10}\ \text{A/cm}^2}\right) = -0{,}486\ \text{V}$$

Esse é o mesmo problema que está representado e que foi resolvido graficamente no gráfico para a voltagem em função do logaritmo da densidade de corrente mostrado na Fig. 18.10. É importante observar que os valores de i_C e V_C que obtivemos através desse tratamento analítico estão de acordo com aqueles valores encontrados na interseção dos dois segmentos de reta mostrados no gráfico.

18.5 PASSIVIDADE

Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais específicas, perdem a sua reatividade química e se tornam extremamente inertes. Esse fenômeno, conhecido por **passividade**, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas das ligas desses metais. Acredita-se que esse comportamento passivo resulte da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira de proteção contra uma corrosão adicional. Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em meio a uma grande variedade de atmosferas como resultado desse processo de passivação. Eles contêm pelo menos 11% de cromo, o qual, como elemento de liga por solução sólida no ferro, minimiza a formação de ferrugem; em vez disso, forma-se uma película protetora sobre a superfície em atmosferas oxidantes. (Os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão em alguns ambientes e, portanto, não são sempre "inoxidáveis".) O alumínio é altamente resistente à corrosão em meio a muitos ambientes, pois ele também sofre passivação. Se danificada, a película protetora normalmente se regenera muito rapidamente. Contudo, uma alteração na natureza do ambiente (por exemplo, uma alteração na concentração do componente corrosivo ativo) pode fazer com que um material passivado se converta a um estado ativo. Um dano subseqüente a uma película passiva preexistente pode resultar em aumento substancial na taxa de corrosão, por um fator que pode ser tão elevado quanto 100.000 vezes.

Esse fenômeno da passivação pode ser explicado em termos das curvas do potencial de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente que foram discutidas na seção anterior. A curva de polarização para um metal que se passiva terá o formato geral mostrado na Fig. 18.12. Em valores de potencial relativamente baixos, dentro da região "ativa", o comportamento é linear, como acontece para os metais normais. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, que permanece independente do potencial; isso é chamado de região "passiva". Finalmente, em valores de potencial ainda maiores, a densidade de corrente aumenta novamente em função do potencial na região conhecida por "transpassiva".

A Fig. 18.13 ilustra como um metal pode experimentar um comportamento tanto ativo como passivo, dependendo do ambiente corrosivo. Incluída nessa figura está a curva de polarização para a oxidação em forma de "S" para um metal ativo-passivo M, além das curvas de polarização para a redução para duas soluções diferentes, identificadas por 1 e 2. A curva 1 intercepta a curva de polarização para a oxidação na região ativa no ponto A, produzindo uma densidade de corrente de corrosão i_C(A). A interseção da curva 2 no ponto B encontra-se na região passiva e a uma densidade de corrente i_C(B). A taxa de corrosão do metal

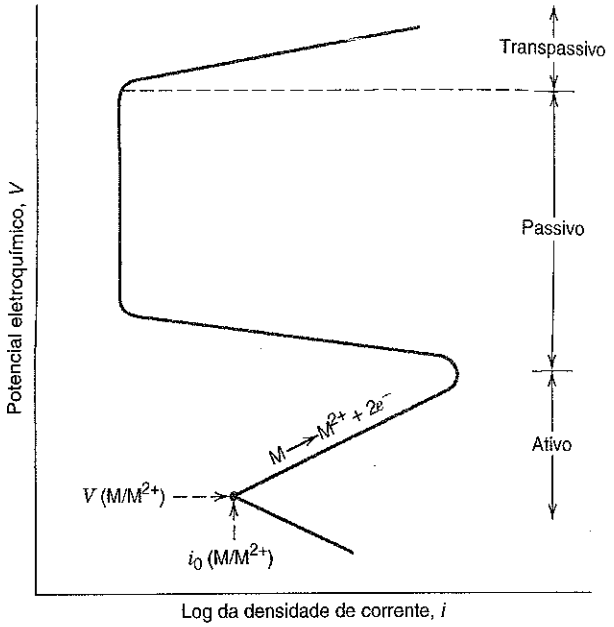


Fig. 18.12 Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-passiva.

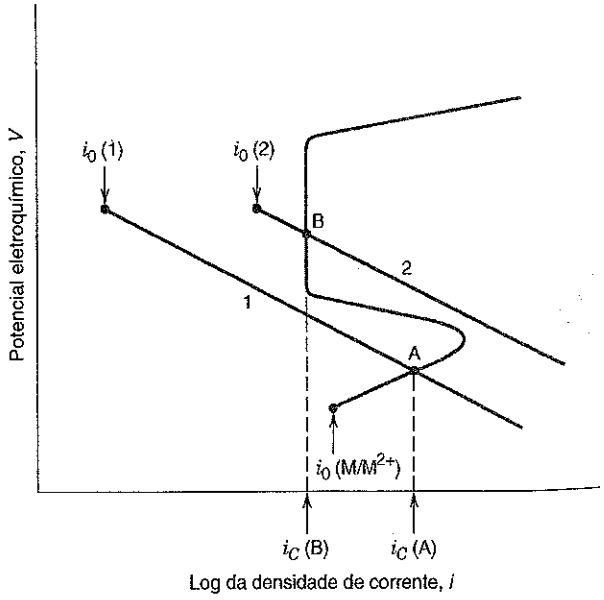


Fig. 18.13 Demonstração de como um metal ativo-passivo pode exibir um comportamento de corrosão tanto ativo como passivo.

M na solução 1 é maior do que na solução 2, uma vez que i_C(A) é maior do que i_C(B), e a taxa de corrosão é proporcional à densidade de corrente de acordo com a Eq. 18.24. Essa diferença na taxa de corrosão entre as duas soluções pode ser significativa (várias ordens de grandeza), uma vez que a escala da densidade de corrente mostrada na Fig. 18.3 é uma escala logarítmica.

18.6 Efeitos do Ambiente

As variáveis referentes ao ambiente de corrosão, dentre as quais inclui-se a velocidade, a temperatura e a composição do fluido, podem ter influência decisiva sobre as propriedades de corrosão dos materiais que estão em contato com esse ambiente. Na maioria das situações, um aumento na velocidade do fluido também aumenta a taxa de corrosão devido a efeitos de erosão, como será discutido posteriormente neste capítulo. As taxas da maioria das reações químicas aumentam em função de um aumento na temperatura; isso também é válido para a grande maioria das situações de corrosão. O aumento da concentração do componente corrosivo (por exemplo, os íons H^+ nos ácidos) em muitas situações produz uma taxa de corrosão mais elevada. Contudo, para os materiais capazes de sofrer passivação, o aumento do teor de material corrosivo pode resultar em uma transição de um estado ativo para um estado passivo, tendo como conseqüência uma considerável redução na corrosão.

A deformação a frio ou a deformação plástica de metais dúteis é usada para aumentar a sua resistência; entretanto, um metal que tenha sido deformado a frio é mais suscetível à corrosão do que o mesmo metal em um estado recozido. Por exemplo, os processos de deformação são usados para moldar a cabeça e a ponta de um prego; conseqüentemente, essas posições são anódicas em relação à região da haste. Dessa forma, a realização de uma deformação plástica a frio diferencial para uma estrutura deve ser um fator a ser levado em consideração quando um ambiente corrosivo puder ser encontrado durante as condições de serviço.

18.7 Formas de Corrosão

É conveniente classificar a corrosão de acordo com a maneira com que ela se manifesta. A corrosão metálica é algumas vezes classificada segundo oito formas diferentes, quais sejam: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, por lixívia seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. As causas e os meios de prevenção de cada uma dessas formas de corrosão serão discutidos sucintamente. Além disso, optamos por discutir nesta seção o tópico da fragilização por hidrogênio. A fragilização por hidrogênio é, em um sentido mais correto, um tipo de falha e não uma forma de corrosão; contudo, ela é produzida com freqüência pelo hidrogênio gerado a partir de reações de corrosão.

Ataque Uniforme

O ataque uniforme é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre com intensidade equivalente ao longo da totalidade de uma superfície exposta, freqüentemente deixando para trás uma incrustação ou um depósito. Em sentido microscópico, as reações de oxidação e de redução ocorrem aleatoriamente ao longo de toda a superfície. Alguns exemplos familiares incluem a ferrugem no aço e no ferro em geral, bem como o escurecimento e a perda de brilho em pratarias. Essa é provavelmente a forma mais comum de corrosão. E ela é também a que é menos questionada e discutida, uma vez que pode ser prevista, estimada e levada em consideração com relativa facilidade durante a fase de projetos.

Corrosão Galvânica

A **corrosão galvânica** ocorre quando dois metais ou ligas que possuem composições diferentes são acoplados eletricamente, ao mesmo tempo em que são expostos a um eletrólito. Esse é o tipo de corrosão ou dissolução que foi descrito na Seção 18.2. O metal menos nobre, ou mais reativo, naquele ambiente específico irá experimentar a corrosão; o metal mais inerte, o catodo, estará protegido contra a corrosão. Por exemplo, parafusos de aço se corroem quando entram em contato com o latão em um ambiente marinho; ou se tubulações de cobre e de aço são unidas em um aquecedor de água doméstico, o aço será corroído na vizinhança da junção entre os tubos. Dependendo da natureza da solução, uma ou mais das reações de redução, Eq. 18.3 a 18.7, irá ocorrer na superfície do material do catodo. A Fig. 18.14 mostra um exemplo de uma corrosão galvânica.

Novamente, a série galvânica (Tabela 18.2) indica as reatividades relativas, na água do mar, de uma variedade de metais e ligas. Quando duas ligas são acopladas em meio à água do mar, aquela que está localizada mais abaixo na série galvânica irá experimentar corrosão. Algumas das ligas na tabela estão agrupadas com colchetes. De maneira geral, o metal de base é o mesmo para as ligas que estão agrupadas dentro de um mesmo colchete, de modo que existe pouco perigo de corrosão se as ligas dentro de um mesmo grupo forem acopladas umas às outras. Também é importante observar a partir dessa série que algumas ligas estão listadas duas vezes (por exemplo, níquel e os aços inoxidáveis), em seus estados tanto ativos como passivos.

A taxa de ataque galvânico depende das áreas superficiais relativas do anodo e do catodo que estão expostas ao eletrólito, e a taxa está relacionada diretamente à razão entre as áreas do catodo e do anodo; isto é, para uma dada área de catodo, um anodo menor será corroído mais rapidamente do que um anodo maior. A razão para isso está no fato de que a taxa de corrosão depende da densidade de corrente (Eq. 18.24), que é a corrente por unidade de área da superfície que está sendo corroída, e não simplesmente da corrente. Dessa forma, resulta uma alta densidade de corrente para o anodo quando a sua área é pequena em comparação à área do catodo.

Diversas medidas podem ser tomadas para reduzir de maneira significativa os efeitos da corrosão galvânica. Entre essas podem ser citadas as seguintes:

1. Se o acoplamento de metais diferentes for necessário, selecione dois metais que estejam próximos um do outro na série galvânica.
2. Evite uma razão desfavorável entre as áreas superficiais do anodo e do catodo; utilize uma área superficial de anodo que seja tão grande quanto possível.
3. Isole eletricamente uns dos outros os metais dessemelhantes.
4. Conecte eletricamente um terceiro metal com características anódicas em relação aos outros dois metais; isso é uma forma de **proteção catódica**, que discutiremos adiante neste capítulo.

Corrosão em Frestas

A corrosão eletroquímica também pode ocorrer como conseqüência de diferenças na concentração dos íons ou dos gases que estão dissolvidos na solução eletrolítica, e entre duas regiões da mesma

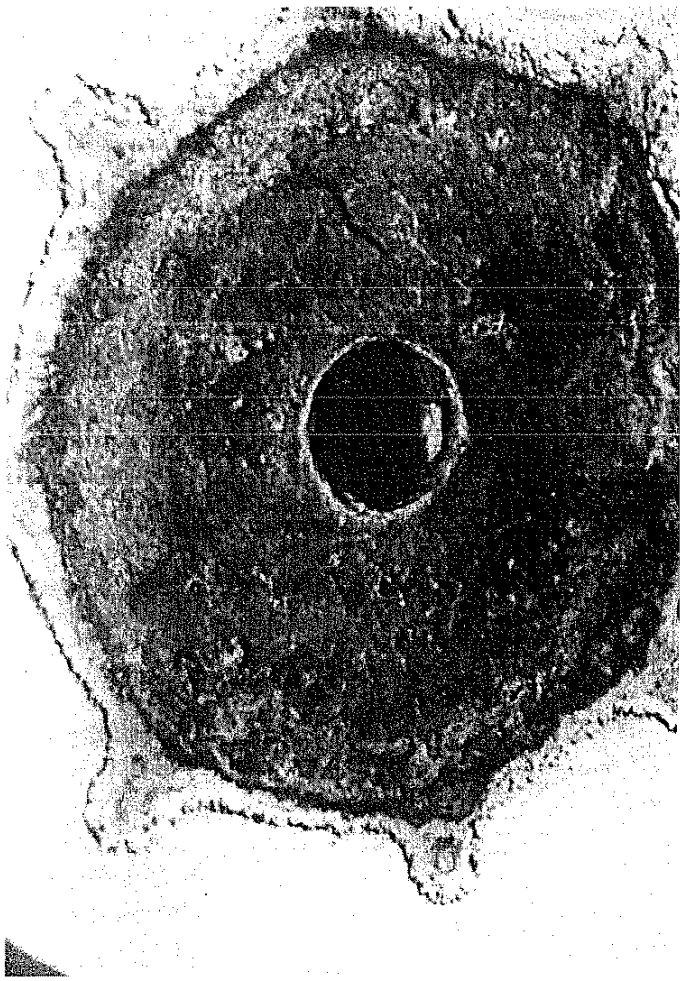


Fig. 18.14 Corrosão galvânica de uma couraça de magnésio que foi fundida ao redor de um núcleo de aço. (Esta fotografia é uma cortesia do LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

peça metálica. Para uma *pilha de concentração* desse tipo, a corrosão ocorre no local que possui a menor concentração. Um bom exemplo desse tipo de corrosão ocorre em fendas e recessos, ou sob depósitos de sujeira ou de produtos de corrosão, onde a solução se torna estagnada e existe uma exaustão localizada do oxigênio dissolvido. A corrosão que ocorre preferencialmente nessas posições é chamada de **corrosão em frestas** (Fig. 18.15). A fenda deve ser ampla o suficiente para que a solução penetre, porém deve ser também estreita o suficiente para que haja a estagnação do fluido; geralmente, a largura é de vários milésimos de centímetro.

O mecanismo proposto para a corrosão em frestas está ilustrado na Fig. 18.16. Após o oxigênio ter-se exaurido na região que está localizada no interior da fenda, a oxidação do metal ocorre nessa posição de acordo com a Eq. 18.1. Os elétrons dessa reação eletroquímica são conduzidos através do metal para regiões externas adjacentes, onde eles são consumidos em reações de redução, mais provavelmente de acordo com o procedimento indicado pela reação 18.5. Em muitos ambientes aquosos, foi determinado que a solução que se encontra no interior da fenda desenvolve concentrações elevadas de íons H^+ e Cl^-, que são especialmente corrosivos. Muitas ligas que podem ser passivadas são suscetíveis à corrosão em frestas, pois as películas protetoras são destruídas com freqüência pelos íons H^+ e Cl^-.

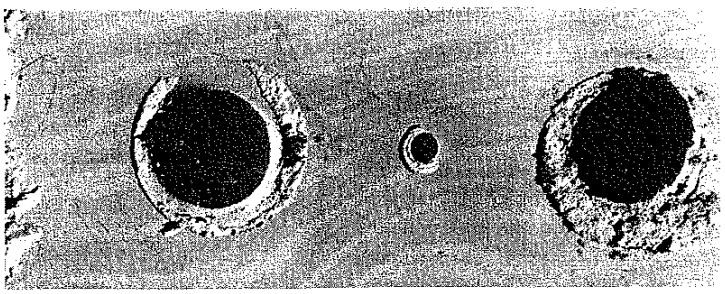


Fig. 18.15 Sobre essa lâmina, que foi imersa em água do mar, houve a formação de corrosão em fendas nas regiões que foram cobertas por arruelas. (Essa fotografia é uma cortesia do LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

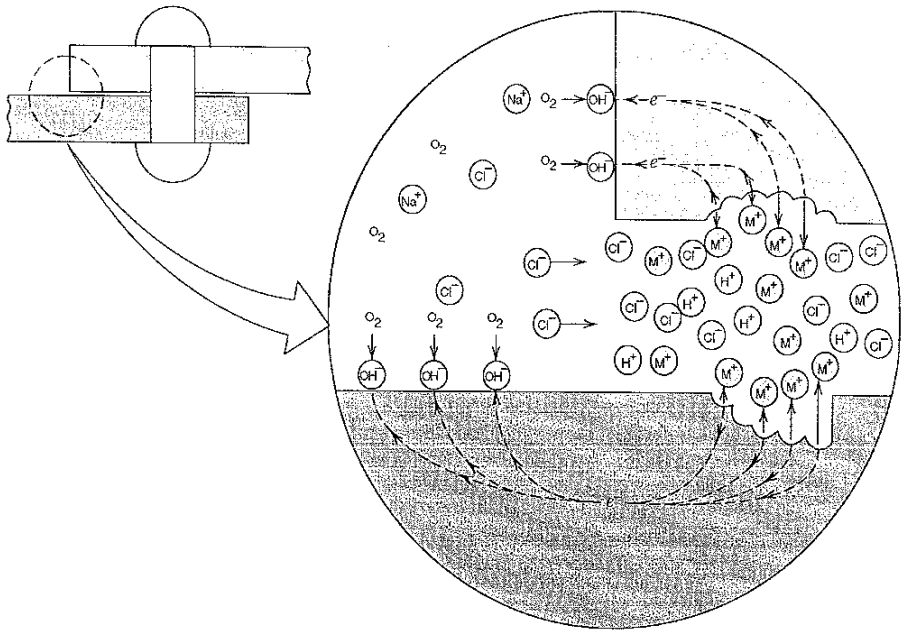


Fig. 18.16 Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão em fendas entre duas lâminas que foram rebitadas. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

A corrosão em frestas pode ser prevenida pelo uso de juntas soldadas em lugar de junções rebitadas ou aparafusadas, pela utilização, sempre que possível, de juntas não-absorventes, pela remoção freqüente dos depósitos acumulados, e pela execução de projetos de vasos de contenção que visem evitar áreas de estagnação e que dêem garantia de uma drenagem completa.

PITES

A corrosão por **pites** é uma outra forma muito localizada de ataque por corrosão, onde pequenos pites ou buracos se formam no material. Normalmente, eles penetram para o interior do material a partir do topo de uma superfície horizontal, segundo uma direção praticamente vertical. Esse é um tipo de corrosão extremamente traiçoeiro, que fica freqüentemente sem ser detectado e que apresenta perda de material muito pequena até a ocorrência da falha. Um exemplo de corrosão por pites está mostrado na Fig. 18.17.

O mecanismo para a corrosão por pites é provavelmente o mesmo da corrosão em frestas, no sentido em que a oxidação ocorre no interior do próprio pite, com uma redução complementar na superfície. Supõe-se que a força da gravidade faça com que os pites se direcionem para baixo, com a solução na extremidade do pite se tornando cada vez mais concentrada e densa à medida que o crescimento do pite progride. Um pite pode ser iniciado por um defeito de superfície localizado, como um arranhão ou uma pequena variação na composição. De fato, foi observado que as amostras com superfícies polidas exibem maior resistência à corrosão por pites. Os aços inoxidáveis são razoavelmente suscetíveis a essa forma de corrosão; contudo, a adição de aproximadamente 2% de molibdênio aumenta significativamente a resistência desses aços à corrosão por pites.

CORROSÃO INTERGRANULAR

Como o próprio nome sugere, a **corrosão intergranular** ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos para algumas ligas e em ambientes específicos. O resultado final é que uma amostra macroscópica se desintegra ao longo dos seus contornos de grãos. Esse tipo de corrosão prevalece principalmente em alguns tipos de aços inoxidáveis. Quando aquecidas a temperaturas entre 500 e 800°C (950 e 1450°F) por períodos de tempo suficientemente longos, essas ligas se tornam sensíveis a um ataque intergranular. Acredita-se que esse tratamento térmico permita a formação de pequenas partículas de precipitado de carbeto de cromo ($Cr_{23}C_6$), através da reação entre o cromo e o carbono no aço inoxidável. Essas partículas se formam ao longo dos contornos de grãos, como está ilustrado na Fig. 18.18. Tanto o cro-

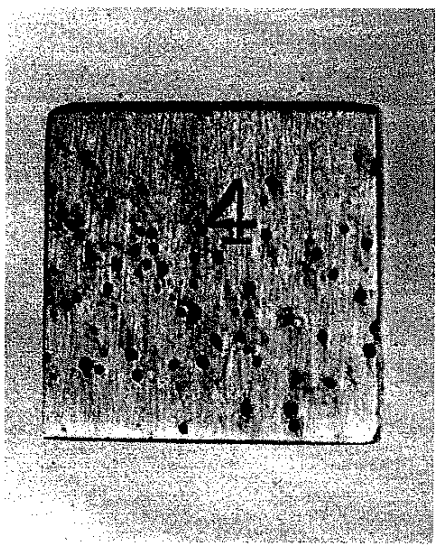


Fig. 18.17 Pites em uma chapa de aço inoxidável 304 pela ação de uma solução de ácido clorídrico. (Esta fotografia é uma cortesia de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

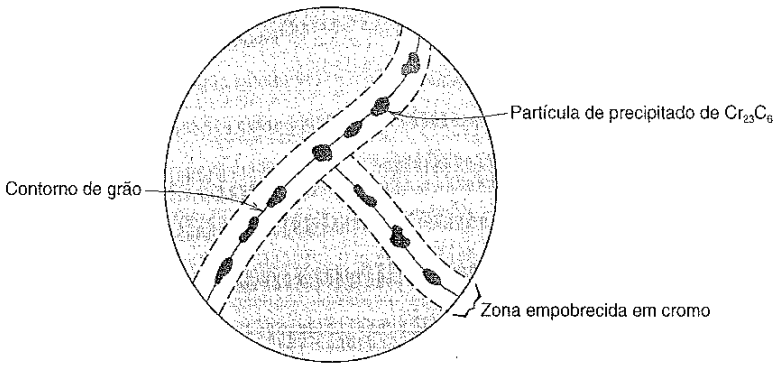


Fig. 18.18 Ilustração esquemática das partículas de carbeto de cromo que se precipitaram ao longo dos contornos dos grãos no aço inoxidável, juntamente com as respectivas zonas com exaustão do cromo.

mo como o carbono deve se deslocar por difusão para os contornos de grãos, a fim de formar os precipitados, o que deixa uma zona pobre em cromo adjacente ao contorno de grão. Conseqüentemente, essa região do contorno de grão fica então altamente suscetível à corrosão.

A corrosão intergranular é um problema especialmente sério na solda de aços inoxidáveis, uma situação em que ela é chamada com freqüência por **degradação da solda**. A Fig. 18.19 mostra esse tipo de corrosão intergranular.

Os aços inoxidáveis podem ser protegidos contra corrosão intergranular pela adoção das seguintes medidas: (1) submeter o material sensibilizado a um tratamento térmico a uma temperatura elevada, na qual todas as partículas de carbeto de cromo sejam redissolvidas; (2) reduzir o teor de carbono no aço para abaixo de 0,03%p C, de modo que a formação de carbeto seja minimizada; e (3) adicionar ao aço inoxidável elemento de liga de um outro metal, tal como o nióbio ou o titânio, que apresente maior tendência a formar carbetos do que o cromo, de modo que o Cr permaneça em solução sólida.

LIXÍVIA SELETIVA

A **lixívia seletiva** é encontrada em ligas de solução sólida e ocorre quando um elemento ou constituinte é removido preferencialmente como conseqüência de processos de corrosão. O exemplo mais comum de lixívia seletiva é a remoção do zinco no latão, onde o zinco é lixiviado seletivamente de uma liga de latão cobre-zinco. As propriedades mecânicas da liga são comprometidas de maneira significativa, uma vez que somente uma massa porosa de cobre permanece na região onde houve a remoção do zinco. Além disso, o material muda de uma coloração amarelada para uma coloração avermelhada ou acobreada. A lixiviação seletiva também pode ocorrer com outros sistemas de ligas onde o alumínio, o ferro, o cobalto, o cromo e outros elementos sejam vulneráveis a uma remoção preferencial.

EROSÃO-CORROSÃO

A **erosão-corrosão** surge da ação combinada de um ataque químico e da abrasão mecânica, ou desgaste, como uma conse-

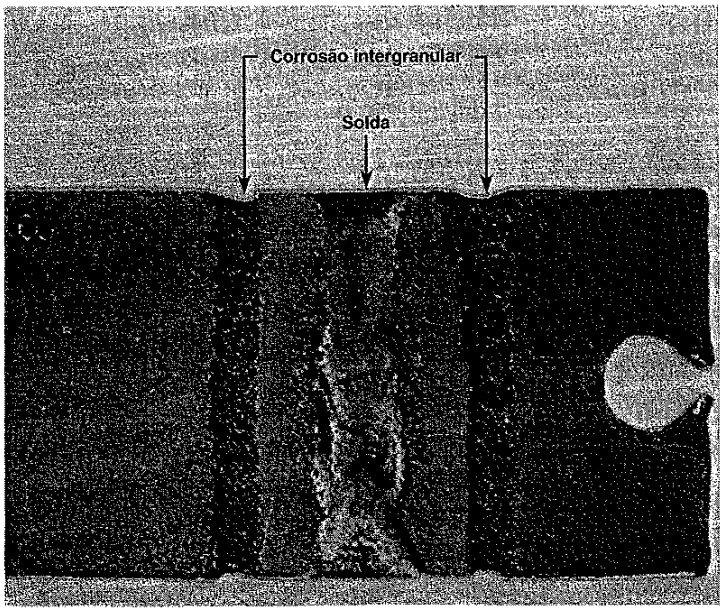


Fig. 18.19 Degradação da solda em um aço inoxidável. As regiões ao longo das quais as ranhuras se formaram foram sensibilizadas com o resfriamento da solda. (De H. H. Uhlig e R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, Fig. 2, p. 307. Copyright © 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

qüência do movimento de um fluido. Virtualmente, todas as ligas metálicas, em maior ou menor grau, são suscetíveis à erosão-corrosão. Ela é especialmente prejudicial para as ligas que são passivadas pela formação de uma película superficial de proteção; a ação abrasiva pode causar uma erosão dessa película, deixando exposta a superfície nua do metal. Se o revestimento não for capaz de se refazer continuamente e rapidamente para recompor uma barreira protetora, a corrosão pode ser severa. Metais relativamente moles, como o cobre e o chumbo, também são sensíveis a essa forma de ataque. Geralmente, esse tipo de ataque pode ser identificado pela presença de ranhuras de superfície e de ondulações com contornos, características do escoamento de um fluido.

A natureza do fluido pode exercer forte influência sobre o comportamento da corrosão. O aumento da velocidade do fluido normalmente aumenta a taxa de corrosão. Ainda, uma solução é mais erosiva quando estão presentes bolhas e sólidos particulados em suspensão.

A erosão-corrosão é encontrada com freqüência em tubulações, principalmente em dobras, curvas e mudanças bruscas no diâmetro da tubulação, que são posições onde o fluido muda de direção ou onde o escoamento se torna repentinamente turbulento. Rotores, palhetas de turbinas, válvulas e bombas também são suscetíveis a essa forma de corrosão. A Fig. 18.20 ilustra a falha por colisão exibida por uma curva de conexão.

Uma das melhores maneiras para se reduzir a erosão-corrosão consiste em modificar o projeto, de modo a se eliminarem os efeitos da turbulência e da colisão do fluido. Também podem ser utilizados outros materiais que sejam inerentemente mais resistentes à erosão. Além do mais, a remoção de particulados e de bolhas da solução irá reduzir a capacidade dessa solução para causar erosão.

CORROSÃO SOB TENSÃO

A **corrosão sob tensão**, algumas vezes chamada de trincamento devido a corrosão sob tensão, resulta da ação combinada de uma tensão de tração que é aplicada e de um ambiente corrosivo; ambas as influências são necessárias. De fato, alguns materiais que são virtualmente inertes em um meio particularmente corrosivo se tornam suscetíveis a essa forma de corrosão quando uma tensão é aplicada. Pequenas trincas se formam e então se propagam em uma direção perpendicular à tensão (ver a figura na página inicial deste capítulo), com o resultado de que por fim uma falha poderá ocorrer. O comportamento da falha é característico daquele apresentado por um material frágil, embora a liga metálica seja intrinsecamente dúctil. Além disso, as trincas podem se formar em níveis de tensão relativamente baixos, significativamente abaixo do limite de resistência à tração. A maioria das ligas é suscetível à corrosão sob tensão em ambientes específicos, especialmente sob níveis de tensão moderados. Por exemplo, a maioria dos aços inoxidáveis sofre corrosão sob tensão em soluções que contêm os íons cloreto, enquanto os latões são especialmente vulneráveis quando ficam expostos à amônia. A Fig. 18.21 apresenta uma fotomicrografia onde é mostrado um exemplo de um trincamento intergranular devido à corrosão sob tensão no latão.

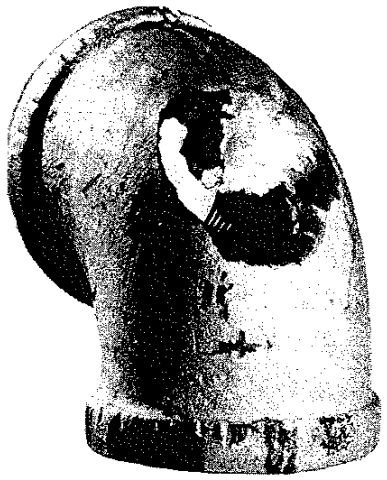


Fig. 18.20 Falha por colisão de uma curva de conexão que era parte de uma linha de condensado de vapor. (Esta fotografia é uma cortesia de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

A tensão que produz o trincamento devido à corrosão sob tensão não precisa ser aplicada externamente; ela pode ser uma tensão residual que resulte de rápidas mudanças de temperaturas e de uma contração desigual, ou, no caso de ligas bifásicas, onde cada fase possui um coeficiente de expansão diferente. Ainda, os produtos de corrosão gasosos e sólidos que ficam presos internamente podem dar origem a tensões internas.

Provavelmente, a melhor medida a ser tomada para reduzir ou eliminar por completo a corrosão sob tensão consiste em diminuir a magnitude da tensão. Isso pode ser obtido através de uma redução da carga externa ou de um aumento da área de seção reta na direção perpendicular àquela em que é aplicada a tensão. Ainda mais, pode ser usado um tratamento térmico apropriado para recozer e eliminar quaisquer tensões térmicas residuais.

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Várias ligas metálicas, especificamente alguns aços, experimentam uma redução significativa na sua ductilidade e no seu limite de resistência à tração quando o hidrogênio atômico (H) penetra no interior do material. Esse fenômeno é apropriadamente chamado de **fragilização por hidrogênio**; os termos *trincamento induzido pelo hidrogênio* e *trincamento sob tensão devido ao hidrogênio* também são algumas vezes usados. Em termos objetivos, a fragilização por hidrogênio é um tipo de falha; em resposta à aplicação de tensões de tração ou a tensões de tração residuais, uma fratura frágil ocorre de maneira catastrófica, na medida em que as trincas crescem e se propagam rapidamente. O hidrogênio na sua forma atômica (H, em contraste com a sua forma molecular, H_2) se difunde intersticialmente através do retículo cristalino, e concentrações tão reduzidas quanto algumas partes por milhão podem levar ao trincamento. Além disso, as trincas induzidas pelo hidrogênio são em sua maior freqüência transgranulares, embora fraturas intergranulares sejam observadas para alguns sistemas de ligas. Vários mecanismos foram propostos para explicar o fenômeno da fragilização pelo hidrogênio; a maioria desses mecanismos baseia-se na interferência com o movimento das discordâncias que o hidrogênio dissolvido apresenta.

A fragilização por hidrogênio é semelhante à corrosão sob tensão (na forma como foi discutida na seção anterior), no sentido de que um metal normalmente dúctil experimenta uma fratura frágil quando fica exposto tanto a uma tensão de tração como a uma atmosfera corrosiva. Contudo, esses dois fenômenos po-

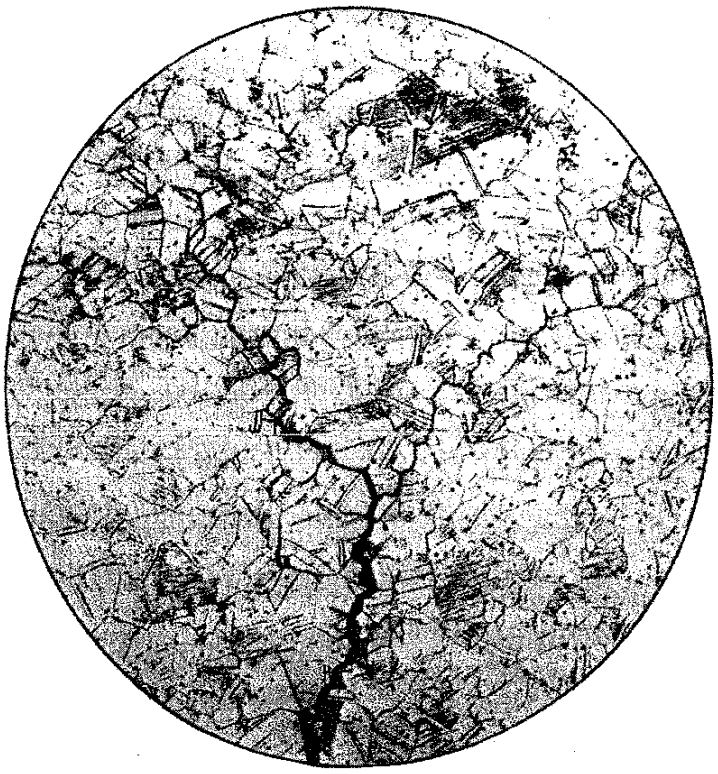


Fig. 18.21 Fotomicrografia mostrando trincamento devido à corrosão sob tensão intergranular no latão. (De H. H. Uhlig e R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, Fig. 5, p. 335. Copyright © 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

dem ser distinguidos com base nas suas interações com correntes elétricas que são aplicadas. Enquanto uma proteção catódica (Seção 18.9) reduz ou causa uma interrupção na corrosão sob tensão, ela pode, por outro lado, levar a uma iniciação ou a um aumento na fragilização por hidrogênio.

Para que a fragilização por hidrogênio ocorra, é necessária a presença de alguma fonte de hidrogênio e também a possibilidade de formação do seu componente atômico. Algumas situações em que essas condições são atendidas são: a decapagem[3] de aços pelo ácido sulfúrico; a eletrogalvanização e a presença de atmosferas que contêm hidrogênio (incluindo o vapor d'água) a temperaturas elevadas, como durante a realização de soldas e tratamentos térmicos. Ainda, a presença dos compostos conhecidos por "venenos", como os compostos à base de enxofre (isto é, H_2S) e arsênio, acelera a fragilização por hidrogênio; essas substâncias retardam a formação do hidrogênio molecular e, dessa forma, aumentam o tempo de residência do hidrogênio atômico sobre a superfície do metal. O sulfeto de hidrogênio, provavelmente o veneno mais agressivo, é encontrado em fluidos derivados do petróleo, no gás natural, em salmouras de poços de petróleo e em fluidos geotérmicos.

Os aços de alta resistência são suscetíveis à fragilização por hidrogênio, e uma maior resistência tende a aumentar a susceptibilidade do material. Os aços martensíticos são especialmente vulneráveis a esse tipo de falha; os aços bainíticos, ferríticos e esferoidizados são mais resilientes (elásticos). Também as ligas CFC (aços inoxidáveis austeníticos e ligas de cobre, alumínio e níquel) são relativamente resistentes à fragilização por hidrogênio, principalmente devido às suas ductilidades inerentemente elevadas. Contudo, o endurecimento por deformação a frio dessas ligas irá aumentar a susceptibilidade desses materiais à fragilização.

Algumas das técnicas comumente utilizadas para reduzir a tendência à fragilização por hidrogênio incluem: redução do limite de resistência à tração da liga mediante um tratamento térmico; remoção da fonte de hidrogênio; "cozimento" da liga a uma temperatura elevada para eliminar qualquer hidrogênio dissolvido e substituição por uma liga mais resistente à fragilização.

18.8 Ambientes de Corrosão

Os ambientes de corrosão incluem a atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos, metais líquidos, e, por fim mas não menos importante, o corpo humano. Com base no peso, a corrosão atmosférica é responsável pelas maiores perdas. A umidade contendo oxigênio dissolvido é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias, incluindo os compostos à base de enxofre e o cloreto de sódio, podem também contribuir. Isso é especialmente verdadeiro em atmosferas marinhas, altamente corrosivas devido à presença de cloreto de sódio. Soluções de ácido sulfúrico diluído (chuva ácida) em ambientes industriais também podem causar problemas de corrosão. Os metais comumente utilizados para aplicações atmosféricas incluem as ligas de alumínio e cobre, e o aço galvanizado.

[3] A *decapagem* é um procedimento usado para remover incrustações superficiais de óxidos das peças de aço pela imersão dessas peças em um vaso com ácido sulfúrico ou clorídrico diluído quente.

Os ambientes aquosos podem também apresentar uma variedade de composições e características de corrosão. A água doce contém normalmente oxigênio dissolvido, bem como outros minerais, vários dos quais responsáveis pela presença de dureza na água. A água do mar contém aproximadamente 3,5% sal (predominantemente cloreto de sódio), bem como alguns minerais e materiais orgânicos. Em geral, é mais corrosiva do que a água doce, produzindo com freqüência as corrosões por pites e em frestas. O ferro fundido, o aço, o alumínio, o cobre, o latão e alguns aços inoxidáveis são, em geral, adequados para o uso com água doce, enquanto o titânio, o latão, alguns bronzes, as ligas cobre-níquel e as ligas níquel-cromo-molibdênio são altamente resistentes à corrosão em meio à água do mar.

Os solos apresentam uma grande variedade de composições e suscetibilidades à corrosão. As variáveis de composição incluem umidade, oxigênio, teor de sais, alcalinidade e acidez, bem como a presença de várias formas de bactérias. O ferro fundido e os aços comuns ao carbono, tanto com um revestimento superficial de proteção como sem esse revestimento, são os materiais mais econômicos para compor as estruturas subterrâneas.

Uma vez que existe uma variedade muito grande de ácidos, bases e solventes orgânicos, não será feita qualquer tentativa de discutir essas soluções. Estão disponíveis boas referências que tratam em detalhes desses tópicos.

18.9 Prevenção da Corrosão

Alguns métodos de prevenção da corrosão foram tratados em relação às oito formas de corrosão; contudo, apenas as medidas específicas para cada um dos vários tipos de corrosão foram discutidas. Agora, serão apresentadas algumas técnicas mais gerais, compreendendo a seleção dos materiais, a alteração do ambiente, o projeto, revestimentos e a proteção catódica.

Talvez a forma mais comum e mais fácil de prevenir a corrosão seja através de uma seleção judiciosa dos materiais, desde que o ambiente de corrosão tenha sido caracterizado. As referências padrões de corrosão são úteis nesse sentido. Aqui, o custo pode ser um fator significativo. Não é sempre economicamente viável empregar o material que proporciona a condição ótima de resistência à corrosão; algumas vezes, uma outra liga e/ou alguma outra medida precisa ser empregada.

A alteração da natureza do ambiente, se possível, também pode influenciar a corrosão de maneira significativa. A redução da temperatura do fluido e/ou da velocidade produz geralmente uma redução na taxa segundo a qual a corrosão se processa. Muitas vezes o aumento ou a diminuição da concentração de algum componente na solução terá efeito positivo; por exemplo, o metal pode experimentar passivação.

Os **inibidores** são substâncias que, quando adicionadas ao ambiente em concentrações relativamente baixas, diminuem a sua corrosividade. Obviamente, o inibidor específico depende tanto da liga como do ambiente corrosivo. Existem vários mecanismos que podem ser responsáveis pela eficácia dos inibidores. Alguns reagem e virtualmente eliminam um componente quimicamente ativo presente na solução (como o oxigênio dissolvido). Outras moléculas inibidoras se fixam à superfície que está sofrendo corrosão e interferem ou na reação de oxidação ou na de redução, ou formam um revestimento protetor muito fino. Os inibidores são usados normalmente em sistemas fechados, como os radiadores de automóveis e as caldeiras de vapor.

Vários aspectos relacionados a considerações de projeto já foram discutidos, especialmente os referentes às corrosões galvânica e em frestas e à erosão-corrosão. Além disso, o projeto deve permitir uma drenagem completa no caso de uma parada, além de uma fácil lavagem do material. Já que o oxigênio dissolvido pode aumentar a corrosividade de muitas soluções, o projeto deve, se possível, incluir recursos para a exclusão do ar.

Barreiras físicas à corrosão são aplicadas sobre as superfícies na forma de películas e de revestimentos. Uma grande diversidade de materiais de revestimento metálicos e não-metálicos está disponível. É essencial que o revestimento mantenha um alto grau de adesão à superfície, o que sem dúvida exige um tratamento da superfície anteriormente à aplicação. Na maioria dos casos, o revestimento deve ser virtualmente não-reativo no ambiente corrosivo, além de ser resistente a danos mecânicos que exponham o metal nu ao ambiente corrosivo. Todos os três tipos de materiais — metais, cerâmicas e polímeros — são usados como revestimentos para os metais.

PROTEÇÃO CATÓDICA

Um dos meios mais eficazes para a prevenção da corrosão é chamado de **proteção catódica**; ela pode ser usada para todas as oito diferentes formas de corrosão que foram discutidas acima, e pode, em algumas situações, parar por completo o processo de corrosão. Novamente, a oxidação ou corrosão de um metal M ocorre segundo a reação genérica

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \tag{18.1}$$

A proteção catódica envolve simplesmente o suprimento, a partir de uma fonte externa, de elétrons para o metal que está sendo protegido, tornando-o um catodo; a reação acima é, dessa forma, forçada a prosseguir na sua direção inversa (ou seja, na direção da reação de redução).

Outra técnica de proteção catódica emprega um par galvânico: o metal a ser protegido é conectado eletricamente a um outro metal que é mais reativo naquele ambiente específico. Esse último metal experimenta oxidação e, mediante a cessão de elétrons, protege o primeiro metal contra corrosão. O metal oxidado é chamado com freqüência de **anodo de sacrifício**, e o magnésio e o zinco são comumente utilizados para tal, uma vez que eles estão localizados próximos à extremidade anódica da série galvânica. Essa forma de proteção galvânica, para estruturas enterradas sob o solo, está ilustrada na Fig. 18.22*a*.

O processo de *galvanização* é simplesmente um processo em que uma camada de zinco é aplicada sobre a superfície do aço através de um processo de imersão a quente. Na atmosfera e na maioria dos ambientes aquosos, o zinco é anódico e, dessa forma, irá proteger catodicamente o aço se houver qualquer dano à superfície do material (Fig. 18.23). Qualquer corrosão do revestimento de zinco irá proceder a uma taxa extremamente lenta, pois a razão entre as áreas superficiais do anodo e do catodo é bastante grande.

Para um outro método de proteção catódica, a fonte dos elétrons é uma corrente que é imposta a partir de uma fonte de energia externa CC (corrente contínua), como está representado na Fig. 18.22*b* para um tanque subterrâneo. O terminal negativo da fonte de energia está conectado à estrutura a ser protegida. O outro terminal está ligado a um anodo inerte (muitas vezes de grafita), neste caso, enterrado no solo; um material de aterro de alta condutividade proporciona um bom contato elétrico entre o anodo e o solo ao seu redor. Existe entre o anodo e o catodo uma trajetória de corrente através do solo entre eles, completando o circuito elétrico. A proteção catódica é especialmente útil para a prevenção da corrosão em aquecedores de água, tubulações e tanques subterrâneos, além de equipamentos marinhos.

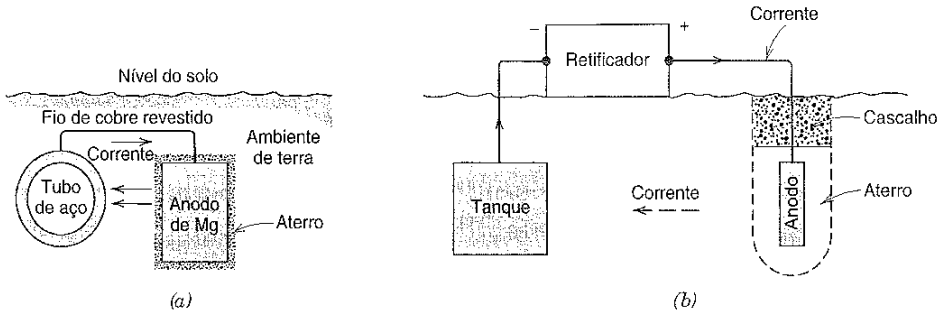


Fig. 18.22 Proteção catódica de (*a*) uma tubulação subterrânea usando um anodo de sacrifício de magnésio e (*b*) um tanque subterrâneo usando uma corrente imposta. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproduzido com permissão.)

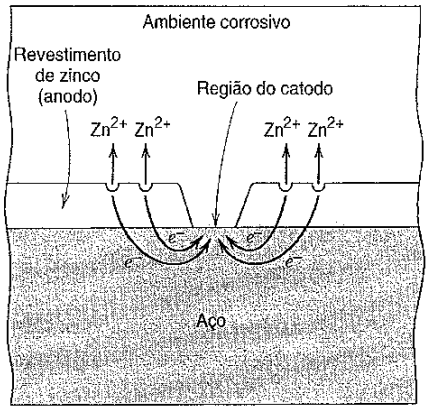


Fig. 18.23 Proteção galvânica do aço conforme conferida por um revestimento de zinco.

18.10 Oxidação

A discussão da Seção 18.2 tratou da corrosão dos materiais metálicos em termos de reações eletroquímicas que ocorrem em soluções aquosas. Além disso, a oxidação das ligas metálicas também pode ocorrer em atmosferas gasosas, normalmente em presença de ar, onde uma camada de óxido, ou incrustação, se forma sobre a superfície do metal. Esse fenômeno é chamado com freqüência de *incrustação*, *deslustre* ou *corrosão seca*. Nesta seção, serão discutidos os possíveis mecanismos para esse tipo de corrosão, os tipos de camadas de óxidos que podem se formar, e a cinética da formação dos óxidos.

MECANISMOS

Como ocorre com a corrosão aquosa, o processo de formação de uma camada de óxido é um processo eletroquímico, que pode ser expresso, para o metal divalente M, de acordo com a seguinte reação:[4]

$$M + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow MO \qquad (18.28)$$

A reação acima consiste ainda nas semi-reações de oxidação e de redução. A primeira, com a formação de íons metálicos,

$$M \longrightarrow M^{2+} + 2e^- \qquad (18.29)$$

ocorre na interface metal-incrustação. A semi-reação de redução produz íons oxigênio da seguinte maneira:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-} \qquad (18.30)$$

e se dá na interface incrustação-gás. Uma representação esquemática desse sistema metal-incrustação-gás está mostrada na Fig. 18.24.

Para que a camada de óxido aumente em espessura segundo a Eq. 18.28, é necessário que os elétrons sejam conduzidos até a interface incrustação-gás, em cujo ponto a reação de redução se processa; ainda mais, os íons M^{2+} devem difundir para fora da interface metal-incrustação e/ou os íons O^{2-} devem difundir em direção a essa mesma interface (ver Fig. 18.24).[5] Dessa forma, a incrustação de óxido serve tanto como um eletrólito através do qual os íons se difundem, como um circuito elétrico para a passagem dos elétrons. Além do mais, a incrustação pode proteger o metal contra uma rápida oxidação quando ela atua como uma barreira à difusão iônica e/ou uma barreira à condução elétrica; a maioria dos óxidos metálicos consiste em um forte isolante elétrico.

TIPOS DE INCRUSTAÇÃO

A taxa de oxidação (isto é, a taxa de aumento da espessura da película) e a tendência da película para proteger o metal contra uma oxidação adicional estão relacionadas aos volumes relativos do óxido e do metal. A razão entre esses volumes, chamada de **razão de Pilling-Bedworth**, pode ser determinada a partir da seguinte expressão:[6]

$$\text{Razão P-B} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \qquad (18.32)$$

onde A_O representa o peso molecular (ou peso-fórmula) do óxido, A_M é o peso atômico do metal, e ρ_O e ρ_M são, respectivamente, as densidades do óxido e do metal. Para os metais que possuem razões P-B menores do que a unidade, a película de óxido tende a ser porosa e não protetora, pois ela é insuficiente para

[4]Para metais que não sejam divalentes, essa reação pode ser expressa como

$$aM + \frac{b}{2}O_2 \rightarrow M_aO_b \qquad (18.31)$$

[5]Como alternativa, podem se difundir buracos de elétrons (Seção 19.10) e lacunas em vez dos elétrons e íons.

[6]Para metais que não sejam divalentes, a Eq. 18.32 se torna

$$\text{Razão P-B} = \frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O} \qquad (18.33)$$

onde a é o coeficiente do componente metálico para a reação global de oxidação descrita pela Eq. 18.31.

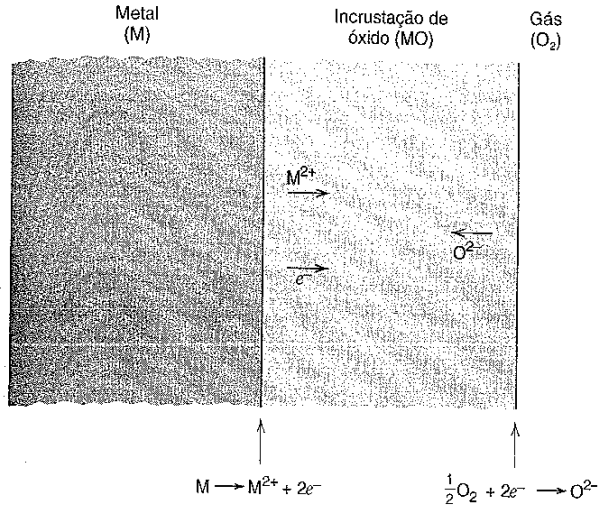


Fig. 18.24 Representação esquemática de processos que estão envolvidos na oxidação gasosa sobre uma superfície metálica.

cobrir a totalidade da superfície metálica. Se esta razão for maior do que a unidade, resultam tensões de compressão na película à medida que ela se forma. Para uma razão maior do que 2-3, o revestimento de óxido pode trincar e se quebrar, expondo continuamente uma superfície metálica fresca e não protegida. A razão P-B ideal para a formação de uma película protetora de óxido é a unidade. A Tabela 18.3 apresenta razões P-B para metais que formam revestimentos protetores, assim como para aqueles que não formam tais revestimentos. Pode-se observar a partir desses dados que os revestimentos protetores se formam em geral para os metais que possuem razões P-B entre 1 e 2, enquanto revestimentos que não são protetores resultam geralmente quando essa razão é menor do que 1 ou maior do que 2. Além da razão P-B, outros fatores também influenciam a resistência à oxidação conferida pela película; dentre esses fatores estão um alto grau de aderência entre a película e o metal, coeficientes comparáveis de expansão térmica para o metal e o óxido, e, para o óxido, um ponto de fusão relativamente alto, além de uma boa plasticidade a altas temperaturas.

Tabela 18.3 Razões de Pilling-Bedworth para Vários Metais

Protetores		*Não-protetores*	
Ce	1,16	K	0,45
Al	1,28	Li	0,57
Pb	1,40	Na	0,57
Ni	1,52	Cd	1,21
Be	1,59	Ag	1,59
Pd	1,60	Ti	1,95
Cu	1,68	Ta	2,33
Fe	1,77	Sb	2,35
Mn	1,79	Nb	2,61
Co	1,99	U	3,05
Cr	1,99	Mo	3,40
Si	2,27	W	3,40

Fonte: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*. Copyright © 1959 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Várias técnicas estão disponíveis para melhorar a resistência à oxidação de um metal. Uma envolve a aplicação de um revestimento protetor de superfície feito a partir de um outro material que tenha uma boa aderência ao metal e que por sua vez seja resistente à oxidação. Em alguns casos, a adição de elementos de liga irá formar uma incrustação de óxido mais aderente e protetora, em virtude da produção de uma razão de Pilling-Bedworth mais favorável e/ou de uma melhoria de outras características da incrustação.

CINÉTICA

Uma das principais preocupações em relação à oxidação de um metal é a taxa segundo a qual a reação se processa. Uma vez que o produto da reação de formação de uma incrustação de óxido normalmente permanece sobre a superfície, a taxa da reação pode ser determinada medindo-se o ganho de peso por unidade de área em função do tempo.

Quando o óxido que se forma não é poroso e adere à superfície do metal, a taxa de crescimento da camada é controlada pelo processo de difusão iônica. Existe uma relação *parabólica* entre o ganho de peso por unidade de área, W, e o tempo, t, como segue:

$$W^2 = K_1 t + K_2 \tag{18.34}$$

onde, a uma dada temperatura, K_1 e K_2 são constantes independentes do tempo. Esse comportamento do ganho de peso em função do tempo está plotado esquematicamente na Fig. 18.25. As oxidações do ferro, do cobre e do cobalto seguem essa expressão para a taxa do ganho de peso.

Na oxidação de metais em que a incrustação é porosa ou se desfolha (isto é, para razões P-B menores do que aproximadamente 1 ou maiores do que aproximadamente 2), a expressão para a taxa de oxidação é *linear*; isto é,

$$W = K_3 t \tag{18.35}$$

onde K_3 é uma constante. Sob essas circunstâncias, o oxigênio está sempre disponível para a reação com uma superfície metálica não protegida, pois o óxido não atua como uma barreira à reação. O sódio, o potássio e o tântalo se oxidam de acordo com essa expressão para a taxa de reação e, incidentalmente, possuem razões P-B significativamente diferentes da unidade (ver a Tabela 18.3). A cinética para a taxa de crescimento linear também está representada na Fig. 18.25.

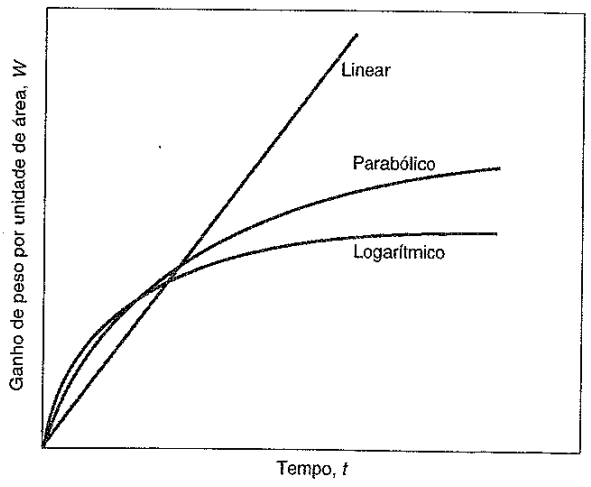


Fig. 18.25 Curvas de crescimento para película de oxidação segundo os comportamentos para as taxas de reação linear, parabólico e logarítmico.

Foi observada ainda uma terceira lei para a taxa de reação para camadas de óxido muito finas [com espessuras geralmente inferiores a 100 nm (1000 Å)] que se formam a temperaturas relativamente baixas. A dependência do ganho de peso em relação ao tempo é *logarítmica* e assume a forma

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \qquad (18.36)$$

Novamente, os K representam valores constantes. Esse comportamento de oxidação, que também está mostrado na Fig. 18.25, foi observado para o alumínio, o ferro e o cobre a temperaturas próximas à temperatura ambiente.

CORROSÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos, por serem compostos entre elementos metálicos e não-metálicos, podem ser considerados como já tendo sofrido corrosão. Dessa forma, eles são excessivamente imunes à corrosão pela quase totalidade dos ambientes, especialmente à temperatura ambiente. A corrosão dos materiais cerâmicos envolve geralmente uma dissolução química simples, ao contrário dos processos eletroquímicos encontrados para o caso dos metais, como descrito acima.

Os materiais cerâmicos são utilizados com freqüência devido à sua resistência à corrosão. Por esse motivo, o vidro é muitas vezes usado para armazenar líquidos. As cerâmicas refratárias não devem somente resistir a altas temperaturas e proporcionar isolamento térmico, mas, em muitas situações, elas devem também resistir ao ataque por metais, sais, escórias e vidros fundidos a temperaturas elevadas. Alguns dos novos esquemas tecnológicos empregados para converter a energia de uma forma em outra que seja mais útil exigem temperaturas relativamente elevadas, atmosferas corrosivas e pressões acima da pressão ambiente. Os materiais cerâmicos são muito mais adequados do que os metais para suportar a maioria desses ambientes por um período de tempo razoável.

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Os materiais poliméricos também experimentam deterioração através de interações ambientais. Contudo, uma interação indesejável é especificada como sendo uma degradação, e não uma corrosão, pois esses processos são basicamente diferentes. Enquanto a maioria das reações de corrosão que ocorre nos metais é de natureza eletroquímica, a degradação polimérica, ao contrário, é um processo de natureza físico-química; isto é, ela envolve fenômenos físicos, além dos fenômenos químicos. Além disso, é possível uma ampla variedade de reações e conseqüências adversas para a degradação polimérica. Os polímeros podem se deteriorar por inchamento e por dissolução. A ruptura de ligações covalentes, como resultado da ação da energia térmica, de reações químicas, e da radiação também é possível, normalmente com uma concomitante redução na integridade mecânica. Também deve ser mencionado que, devido à complexidade química dos polímeros, os seus mecanismos de degradação não são bem compreendidos.

Para citar brevemente dois exemplos de degradação de materiais poliméricos, o polietileno, se exposto a temperaturas elevadas em uma atmosfera rica em oxigênio, sofre prejuízo das suas propriedades mecânicas, tornando-se frágil. Ou, a utilidade do cloreto de polivinila pode ser limitada por que ele pode se tornar colorido ao ser exposto a temperaturas elevadas, embora tais ambientes não afetem as suas características mecânicas.

18.11 Inchamento e Dissolução

Quando os polímeros estão expostos a líquidos, as formas principais de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde para o interior e é absorvido dentro do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam e ocupam posições entre as moléculas de polímero. Isso força uma separação das macromoléculas, o que faz com que a amostra se expanda, ou inche. Esse aumento na separação das cadeias resulta ainda em uma redução das forças secundárias de ligação intermolecular; como conseqüência, o material se torna mais mole e mais dúctil. O soluto líquido também diminui a temperatura de transição vítrea, de modo tal que se esta temperatura for reduzida para abaixo da temperatura ambiente, um material que antes era forte e resistente irá se tornar fraco e com as características de uma borracha.

O inchamento pode ser considerado um processo de dissolução parcial, onde existe apenas uma solubilidade limitada do polímero no solvente. A dissolução, que ocorre quando o polímero é completamente solúvel, pode ser considerada apenas uma continuação do processo de inchamento. Como regra geral, quanto maior for a semelhança entre as estruturas químicas do solvente e do polímero, maior será a tendência para inchamento e/ou para dissolução. Por exemplo, muitas borrachas à base de hidrocarbonetos absorvem de imediato os hidrocarbonetos líquidos, como a gasolina. As respostas de alguns materiais poliméricos selecionados a solventes orgânicos estão mostradas nas Tabelas 18.4 e 18.5.

Os comportamentos do inchamento e da dissolução também são afetados pela temperatura, assim como pelas características da estrutura molecular. Em geral, um aumento do peso molecular, o aumento dos graus de ligações cruzadas e de cristalinidade, e a diminuição da temperatura causam uma redução na taxa desses processos de deterioração.

A resistência ao ataque por soluções ácidas e alcalinas é, em geral, muito melhor no caso dos polímeros do que no caso dos metais. Uma comparação qualitativa do comportamento de vários polímeros quando em meio a essas soluções também está apresentada nas Tabelas 18.4 e 18.5. Dentre os materiais que exibem uma resistência excepcional ao ataque por ambos os tipos de solução podem ser citados o politetrafluoroetileno (e outros fluorocarbonos) e a poliéter-éter-cetona.

18.12 Ruptura da Ligação

Os polímeros também podem experimentar degradação por um processo conhecido por **cisão**, que consiste no rompimento ou na ruptura de ligações da cadeia molecular. Isso causa uma separação de segmentos da cadeia no ponto de cisão, bem como uma redução no peso molecular. Como foi discutido anteriormente (Cap. 16), várias das propriedades dos materiais poliméricos, incluindo a resistência mecânica e a resistência a um ataque químico, dependem do peso molecular. Conseqüentemente, algumas das propriedades físicas e químicas dos polímeros podem ser afetadas de maneira adversa por este tipo de degradação. A ruptura da ligação pode resultar da exposição à radiação ou ao calor, bem como de uma reação química.

Tabela 18.4 Resistência à Degradação por Vários Ambientes para Materiais Plásticos Selecionados[a]

Material	*Ácidos Não-oxidantes (H_2SO_4, 20%)*	*Ácidos Oxidantes (HNO_3, 10%)*	*Soluções Salinas Aquosas (NaCl)*	*Álcalis Aquosos (NaOH)*	*Solventes Polares (C_2H_5OH)*	*Solventes Não-polares (C_6H_6)*	*Água*
Politetrafluoroetileno	S	S	S	S	S	S	S
Náilon 6,6	I	I	S	S	Q	S	S
Policarbonato	Q	I	S	I	S	I	S
Poliéster	Q	Q	S	Q	Q	I	S
Poliéter-éter-cetona	S	S	S	S	S	S	S
Polietileno de baixa densidade	S	Q	S	—	S	Q	S
Polietileno de alta densidade	S	Q	S	—	S	Q	S
Polietileno tereftalato	S	Q	S	S	S	S	S
Óxido de polifenileno	S	Q	S	S	S	I	S
Polipropileno	S	Q	S	S	S	Q	S
Poliestireno	S	Q	S	S	S	I	S
Poliuretano	Q	I	S	Q	I	Q	S
Epóxi	S	I	S	S	S	S	S
Silicone	Q	I	S	S	S	Q	S

[a]S = satisfatório; Q = questionável; I = insatisfatório.
Fonte: Adaptado de R. B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

EFEITOS DA RADIAÇÃO

Certos tipos de radiação (feixes de elétrons, raios X, raios β e raios γ, e a radiação ultravioleta) possuem energia suficiente para penetrar uma amostra de polímero e interagir com os átomos constituintes ou com seus elétrons. Uma dessas reações é a *ionização*, onde a radiação remove um elétron orbital de um átomo específico, convertendo esse átomo em um íon positivamente carregado. Como conseqüência, uma das ligações covalentes associadas ao átomo específico é quebrada, e há um rearranjo de átomos ou grupos de átomos naquele ponto. Essa quebra de ligação leva ou a uma cisão ou à formação de uma ligação cruzada no sítio de ionização, dependendo da estrutura química do polímero e também da dose de radiação. Podem ser adicionados estabilizadores (Seção 16.12) para proteger os polímeros contra os danos devidos à radiação ultravioleta.

Nem todas as conseqüências da exposição à radiação são negativas. A formação de ligações cruzadas pode ser induzida através de irradiação, com o objetivo de melhorar o comportamento mecânico e as características de degradação do material. Por exemplo, a radiação γ é usada comercialmente para formar ligações cruzadas no polietileno, com o objetivo de melhorar a sua resistência ao amolecimento e ao escoamento a temperaturas elevadas; de fato, esse processo pode ser realizado até mesmo com produtos que já foram fabricados.

EFEITOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

O oxigênio, o ozônio e outras substâncias podem causar ou acelerar a cisão da cadeia como resultado de reações químicas. Esse efeito está especialmente presente nas borrachas vulcanizadas que possuem átomos de carbono com ligações duplas nas suas cadeias moleculares principais e que são expostas ao ozônio (O_3), um poluente encontrado na atmosfera. Uma dessas reações de cisão pode ser representada segundo a equação

Tabela 18.5 Resistência à Degradação por Vários Ambientes para Materiais Elastoméricos Selecionados[a]

Material	*Envelhecimento pelo Clima/ Luz do Sol*	*Oxidação*	*Trincamento pelo Ozônio*	*Álcalis Diluídos/ Concentrados*	*Ácidos Diluídos/ Concentrados*	*Hidrocarbonetos Clorados, Desengraxantes*	*Hidrocarbonetos Alifáticos, Querosene etc.*	*Óleos Animais e Vegetais*
Poli-isopreno (natural)	D	B	NR	A/C-B	A/C-B	NR	NR	D-B
Poli-isopreno (sintético)	NR	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Butadieno	D	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Estireno-butadieno	D	C	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Neoprene	B	A	A	A/A	A/A	D	C	B
Nitrila (alta)	D	B	C	B/B	B/B	C-B	A	B
Silicone (polissiloxano)	A	A	A	A/A	B/C	NR	D-C	A

[a]A = excelente, B = bom, C = razoável, D = use com cuidado, NR = não recomendado.
Fonte: *Compound Selection and Service Guide*, Seals Eastern, Inc., Red Bank, NJ, 1977.

$$-R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{H}{|}}{C}-R'- + O_3 \longrightarrow$$

$$-R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + O=\underset{\underset{H}{|}}{C}-R'- + O\cdot \qquad (18.37)$$

onde a cadeia é rompida no ponto que contém a dupla ligação; R e R′ representam grupos de átomos ligados à cadeia que não são afetados durante a reação. Normalmente, se a borracha encontra-se em um estado sem tensões, irá se formar uma película sobre a superfície, protegendo o material bruto de uma reação adicional. Contudo, quando esses materiais estão submetidos a tensões de tração, ocorre a formação de trincas e fendas que crescem em uma direção perpendicular à tensão; por fim pode ocorrer a ruptura do material. Aparentemente, essas trincas resultam de grandes números de cisões induzidas pelo ozônio. Os elastômeros listados na Tabela 18.5 estão classificados de acordo com a sua resistência à degradação pela exposição ao ozônio.

EFEITOS TÉRMICOS

A degradação térmica corresponde à cisão de cadeias moleculares a temperaturas elevadas; como conseqüência, alguns polímeros sofrem reações químicas em que são produzidos componentes gasosos. Essas reações ficam evidenciadas por uma perda de peso do material; a estabilidade térmica de um polímero é uma medida da sua resistência a essa decomposição. A estabilidade térmica está relacionada principalmente à magnitude das energias de ligação entre os vários constituintes atômicos do polímero: maiores energias de ligação resultam em materiais termicamente mais estáveis. Por exemplo, a magnitude da ligação C—F é maior do que a magnitude da ligação C—H, que por sua vez é maior do que a magnitude da ligação C—Cl. Os fluorocarbonos, que possuem ligações C—F, estão entre os materiais poliméricos termicamente mais resistentes e podem ser utilizados a temperaturas relativamente elevadas.

18.13 INTEMPERISMO

Muitos materiais poliméricos são usados em aplicações que exigem sua exposição às condições de um ambiente externo. Qualquer degradação resultante é conhecida por *intemperismo*, que pode, na realidade, ser uma combinação de vários processos diferentes. Sob essas condições, a deterioração é principalmente um resultado de reações de oxidação, as quais são iniciadas pela radiação ultravioleta do sol. Alguns polímeros, como o náilon e a celulose, também estão suscetíveis à absorção de água, o que produz uma redução na sua dureza e na sua rigidez. A resistência às intempéries entre os vários polímeros é bastante diversa. Os fluorocarbonos são virtualmente inertes sob essas condições; no entanto, alguns materiais, incluindo o cloreto de polivinila e o poliestireno, são suscetíveis às intempéries.

RESUMO

A corrosão metálica é normalmente um processo eletroquímico, que envolve reações tanto de oxidação como de redução. A oxidação consiste na perda dos elétrons de valência do átomo de um metal; os íons metálicos resultantes podem ou ir para o interior da solução corrosiva ou reagir para formar um composto insolúvel. Durante a reação de redução, esses elétrons são transferidos para pelo menos um outro componente químico. A natureza do ambiente de corrosão estabelece qual dentre as várias possíveis reações de redução irá ocorrer.

Nem todos os metais se oxidam com o mesmo grau de facilidade, o que pode ser demonstrado com o emprego de um par galvânico; quando em meio a um eletrólito, um metal (o anodo) irá sofrer corrosão, enquanto uma reação de redução irá ocorrer no outro metal (o catodo). A magnitude do potencial elétrico que é estabelecido entre o anodo e o catodo é uma indicação da força motriz para a reação de corrosão.

A série de potenciais de eletrodo padrão e a série galvânica são simplesmente classificações dos materiais metálicos com base nas suas tendências para sofrer corrosão quando estes são acoplados a outros metais. Para a série de potenciais de eletrodo padrão, a classificação está baseada na magnitude da voltagem que é gerada quando a pilha padrão de um metal é acoplada ao eletrodo padrão de hidrogênio a uma temperatura de 25°C (77°F). A série galvânica consiste nas reatividades relativas dos metais e das suas ligas em meio à água do mar.

Os potenciais da semipilha na série de potenciais de eletrodo padrão são parâmetros termodinâmicos válidos somente sob condições de equilíbrio; os sistemas onde existe corrosão não estão em condições de equilíbrio. Além disso, as magnitudes desses potenciais não fornecem qualquer indicação quanto às taxas segundo as quais as reações de corrosão irão ocorrer.

A taxa de corrosão pode ser expressa na forma de uma taxa de penetração da corrosão, isto é, a perda de espessura de um material por unidade de tempo. Milésimos de polegada por ano e milímetros por ano são as unidades mais comumente usadas para esse parâmetro. De outra forma, a taxa é proporcional à densidade de corrente que está associada à reação eletroquímica.

Os sistemas em corrosão irão experimentar uma polarização, que consiste no deslocamento de cada um dos potenciais de eletrodo a partir do seu valor em condições de equilíbrio; a magnitude do deslocamento é conhecida por sobrevoltagem. A taxa de corrosão de uma reação está limitada pela polarização, da qual existem dois tipos: ativação e concentração. Os dados de polarização são plotados como o potencial em função do logaritmo da densidade de corrente. A taxa de corrosão para uma reação específica pode ser calculada utilizando-se a densidade de corrente que está associada com o ponto de interseção das curvas de polarização para as curvas de oxidação e de redução.

Uma variedade de metais e ligas sofre passivação, ou perde a sua reatividade química, sob algumas circunstâncias de ambiente. Acredita-se que esse fenômeno envolva a formação de uma fina película protetora de óxido. Os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio exibem esse tipo de comportamento. O comportamento da transição de um estado ativo para um estado passivo pode ser explicado pela curva em forma de S que é característica do potencial eletroquímico da liga em função da densidade de corrente. As interseções com as curvas de polarização para a reação de redução nas regiões ativa e passiva correspondem, respectivamente, a uma alta e uma baixa taxa de corrosão.

A corrosão metálica é, algumas vezes, classificada em oito formas diferentes de corrosão: ataque uniforme, corrosão galvânica, corrosão em frestas, corrosão por pites, corrosão intergranular, lixívia seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. A fragilização por hidrogênio, que é um tipo de falha algumas vezes observado em ambientes corrosivos, também foi discutida.

As medidas que podem ser tomadas para prevenir, ou pelo menos reduzir, a corrosão incluem a seleção do material, a al-

teração do ambiente, o uso de inibidores, alterações no projeto, a aplicação de revestimentos e a proteção catódica.

A oxidação de materiais metálicos pela ação eletroquímica também é possível em atmosferas gasosas secas. Uma película de óxido se forma sobre a superfície, e esta pode atuar como uma barreira contra uma oxidação adicional se os volumes do metal e da película de óxido forem semelhantes, isto é, se a razão de Pilling-Bedworth estiver próxima da unidade. A cinética da formação da película pode seguir relações para a taxa que apresentam comportamento parabólico, linear ou logarítmico.

Os materiais cerâmicos, sendo inerentemente resistentes à corrosão, são utilizados com freqüência em aplicações a temperaturas elevadas e/ou em ambientes extremamente corrosivos.

Os materiais poliméricos se deterioram através de processos não-corrosivos. Com a sua exposição a líquidos, esses materiais podem experimentar degradação por inchamento ou por dissolução. Com o inchamento, as moléculas de soluto na realidade se ajustam no interior da estrutura molecular. A cisão, ou o rompimento das ligações da cadeia molecular, pode ser induzida por meio de radiação, através de reações químicas, ou pelo calor. Isso resulta em redução do peso molecular e em deterioração das propriedades físicas e químicas do polímero.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Anodo
Anodo de sacrifício
Catodo
Cisão
Corrosão
Corrosão em frestas
Corrosão galvânica
Corrosão intergranular
Corrosão sob tensão
Degradação
Degradação da solda
Eletrólito
Erosão-corrosão
Fragilização por hidrogênio
Inibidor
Lixívia seletiva
Molaridade
Oxidação
Passividade
Pite
Polarização
Polarização por ativação
Polarização por concentração
Proteção catódica
Razão de Pilling-Bedworth
Redução
Semipilha padrão
Série de potenciais de eletrodo
Série galvânica
Taxa de penetração da corrosão

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 13, *Corrosion*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Craig, B. D. (Editor), *Handbook of Corrosion Data*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Fontana, M. G., *Corrosion Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.

Fontana, M. G. and R. W. Staehle (Editors), *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Publishing Corp., New York. In seven volumes, 1970–1980.

Gibala, R. and R. F. Hehemann, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ASM International, Materials Park, OH, 1984.

Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Prentice Hall, Upper Saddle, NJ, 1996.

Marcus, P. and J. Oudar (Editors), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

McEvily, A. J., Jr. (Editor), *Atlas of Stress-Corrosion and Corrosion Fatigue Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

Schreir, L. L. (Editor), *Corrosion*, Vol. 1, *Metal/Environment Reactions;* Vol. 2, *Corrosion Control*, 3rd edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1994.

Schweitzer, P. A. (Editor), *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.

Schweitzer, P., *Corrosion Resistance Tables*, 4th edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995. In three volumes.

Uhlig, H. H. and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, NACE International, Houston, TX, 1995.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

18.1 **(a)** Explique sucintamente a diferença entre as reações eletroquímicas de oxidação e de redução.
(b) Qual reação ocorre no anodo e qual acontece no catodo?

18.2 **(a)** Escreva as possíveis semi-reações de oxidação e de redução que ocorrem quando o magnésio é imerso em cada uma das seguintes soluções: (i) HCl, (ii) uma solução de HCl contendo oxigênio dissolvido, (iii) uma solução de HCl contendo oxigênio dissolvido e, adicionalmente, íons Fe^{2+}.
(b) Em qual dessas soluções você esperaria que o magnésio se oxidasse mais rapidamente? Por quê?

18.3 Você esperaria que o ferro sofresse corrosão em meio à água de alta pureza? Por que sim, ou por que não?

18.4 Demonstre que **(a)** o valor de $\mathscr{F}$ na Eq. 18.19 é de 96.500 C/mol, e **(b)** a 25°C (298 K),

$$\frac{RT}{n\mathscr{F}}\ln x = \frac{0{,}0592}{n}\log x$$

18.5 **(a)** Calcule a voltagem a 25°C de uma pilha eletroquímica que consiste em cádmio puro imerso em uma solução $2 \times 10^{-3}M$ de íons Cd^{2+}, e ferro puro imerso em uma solução $0{,}4M$ de íons Fe^{2+}.
(b) Escreva a reação eletroquímica espontânea.

18.6 Uma pilha de concentração Zn/Zn^{2+} é construída onde ambos os eletrodos são de zinco puro. A concentração de Zn^{2+} para uma semipilha é de $1{,}0M$, enquanto para outra esta concentração é de $10^{2-}M$. Dizer se uma voltagem será gerada entre as duas semipilhas. Se este for o caso, qual é a sua magnitude e qual eletrodo será oxidado? Se nenhuma voltagem for produzida, explique esse resultado.

18.7 Uma pilha eletroquímica é composta por eletrodos de cobre puro e chumbo puro, imersos em soluções dos seus respectivos íons divalentes. Para uma concentração de íons Cu^{2+} de 0,6*M*, o eletrodo de chumbo é oxidado, produzindo um potencial da pilha de 0,507 V. Calcule a concentração de íons Pb^{2+} se a temperatura é de 25°C.

18.8 Uma pilha eletroquímica é construída de forma que em um dos lados um eletrodo de níquel puro está em contato com uma solução que contém íons Ni^{2+} a uma concentração de $3 \times 10^{-3}M$. A outra semipilha consiste em um eletrodo de ferro puro que se encontra imerso em uma solução de íons Fe^{2+} com uma concentração de 0,1*M*. Dizer a qual temperatura o potencial entre os dois eletrodos será de +0,140 V.

18.9 Modifique a Eq. 18.19 para o caso em que os metais M_1 e M_2 sejam ligas.

18.10 Para os seguintes pares de ligas que estão acoplados em meio à água do mar, antecipe a possibilidade de corrosão; se a corrosão for provável, mencione qual liga irá sofrer corrosão.

(a) Alumínio e magnésio.
(b) Zinco e um aço doce.
(c) Latão (60Cu-40Zn) e Monel (70Ni-30Cu).
(d) Titânio e aço inoxidável 304.
(e) Ferro fundido e aço inoxidável 316.

18.11 **(a)** A partir da série galvânica (Tabela 18.2), cite três metais ou ligas que possam ser usados para proteger galvanicamente o níquel em seu estado ativo.
(b) Algumas vezes a corrosão galvânica é prevenida fazendo-se um contato elétrico entre ambos os metais no par e um terceiro metal que seja anódico em relação a esses outros dois. Usando a série galvânica, cite um metal que pode ser usado para proteger um par galvânico cobre-alumínio.

18.12 Demonstre que a constante *K* na Eq. 18.23 terá valores de 534 e 87,6 para a TPC em unidades de milésimos de polegada por ano e mm/ano, respectivamente.

18.13 Uma peça feita de uma chapa de aço corroída foi encontrada em um navio submerso no oceano. Estimou-se que a área original da chapa era de 10 pol.^{2} e que aproximadamente 2,6 kg de material tinham sido corroídos durante a submersão. Considerando uma taxa de penetração para a corrosão de 200 mpa para essa liga na água do mar, estime em anos o tempo que a chapa permaneceu submersa. A densidade do aço é de 7,9 g/cm^3.

18.14 Uma chapa de aço grossa com área de 400 cm^2 está exposta ao ar em um local próximo ao oceano. Após um período de um ano, determinou-se que ela experimentou uma perda de peso de 375 g devido ao processo de corrosão. A qual taxa de corrosão, tanto em mpa como em mm/ano, isso corresponde?

18.15 **(a)** Demonstre que a TPC está relacionada à densidade de corrente da corrosão *i* (A/cm^2) através da expressão

$$\text{TPC} = \frac{KAi}{n\rho} \tag{18.38}$$

onde *K* é uma constante, *A* é o peso atômico do metal que está experimentando a corrosão, *n* é o número de elétrons que está associado com a ionização de cada átomo metálico, e ρ é a densidade do metal.
(b) Calcule o valor da constante *K* para a TPC em mpa e *i* em μA/cm^2 (10^{-6} A/cm^2).

18.16 Usando os resultados do Problema 18.15, calcule a taxa de penetração da corrosão, em mpa, para a corrosão do ferro no ácido cítrico (para formar íons Fe^{2+}), se a densidade de corrente da corrosão é de $1{,}15 \times 10^{-5}$ A/cm^2.

18.17 **(a)** Cite as principais diferenças entre as polarizações por ativação e por concentração.
(b) Sob quais condições a polarização por ativação é responsável pelo controle da taxa de reação?
(c) Sob quais condições a polarização por concentração é responsável pelo controle da taxa de reação?

18.18 **(a)** Descreva o fenômeno do equilíbrio dinâmico na forma como ele se aplica às reações eletroquímicas de oxidação e de redução.
(b) O que é a densidade de corrente de troca?

18.19 Explique sucintamente por que a polarização por concentração não é em geral a responsável pelo controle da taxa em reações de oxidação.

18.20 O chumbo experimenta corrosão em uma solução ácida de acordo com a reação

$$Pb + 2H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2$$

As taxas das semi-reações de oxidação e de redução são controladas pela polarização por ativação.
(a) Calcule a taxa de oxidação do Pb (em mol/cm^2-s), de acordo com os seguintes dados para a polarização por ativação:

Para o Chumbo	*Para o Hidrogênio*
$V_{(Pb/Pb^{2+})} = -0{,}126$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 2 \times 10^{-9}$ A/cm^2	$i_0 = 1{,}0 \times 10^{-8}$ A/cm^2
$\beta = +0{,}12$	$\beta = -0{,}10$

(b) Calcule o valor do potencial de corrosão.

18.21 É preciso determinar a taxa de corrosão para um determinado metal divalente M que se encontra imerso em uma solução contendo íons hidrogênio. São conhecidos os seguintes dados de corrosão a respeito do metal e da solução:

Para o Metal M	*Para o Hidrogênio*
$V_{(M/M^{2+})} = -0{,}47$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 5 \times 10^{-10}$ A/cm^2	$i_0 = 2 \times 10^{-9}$ A/cm^2
$\beta = +0{,}15$	$\beta = -0{,}12$

(a) Considerando que a polarização por ativação controla tanto a reação de oxidação como a reação de redução, determine a taxa de corrosão do metal M (em mol/cm^2-s).
(b) Calcule o potencial de corrosão para essa reação.

18.22 A influência que tem um aumento da velocidade da solução sobre o comportamento da sobrevoltagem em

relação ao logaritmo da densidade de corrente para uma solução que experimenta uma polarização combinada por ativação e por concentração está indicada na Fig. 18.26. Com base nesse comportamento, faça um gráfico esquemático que mostre a taxa de corrosão em função da velocidade da solução para a oxidação de um metal; admita que a reação de oxidação seja controlada pela polarização por ativação.

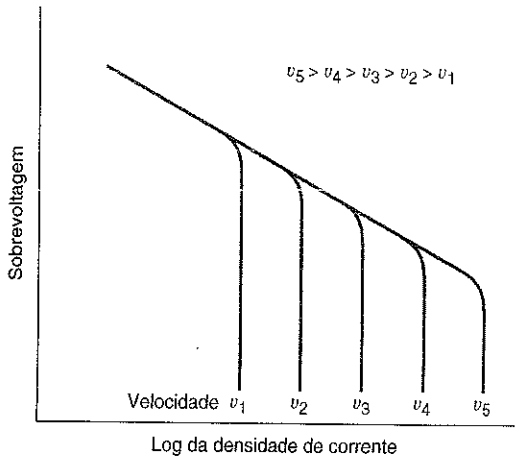


Fig. 18.26 Gráfico da sobrevoltagem em função do logaritmo da densidade de corrente para uma solução que experimenta uma polarização combinada por ativação e por concentração, a várias condições de velocidade da solução.

18.23 Descreva sucintamente o fenômeno da passividade. Cite dois tipos comuns de ligas que sofrem passivação.

18.24 Por que o cromo nos aços inoxidáveis torna esses aços mais resistentes à corrosão do que os aços comuns ao carbono em muitos ambientes?

18.25 Para cada forma de corrosão, que não a uniforme, faça o seguinte:

(a) descreva por que, onde e as condições segundo as quais a corrosão ocorre; e
(b) cite três medidas que possam ser tomadas para prevenir ou controlar a corrosão.

18.26 Cite dois exemplos de uso benéfico da corrosão galvânica.

18.27 Explique sucintamente por que os metais que foram deformados a frio são mais suscetíveis à corrosão do que os metais que não foram submetidos a esse tipo de tratamento.

18.28 Explique sucintamente por que, para uma pequena razão entre as áreas do anodo e do catodo, a taxa de corrosão será maior do que no caso de uma razão grande.

18.29 Para uma pilha de concentração, explique sucintamente por que a corrosão ocorre naquela região que possui a menor concentração.

18.30 A Eq. 18.23 é igualmente válida para as corrosões uniforme e por pites? Por que sim, ou por que não?

18.31 **(a)** O que são inibidores?
(b) Quais são os possíveis mecanismos responsáveis pela sua eficiência?

18.32 Descreva sucintamente as duas técnicas usadas para a proteção galvânica.

18.33 As latas de estanho são feitas a partir de um aço cujo interior é revestido com uma fina camada de estanho. O estanho protege o aço contra corrosão pelos produtos alimentícios, da mesma maneira que o zinco protege o aço contra a corrosão atmosférica. Explique sucintamente como é possível essa proteção catódica das latas de estanho, uma vez que o estanho é eletroquimicamente menos ativo do que o aço na série galvânica (Tabela 18.2).

18.34 Para cada um dos metais listados abaixo, calcule a razão de Pilling-Bedworth. Ainda, com base nesse valor, especifique se você espera ou não que essa incrustação de óxido que se forma sobre a superfície seja protetora, e então justifique a sua decisão. Os dados para a densidade tanto para o metal como para o seu óxido também estão tabulados.

Metal	*Densidade do Metal (g/cm^3)*	*Óxido Metálico*	*Densidade do Óxido (g/cm^3)*
Zr	6,51	ZrO_2	5,89
Sn	7,30	SnO_2	6,95
Bi	9,80	Bi_2O_3	8,90

18.35 De acordo com a Tabela 18.3, o revestimento de óxido que se forma sobre a prata deve ser não-protetor, mas ainda assim a Ag não se oxida de maneira apreciável à temperatura ambiente quando fica exposta ao ar. Como você explica essa aparente discrepância?

18.36 Abaixo, estão tabulados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação do cobre a uma temperatura elevada.

W (mg/cm^2)	*Tempo (min)*
0,316	15
0,524	50
0,725	100

(a) Determine se a cinética da oxidação obedece a uma expressão para a taxa de reação com característica linear, parabólica ou logarítmica.
(b) Calcule agora o valor de W após um tempo total de 450 min.

18.37 Abaixo, estão tabulados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação de um dado metal a uma temperatura elevada.

W (mg/cm^2)	*Tempo (min)*
4,66	20
11,7	50
41,1	175

(a) Determine se a cinética da oxidação obedece a uma expressão para a taxa de reação com característica linear, parabólica ou logarítmica.
(b) Calcule agora o valor de W após um tempo de 1000 min.

18.38 Abaixo, estão tabulados os dados para o ganho de peso em função do tempo para a oxidação de um dado metal a uma temperatura elevada.

W (mg/cm^2)	*Tempo (min)*
1,90	25
3,67	75
6,40	250

(a) Determine se a cinética da oxidação obedece a uma expressão para a taxa de reação com característica linear, parabólica ou logarítmica.
(b) Calcule agora o valor de W após um tempo de 3500 min.

18.39 De uma perspectiva molecular, explique por que um aumento das ligações cruzadas e da cristalinidade em um material polimérico melhora a sua resistência contra o inchamento e a dissolução. Qual dentre essas duas propriedades, as ligações cruzadas e a cristalinidade, você espera que apresente maior influência? Justifique a sua escolha.

18.40 Liste três diferenças entre a corrosão dos metais e

(a) a corrosão dos materiais cerâmicos,
(b) a degradação dos polímeros.

Problemas de Projeto

18.P1 Uma solução de salmoura é usada como meio de resfriamento em um trocador de calor fabricado em aço. A salmoura é circulada no interior do trocador de calor e contém algum oxigênio dissolvido. Sugira três métodos, que não proteção catódica, para reduzir a corrosão do aço pela salmoura. Explique o raciocínio por trás de cada sugestão.

18.P2 Sugira um material apropriado para cada uma das seguintes aplicações e, se necessário, recomende medidas que devam ser tomadas para a prevenção da corrosão. Justifique as suas sugestões.

(a) Garrafas de laboratório que devem conter soluções relativamente diluídas de ácido nítrico.
(b) Barris para armazenamento de benzeno.
(c) Tubulação para transportar soluções alcalinas (básicas) quentes.
(d) Tanques subterrâneos para armazenar grandes quantidades de água de alta pureza.
(e) Remates de arquitetura para prédios altos.

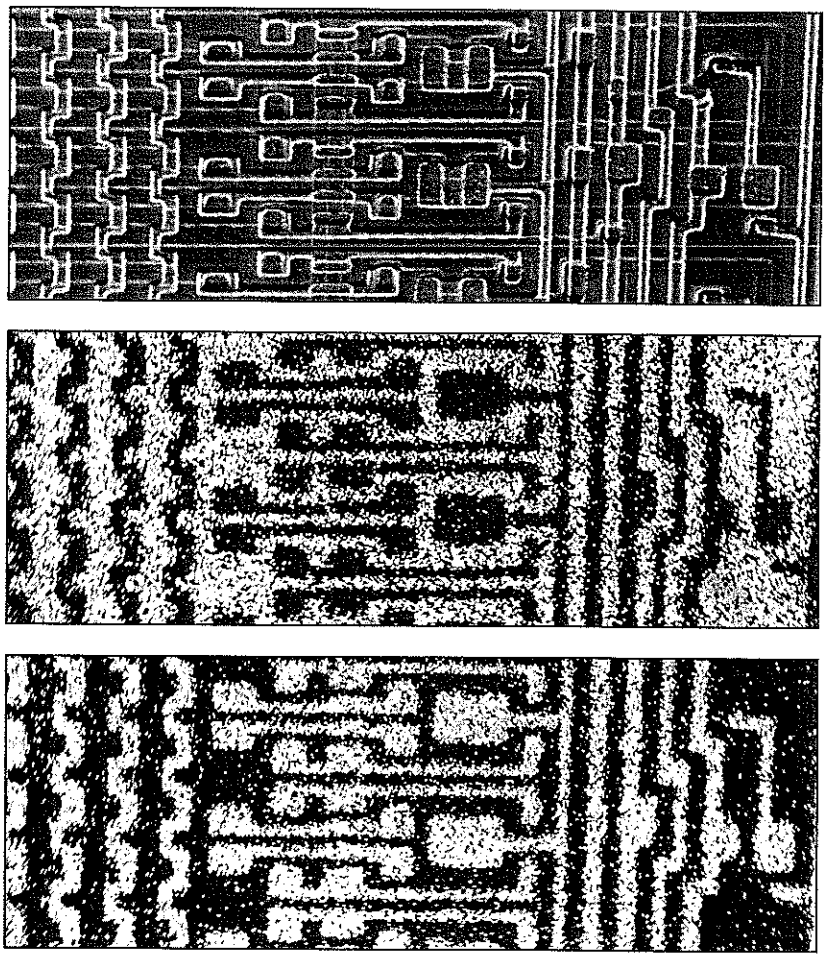
Capítulo 19 / Propriedades Elétricas

Foi observado na Seção 4.9 que uma imagem é gerada num microscópio eletrônico de varredura quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra que está sendo examinada. Os elétrons nesse feixe fazem com que alguns dos átomos na superfície da amostra emitam raios X; a energia de um fóton de raios X depende do átomo específico a partir do qual ele se irradia. É possível filtrar de maneira seletiva todos os raios X emitidos à exceção daqueles emitidos por um tipo específico de átomo. Quando esses raios são projetados sobre um tubo de raios catódicos, são produzidos pequenos pontos brancos que indicam as localizações do tipo de átomo específico; dessa forma, um "mapa de pontos" da imagem é gerado.

Acima: Micrografia eletrônica de varredura de um circuito integrado.

Centro: Um mapa de pontos para o silício para o circuito integrado acima, mostrando as regiões onde os átomos de silício estão concentrados. Silício dopado é o material semicondutor a partir do qual são feitos os elementos de um circuito integrado.

Abaixo: Um mapa de pontos para o alumínio. O alumínio metálico é um condutor elétrico e, como tal, faz a ligação elétrica entre os elementos do circuito. Ampliação de aproximadamente 200×.



Por que Estudar as *Propriedades Elétricas* dos Materiais?

Muitas vezes é importante considerar as propriedades elétricas dos materiais quando se está fazendo a seleção de materiais ou tomando decisões durante o projeto de um componente ou de uma estrutura. Por exemplo, iremos discutir nas Seções 23.12 a 23.17 os materiais usados nos vários componentes de um tipo de pacote de circuito integrado. Os comportamentos elétricos dos diferentes materiais são diversos. Alguns materiais precisam ser altamente condutores elétricos (por exemplo, os fios para conexão elétrica), enquanto de outros são exigidas propriedades de isolamento elétrico (por exemplo, para o encapsulamento do pacote de proteção).

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever as quatro estruturas de banda eletrônica que são possíveis para os materiais sólidos.
2. Descrever sucintamente os eventos de excitação eletrônica que produzem elétrons livres/buracos em (a) metais, (b) semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e (c) isolantes.
3. Calcular as condutividades elétricas de metais, semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e isolantes, dada(s) a(s) densidade(s) e a(s) mobilidade(s) do seu elemento transportador de cargas.
4. Distinguir entre materiais semicondutores *intrínsecos* e *extrínsecos*.
5. Dizer qual é a maneira segundo a qual a condutividade elétrica varia em função de um aumento da temperatura para (a) metais, (b) semicondutores e (c) materiais isolantes.
6. Para uma junção *p-n*, explicar o processo de retificação em termos dos movimentos de elétrons e de buracos.
7. Calcular a capacitância de um capacitor de placas paralelas.
8. Definir a constante dielétrica em termos das permissividades.
9. Explicar sucintamente como a capacidade de armazenamento de cargas de um capacitor pode ser aumentada pela inserção e polarização de um material dielétrico entre as suas placas.
10. Citar e descrever os três tipos de polarização.

19.1 Introdução

O principal objetivo desse capítulo é explorar as propriedades elétricas dos materiais, isto é, as suas respostas à aplicação de um campo elétrico. Começamos com o fenômeno da condução elétrica: os parâmetros através dos quais ela é expressa, o mecanismo da condução por elétrons, e como a estrutura da banda de energia eletrônica de um material influencia a sua habilidade para conduzir a eletricidade. Esses princípios são estendidos aos metais, aos semicondutores e aos isolantes. É dada atenção particular às características dos semicondutores e em seguida aos dispositivos semicondutores. Também são tratadas as características dielétricas dos materiais isolantes. As seções finais são dedicadas aos fenômenos peculiares da ferroeletricidade e da piezoeletricidade.

CONDUÇÃO ELÉTRICA

19.2 Lei de Ohm

Uma das características elétricas mais importantes de um material sólido é a facilidade com que ele transmite uma corrente elétrica. A **lei de Ohm** relaciona a corrente (ou taxa temporal da passagem de cargas), I, à voltagem aplicada, V, da seguinte maneira:

$$V = IR \tag{19.1}$$

onde R representa a resistência do material através do qual a corrente está passando. As unidades para V, I e R são, respectivamente, volts (J/C), ampère (C/s) e ohm (V/A). O valor de R é influenciado pela configuração da amostra, e para muitos materiais é independente da corrente. A **resistividade**, ρ, é independente da geometria da amostra, mas está relacionada a R através da expressão

$$\rho = \frac{RA}{l} \tag{19.2}$$

onde l representa a distância entre os dois pontos onde é medida a voltagem e A é a área de seção reta perpendicular à direção da corrente. A unidade para ρ é ohm-metro (Ω-m). A partir da expressão para a lei de Ohm e da Eq. 19.2,

$$\rho = \frac{VA}{Il} \tag{19.3}$$

A Fig. 19.1 mostra um diagrama esquemático de um arranjo experimental empregado para a medição da resistividade elétrica.

19.3 Condutividade Elétrica

Algumas vezes, a **condutividade elétrica**, σ, é usada para especificar a natureza elétrica de um material. Ela é simplesmente o inverso da resistividade, ou seja,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{19.4}$$

e é um indicativo da facilidade como que um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A unidade para σ é o inverso de ohm-metro $[(\Omega\text{-m})^{-1}$, ou mho/m]. As discussões que se seguem sobre as propriedades elétricas utilizam tanto a resistividade como a condutividade.

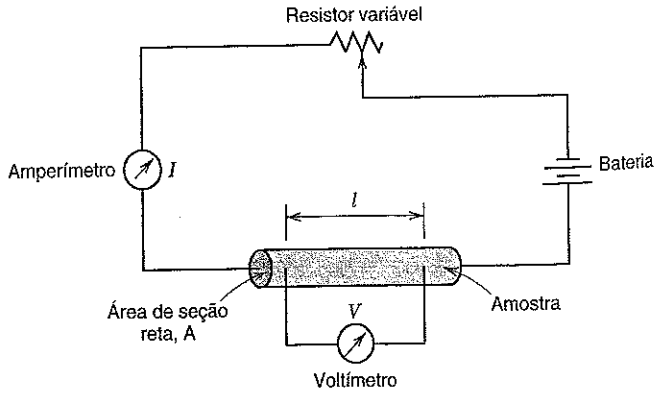


Fig. 19.1 Representação esquemática de um sistema usado para medir a resistividade elétrica.

Além da Eq. 19.1, a lei de Ohm pode ser expressa conforme a expressão

$$J = \sigma \mathscr{E} \tag{19.5}$$

onde J representa a densidade de corrente, a corrente por unidade de área da amostra, I/A, e $\mathscr{E}$ é a intensidade do campo elétrico, ou a diferença de voltagem entre dois pontos dividida pela distância que separa esses pontos, ou seja,

$$\mathscr{E} = \frac{V}{l} \tag{19.6}$$

A demonstração da equivalência entre as duas expressões para a lei de Ohm (Eq. 19.1 e 19.5) é deixada como um exercício para o aluno.

Os materiais sólidos exibem uma faixa surpreendente de condutividades elétricas, se estendendo ao longo de 27 ordens de grandeza; provavelmente nenhuma outra propriedade física experimente essa amplitude de variação. De fato, uma forma de se classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem uma corrente elétrica; dentro desse esquema de classificação, existem três grupos principais: *condutores*, *semicondutores* e *isolantes*. Os **metais** são bons condutores, tipicamente com condutividades da ordem de 10^7 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. No outro extremo estão os materiais com condutividades muito baixas, variando entre 10^{-10} e 10^{-20} $(\Omega\text{-m})^{-1}$; esses materiais são os **isolantes** elétricos. Os materiais que apresentam condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e 10^{4} $(\Omega\text{-m})^{-1}$, são chamados de **semicondutores**.

19.4 Condução Eletrônica e Iônica

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças que atuam sobre elas a partir de um campo elétrico que é aplicado externamente. As partículas carregadas positivamente são aceleradas na direção do campo, enquanto as partículas carregadas negativamente são aceleradas na direção oposta. No interior da maioria dos materiais sólidos, uma corrente tem origem a partir do escoamento de elétrons, a qual é conhecida por *condução eletrônica*. Além disso, nos materiais iônicos é possível um movimento líquido de íons carregados, o que produz uma corrente; tal fenômeno é conhecido por **condução iônica**. A presente discussão trata da condução eletrônica; a condução iônica é tratada sucintamente na Seção 19.15.

19.5 Estruturas da Banda de Energia nos Sólidos

Em todos os condutores, semicondutores e em muitos materiais isolantes, existe apenas a condução eletrônica, e a magnitude da condutividade elétrica é fortemente dependente do número de elétrons que está disponível para participar no processo de condução. Contudo, nem todos os elétrons presentes em cada átomo serão acelerados na presença de um campo elétrico. O número de elétrons disponível para a condução elétrica em um material particular está relacionado ao arranjo dos estados ou níveis eletrônicos em relação à energia, e então à maneira segundo a qual esses estados são ocupados pelos elétrons. Uma exploração aprofundada desses tópicos é complicada e envolve princípios da mecânica quântica que estão além do escopo deste livro; o desenvolvimento que se segue omite alguns conceitos e trata outros de maneira simplificada.

Os conceitos relacionados aos estados de energia dos elétrons, às suas ocupações e à configuração eletrônica resultante para os átomos isolados foram discutidos na Seção 2.3. Em revisão, para cada átomo individual existem níveis energéticos discretos que podem ser ocupados pelos elétrons, níveis arrumados em camadas e subcamadas. As camadas são designadas por números inteiros (1, 2, 3, etc.), e as subcamadas são designadas por letras (*s*, *p*, *d* e *f*). Para cada uma das subcamadas s, *p*, *d* e *f* existem, respectivamente, um, três, cinco e sete estados. Os elétrons na maioria dos átomos preenchem somente os estados que possuem as energias mais baixas, dois elétrons com *spin* opostos por cada estado, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. A configuração eletrônica de um átomo isolado representa o arranjo dos elétrons no interior dos estados permitidos.

Vamos agora fazer uma extrapolação de alguns desses conceitos para os materiais sólidos. Um sólido pode ser considerado como consistindo em um grande número, digamos, N, de átomos inicialmente separados uns dos outros, os quais são subseqüentemente agrupados e ligados para formar o arranjo atômico ordenado que é encontrado no material cristalino. A distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os demais, e terá os níveis de energia atômica e a configuração eletrônica que teria se estivesse isolado. Contudo, à medida que esses átomos chegam próximos uns aos outros, os elétrons sentem a ação dos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes ou são perturbados por eles. Essa influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir em uma série de estados eletrônicos proximamente espaçados no sólido, para formar o que é conhecido por **banda de energia eletrônica**. A extensão da divisão depende da separação interatômica (Fig. 19.2) e começa com as camadas eletrônicas mais externas, uma vez que elas são as primeiras a serem perturbadas quando os átomos coalescem. Dentro de cada banda, os estados de energia são discretos, embora a diferença entre os estados adjacentes seja excessivamente pequena. No espaçamento em condições de equilíbrio, a formação de bandas pode não ocorrer para as subcamadas eletrônicas mais próximas ao núcleo, como está ilustrado na Fig. 19.3*b*. Podem existir ainda espaçamentos entre as bandas adjacentes, como também está indicado na figura; normalmente, as energias que estão dentro desses espaçamentos entre bandas não estão disponíveis para a ocupação de elétrons. A forma convencional de representar as estruturas das bandas eletrônicas nos sólidos está mostrada na Fig. 19.3*a*.

O número de estados dentro de cada banda será igual à totalidade de todos os estados contribuídos pelos N átomos. Por exemplo, uma banda *s* irá consistir em N estados, e uma banda *p* em $3N$ estados. Com relação à ocupação, cada estado de energia pode acomodar dois elétrons, que devem possuir *spin* em direções opostas. Além disso, as bandas irão conter os elétrons que residem nos níveis correspondentes dos átomos isolados; por exemplo, uma banda de energia 4*s* no sólido irá conter aqueles elétrons 4*s* dos átomos isolados. Obviamente, existirão bandas vazias e, possivelmente, bandas preenchidas apenas parcialmente.

As propriedades elétricas de um material sólido são uma conseqüência da sua estrutura de banda eletrônica, isto é, do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira segundo a qual elas estão preenchidas com elétrons.

Quatro tipos diferentes de estruturas de bandas são possíveis a uma temperatura de 0 K. Na primeira (Fig. 19.4*a*), uma banda

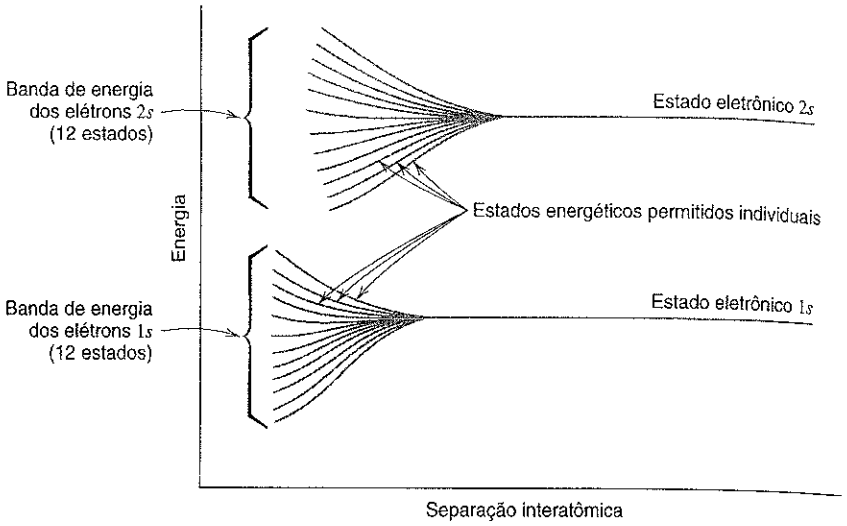


Fig. 19.2 Gráfico esquemático da energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$). Com a aproximação, cada um dos estados atômicos 1*s* e 2*s* se divide para formar uma banda de energia eletrônica que consiste em 12 estados.

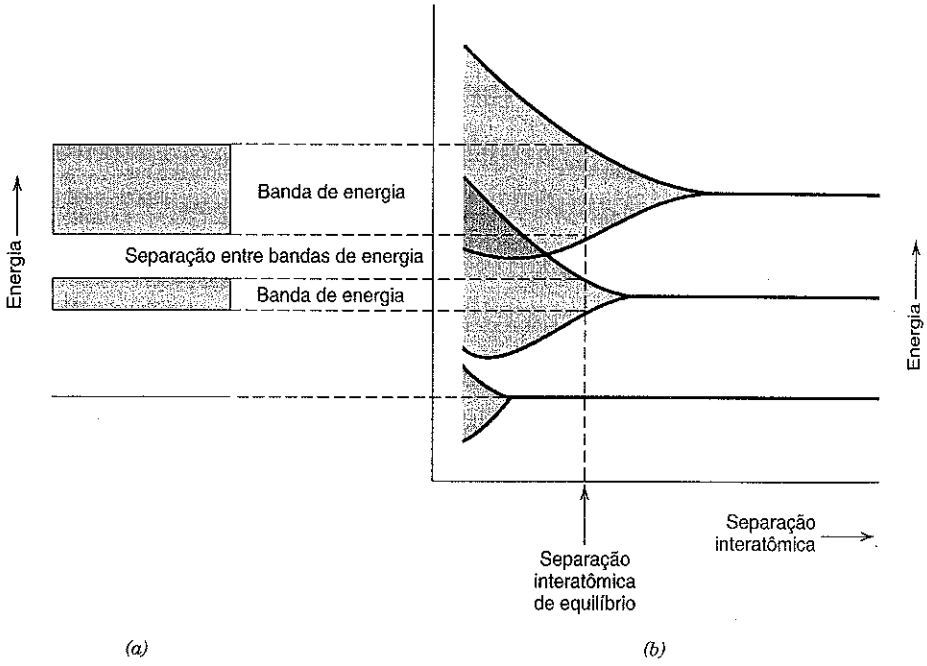


Fig. 19.3 (*a*) A representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (*b*) Energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (*a*) é gerada. (De Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

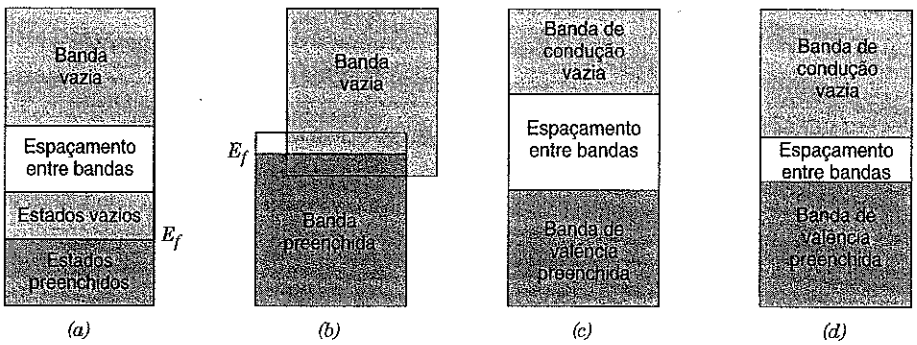


Fig. 19.4 As várias estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a 0 K. (*a*) A estrutura de banda eletrônica encontrada em metais tais como o cobre, onde existem estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos, na mesma banda. (*b*) A estrutura de banda eletrônica de metais tais como o magnésio, onde existe uma superposição entre as bandas mais externas preenchidas e vazias. (*c*) A estrutura de banda eletrônica que é característica dos materiais isolantes; a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas relativamente grande (>2 eV). (*d*) A estrutura de banda eletrônica encontrada nos materiais semicondutores, que é a mesma exibida pelos materiais isolantes, exceto pelo fato de que, neste caso, o espaçamento entre bandas é relativamente estreito (<2 eV).

mais externa está apenas parcialmente preenchida com elétrons. A energia que corresponde ao estado preenchido mais alto a 0 K é chamada de **energia de Fermi**, E_f, como está indicado na figura. Essa estrutura da banda de energia é característica de alguns metais, em particular daqueles que possuem um único elétron de valência *s* (por exemplo, o cobre). Cada átomo de cobre possui um único elétron 4*s*; contudo, para um sólido composto por *N* átomos, a banda 4*s* é capaz de acomodar 2*N* elétrons. Dessa forma, somente metade das posições eletrônicas que estão disponíveis dentro dessa banda 4*s* está preenchida.

Para a segunda estrutura de banda, que também é encontrada nos metais (Fig. 19.4*b*), existe uma superposição de uma banda vazia com uma banda preenchida. O magnésio possui essa estrutura de banda. Cada átomo de Mg isolado possui dois elétrons 3*s*. Contudo, quando um sólido é formado, as bandas 3*s* e 3*p* se superpõem. Nesse caso e a 0 K, a energia de Fermi é tomada como sendo aquela energia abaixo da qual, para *N* átomos, *N* estados são preenchidos, dois elétrons por estado.

As duas últimas estruturas de banda são semelhantes; uma banda (a **banda de valência**) que está completamente preenchida com elétrons está separada de uma **banda de condução** vazia; e um **espaçamento entre bandas de energia** reside entre elas. Para materiais muito puros, os elétrons não podem ter energias localizadas dentro desse espaçamento. A diferença entre as duas estruturas de banda reside na magnitude do espaçamento entre as bandas de energia; para os materiais que são isolantes, o espaçamento entre as bandas é relativamente amplo (Fig. 19.4*c*), enquanto no caso dos materiais semicondutores este espaçamento é estreito (Fig. 19.4*d*). A energia de Fermi para essas duas estruturas de banda está localizada dentro do espaçamento entre as bandas, próxima à sua região central.

19.6 Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica

Nesse ponto da discussão, é vital que um outro conceito seja compreendido, qual seja, que apenas os elétrons que possuem energias maiores do que a energia de Fermi podem sentir a ação e serem acelerados na presença de um campo elétrico. Esses são os elétrons que participam no processo de condução, os quais são chamados de **elétrons livres**. Uma outra entidade eletrônica carregada, conhecida por **buraco**, é encontrada em semicondutores e isolantes. Os buracos possuem energias menores do que E_f e também participam na condução eletrônica. Como a discussão a seguir irá revelar, a condutividade elétrica é uma função direta do número de elétrons livres e de buracos. Ainda, a distinção entre condutores e não-condutores (isolantes e semicondutores) reside nos números desses transportadores de carga, os elétrons livres e os buracos.

METAIS

Para que um elétron se torne livre, ele deve ser excitado ou promovido para um dos estados de energia vazios e disponíveis acima de E_f. Para os metais que possuem qualquer uma das estruturas de banda que foram mostradas nas Fig. 19.4*a* e 19.4*b*, existem estados de energia vazios adjacentes ao estado preenchido mais alto em E_f. Dessa forma, muito pouca energia é necessária para promover os elétrons para os estados vazios mais baixos, como está mostrado na Fig. 19.5. Geralmente, a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente para excitar grandes números de elétrons para esses estados de condução.

Para o modelo da ligação metálica que foi discutido na Seção 2.6, considerou-se que todos os elétrons de valência têm liberdade de movimento e formam um "gás eletrônico", que está distribuído uniformemente ao longo de todo o retículo de núcleos iônicos. Embora esses elétrons não estejam ligados localmente a qualquer átomo particular, eles, no entanto, devem experimentar alguma excitação para se tornar elétrons de condução que sejam realmente livres. Dessa forma, embora apenas uma fração destes esteja excitada, isso ainda dá origem a um número relativamente grande de elétrons livres e, conseqüentemente, a uma alta condutividade.

ISOLANTES E SEMICONDUTORES

No caso dos materiais isolantes e semicondutores, os estados vazios adjacentes acima da banda de valência preenchida não estão disponíveis. Para se tornarem livres, portanto, os elétrons devem ser promovidos através do espaçamento entre bandas de energia e para estados vazios na parte inferior da banda de condução. Isso é possível somente através do suprimento para um elétron da diferença de energia entre esses dois estados, a qual é aproximadamente igual à energia do espaçamento entre as bandas, E_e. Esse processo de excitação está demonstrado na Fig. 19.6. Para muitos materiais, esse espaçamento entre bandas possui uma largura equivalente a vários elétrons-volts. Mais freqüentemente, a energia de excitação provém de uma fonte não-elétrica, como o calor ou a luz, geralmente o primeiro.

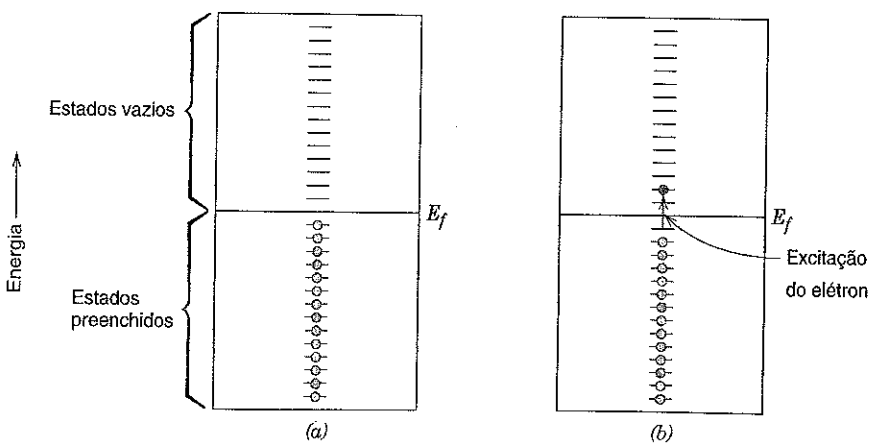


Fig. 19.5 Para um metal, a ocupação dos estados eletrônicos (*a*) antes e (*b*) depois de uma excitação dos elétrons.

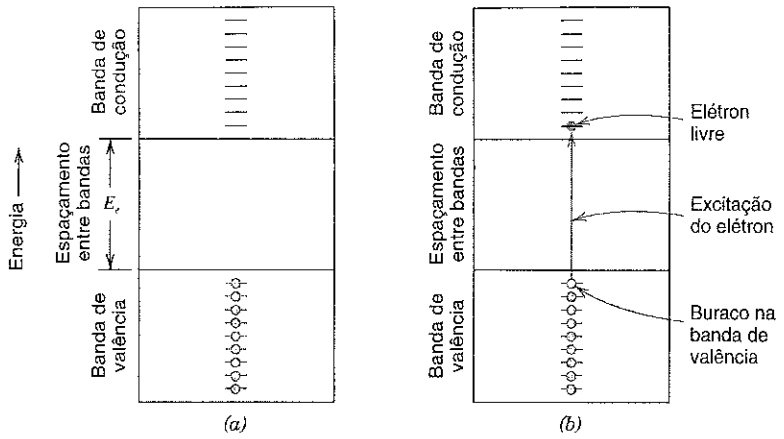


Fig. 19.6 Para um isolante ou semicondutor, a ocupação dos estados eletrônicos (*a*) antes e (*b*) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde tanto elétrons livres como buracos são gerados.

O número de elétrons termicamente excitados (através de energia térmica) para a banda de condução depende da largura do espaçamento entre as bandas de energia, bem como da temperatura. A uma dada temperatura, quanto maior for o valor de E_e, menor será a probabilidade de um elétron de valência ser promovido para um estado de energia dentro da banda de condução; isso resulta em menos elétrons de condução. Em outras palavras, quanto maior for o espaçamento entre as bandas, menor será a condutividade elétrica a uma dada temperatura. Dessa forma, a distinção entre semicondutores e isolantes reside na largura do espaçamento entre as bandas; nos semicondutores, esse espaçamento é estreito, enquanto nos materiais isolantes esse espaçamento é relativamente grande.

O aumento da temperatura tanto dos materiais semicondutores como dos isolantes resulta em um aumento na energia térmica que está disponível para a excitação eletrônica. Dessa forma, mais elétrons são promovidos para a banda de condução, o que dá origem a uma melhor condutividade.

A condutividade dos materiais isolantes e semicondutores também pode ser vista da perspectiva dos modelos de ligação atômica que foram discutidos na Seção 2.6. Para materiais isolantes elétricos, a ligação interatômica é iônica ou fortemente covalente. Dessa forma, os elétrons de valência estão firmemente ligados ou são compartilhados com os átomos individuais. Em outras palavras, esses elétrons estão altamente localizados, e não estão em qualquer sentido livres para vagar pelo cristal. A ligação nos materiais semicondutores é covalente (ou predominantemente covalente) e relativamente fraca, o que significa que os elétrons de valência não estão tão firmemente ligados aos átomos. Conseqüentemente, esses elétrons são mais facilmente removidos por excitação térmica do que aqueles dos isolantes.

19.7 Mobilidade Eletrônica

Quando um campo elétrico é aplicado, uma força é colocada para atuar sobre os elétrons livres; como conseqüência, todos eles experimentam uma aceleração em uma direção oposta àquela do campo, em virtude das suas cargas negativas. De acordo com a mecânica quântica, não existe qualquer interação entre um elétron em aceleração e os átomos em um retículo cristalino perfeito. Sob tais circunstâncias, todos os elétrons livres devem acelerar enquanto o campo elétrico é aplicado, o que deve dar origem a uma corrente elétrica que aumenta continuamente ao longo do tempo. Contudo, sabemos que uma corrente elétrica atinge um valor constante no instante em que um campo é aplicado, indicando que existe o que pode ser chamado por "forças de atrito", as quais contrapõem essa aceleração devida ao campo externo. Essas forças de atrito resultam do espalhamento dos elétrons pelas imperfeições no retículo cristalino, incluindo os átomos de impurezas, lacunas, átomos intersticiais, discordâncias, e mesmo as vibrações térmicas dos próprios átomos. Cada evento de espalhamento faz com que um elétron perca energia cinética e mude a direção de seu movimento, como está representado esquematicamente na Fig. 19.7. Existe, contudo, um movimento líquido dos elétrons na direção oposta ao campo, e esse fluxo de carga consiste na corrente elétrica.

O fenômeno do espalhamento é manifestado como uma resistência à passagem de uma corrente elétrica. Diversos parâmetros são usados para descrever a extensão desse espalhamento, incluindo-se a *velocidade de arraste* e a **mobilidade** de um elétron. A velocidade de arraste, v_a, representa a velocidade média do elétron na direção da força imposta pelo campo elétrico. Ela é diretamente proporcional ao campo elétrico, como pode ser demonstrado pela expressão:

$$v_a = \mu_e \mathscr{E} \tag{19.7}$$

A constante de proporcionalidade, μ_e, é chamada de mobilidade eletrônica, e é uma indicação da freqüência dos eventos de

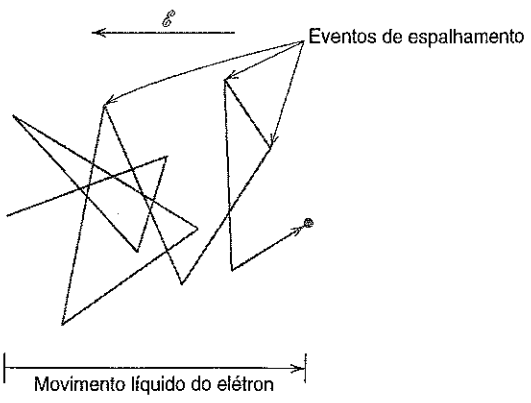


Fig. 19.7 Diagrama esquemático mostrando a trajetória de um elétron que é defletido por eventos de espalhamento.

espalhamento; as suas unidades são metros quadrados por volt-segundo (m^2/V-s).

A condutividade, σ, para a maioria dos materiais pode ser expressa de acordo com a relação

$$\sigma = n|e|\mu_e \tag{19.8}$$

onde n representa o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume (por exemplo, por metro cúbico), e $|e|$ é a magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). Dessa forma, a condutividade elétrica é proporcional tanto ao número de elétrons como à mobilidade eletrônica.

19.8 Resistividade Elétrica dos Metais

Como foi mencionado anteriormente, a maioria dos metais é composta por materiais extremamente bons condutores de eletricidade; as condutividades à temperatura ambiente para vários dos metais mais comuns estão apresentadas na Tabela 19.1. (A Tabela B.9 no Apêndice B lista as resistividades elétricas de um grande número de metais e ligas.) Novamente, os metais possuem altas condutividades devido aos grandes números de elétrons livres que são excitados para os espaços vazios acima da energia de Fermi. Dessa forma, n possui um valor elevado na expressão para a condutividade, Eq. 19.8.

Nesse ponto, torna-se conveniente discutir a condução nos metais em termos da resistividade, que é o inverso da condutividade; a razão para essa mudança deve se tornar aparente durante a discussão que se segue.

Uma vez que os defeitos cristalinos servem como centros de espalhamento para os elétrons de condução nos metais, o aumento do número destes também aumenta a resistividade (ou diminui a condutividade). A concentração dessas imperfeições depende da temperatura, da composição e do grau de deformação a frio de uma amostra de metal. De fato, foi observado experimentalmente que a resistividade total de um metal é a soma das contribuições das vibrações térmicas, das impurezas e da deformação plástica; isto é, os mecanismos do espalhamento atuam independentemente uns dos outros. Isso pode ser representado matematicamente conforme a seguir:

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \tag{19.9}$$

onde ρ_t, ρ_i e ρ_d representam, respectivamente, as contribuições individuais das resistividades térmicas, devido às impurezas, e da deformação. A Eq. 19.9 é algumas vezes conhecida por **regra de Matthiessen**. A influência de cada variável ρ sobre a resistividade total está demonstrada na Fig. 19.8, na forma de um gráfico da resistividade em função da temperatura para o cobre e várias ligas cobre-níquel nos estados recozido e deformado. A natureza aditiva das contribuições resistivas individuais está demonstrada para uma temperatura de −100°C.

Tabela 19.1 Condutividades Elétricas à Temperatura Ambiente para Nove Metais e Ligas Comuns

Metal	*Condutividade Elétrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Prata	$6,8 \times 10^7$
Cobre	$6,0 \times 10^7$
Ouro	$4,3 \times 10^7$
Alumínio	$3,8 \times 10^7$
Ferro	$1,0 \times 10^7$
Latão (70 Cu-30 Zn)	$1,6 \times 10^7$
Platina	$0,94 \times 10^7$
Aço comum ao carbono	$0,6 \times 10^7$
Aço inoxidável	$0,2 \times 10^7$

Influência da Temperatura

Para o metal puro e todas as ligas cobre-níquel que estão mostradas na Fig. 19.8, a resistividade aumenta linearmente com a temperatura acima de aproximadamente −200°C. Dessa forma,

$$\rho_t = \rho_0 + aT \tag{19.10}$$

onde ρ_0 e a são constantes para cada metal específico. Essa dependência do componente da resistividade térmica em relação à temperatura se deve ao aumento das vibrações térmicas e de outras irregularidades do retículo (por exemplo, lacunas), os quais servem como centros de espalhamento de elétrons, com o aumento da temperatura.

Influência das Impurezas

Para adições de uma única impureza que forma uma solução sólida, a resistividade devida a impureza, ρ_i, está relacionada à concentração da impureza, c_i, em termos da fração atômica (%a/100), da seguinte maneira:

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i) \tag{19.11}$$

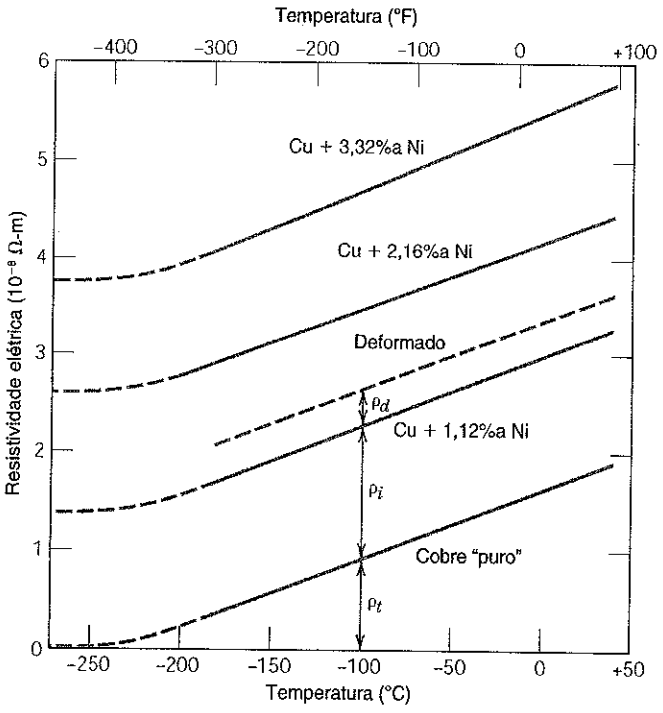


Fig. 19.8 A resistividade elétrica em função da temperatura para o cobre e três ligas cobre-níquel, uma das quais foi submetida à deformação. As contribuições térmicas, das impurezas e da deformação à resistividade estão indicadas para uma temperatura de −100°C. [Adaptado de J. O. Linde, *Ann. Physik*, **5**, 219 (1932); e C. A. Wert e R. M. Thomson, *Physics of Solids*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.]

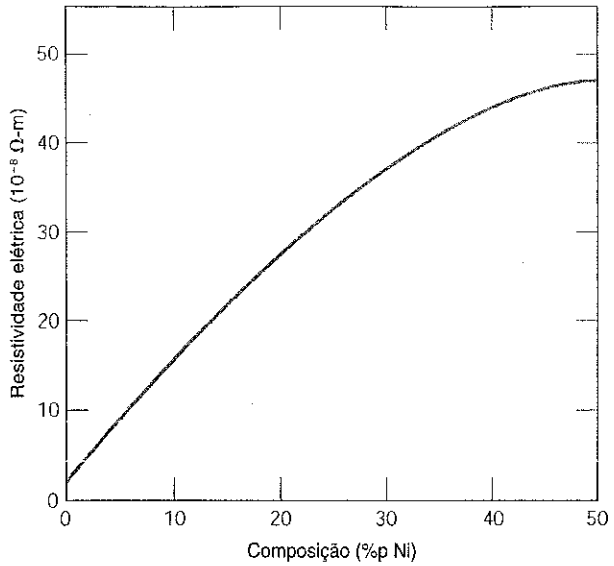


Fig. 19.9 Resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para ligas cobre-níquel.

onde A representa uma constante independente da composição que é uma função tanto do metal de impureza como do metal hospedeiro. A influência de adições de impurezas de níquel sobre a resistividade à temperatura ambiente está demonstrada na Fig. 19.9, para até 50%p Ni; ao longo dessa faixa de composições o níquel é completamente solúvel no cobre (Fig. 9.2). Novamente, os átomos de níquel no cobre atuam como centros de espalhamento, e um aumento da concentração de níquel no cobre resulta em um aumento da resistividade.

Para uma liga bifásica que consiste nas fases α e β, a expressão para a regra de misturas pode ser utilizada para aproximar a resistividade da seguinte forma:

$$\rho_l = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta \qquad (19.12)$$

onde os V e ρ representam as frações volumétricas e resistividades individuais para as respectivas fases.

INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

A deformação plástica também aumenta a resistividade elétrica como resultado do maior número de discordâncias que causam o espalhamento dos elétrons. O efeito da deformação sobre a resistividade também está representado na Fig. 19.8.

19.9 Características Elétricas de Ligas Comerciais

As propriedades elétricas do cobre, bem como outras de suas propriedades, fazem dele o condutor metálico mais amplamente utilizado. O cobre de alta condutividade, isento de oxigênio (OFHC — *Oxygen-Free High-Conductivity*), que possui teores de oxigênio e de outras impurezas extremamente baixos, é produzido para muitas aplicações elétricas. O alumínio, que possui uma condutividade de apenas metade daquela exibida pelo cobre, também é usado freqüentemente como um condutor elétrico. A prata possui uma condutividade elétrica maior do que a do cobre ou a do alumínio; entretanto, o seu uso é restringido pelo custo.

Ocasionalmente, torna-se necessário melhorar a resistência mecânica de uma liga metálica sem no entanto comprometer de maneira significativa a sua condutividade elétrica. Tanto a formação de ligas por solução sólida como a deformação plástica a frio melhoram a resistência mecânica ao custo de uma perda da condutividade, e, dessa forma, deve ser feita uma troca entre essas duas propriedades. Mais freqüentemente, a resistência é melhorada pela introdução de uma segunda fase que não possua um efeito tão adverso contra a condutividade. Por exemplo, as ligas cobre-berílio são endurecidas por precipitação; porém, mesmo assim, a condutividade é reduzida por um fator de aproximadamente 5 em relação ao cobre de alta pureza.

Para algumas aplicações, tais como nos elementos de aquecimento de um forno, deseja-se uma elevada resistividade elétrica. A perda de energia pelos elétrons que são espalhados é dissipada na forma de energia térmica. Tais materiais não devem possuir apenas uma resistividade elevada, mas também uma resistência à oxidação a temperaturas elevadas e, obviamente, um ponto de fusão elevado. O nicromo, que é uma liga níquel-cromo, é comumente empregado para fabricar elementos aquecedores.

SEMICONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica dos materiais semicondutores não é tão alta quanto aquela apresentada pelos metais; de qualquer forma, eles possuem algumas características elétricas únicas que os torna especialmente úteis. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de mesmo minúsculas concentrações de impurezas. Os **semicondutores intrínsecos** são aqueles em que o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao metal puro. Quando as características elétricas são ditadas pelos átomos de impurezas, o semicondutor é chamado de **extrínseco**.

19.10 Semicondução Intrínseca

Os semicondutores intrínsecos são caracterizados pela estrutura de banda eletrônica que está mostrada na Fig. 19.4*d*: a 0 K, uma banda de valência completamente preenchida, separada de uma banda de condução vazia por uma zona proibida de espaçamento entre bandas relativamente estreita, geralmente com menos de 2 eV. Os dois semicondutores elementares são o silício (Si) e o germânio (Ge), que possuem energias de espaçamento entre bandas de aproximadamente 1,1 e 0,7 eV, respectivamente. Ambos são encontrados no Grupo IV A da tabela periódica dos elementos (Fig. 2.6) e são ligados covalentemente.[1] Além disso, uma gama de materiais semicondutores compostos também exibe um comportamento intrínseco. Um desses grupos é formado entre os elementos dos Grupos III A e V A, por exemplo, arseneto de gálio (GaAs) e antimoneto de índio (InSb); com freqüência, esses materiais são conhecidos por compostos III-V. Os compostos constituídos por elementos dos Grupos II B e VI A também exibem comportamento semicondutor; esses incluem o sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de zinco (ZnTe). Na medida em que os dois elementos que formam esses compostos se encontram mais separados em relação

[1] As bandas de valência no silício e no germânio correspondem a níveis de energia híbridos do tipo sp^3 para o átomo isolado; essas bandas de valência hibridizadas estão completamente preenchidas a uma temperatura de 0 K.

Tabela 19.2 Energias dos Espaçamentos entre Bandas, Mobilidades dos Elétrons e dos Buracos, e Condutividades Elétricas Intrínsecas à Temperatura Ambiente para Materiais Semicondutores

Material	*Espaçamento entre Bandas (eV)*	*Condutividade Elétrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$	*Mobilidade do Elétron* $(m^2/V\text{-}s)$	*Mobilidade do Buraco* $(m^2/V\text{-}s)$
		Elementar		
Si	1,11	4×10^{-4}	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
		Compostos III-V		
GaP	2,25	—	0,05	0,002
GaAs	1,42	10^{-6}	0,85	0,45
InSb	0,17	2×10^{4}	7,7	0,07
		Compostos II-VI		
CdS	2,40	—	0,03	—
ZnTe	2,26	—	0,03	0,01

às suas posições relativas na tabela periódica (isto é, as eletronegatividades se tornam mais diferentes, Fig. 2.7), a ligação atômica entre eles se torna mais iônica e a magnitude da energia do espaçamento entre as bandas aumenta; os materiais tendem a ficar mais isolantes. A Tabela 19.2 fornece os espaçamentos entre bandas para alguns compostos semicondutores.

O CONCEITO DE UM BURACO

Nos semicondutores intrínsecos, para cada elétron excitado para a banda de condução é deixado para trás um elétron que fica faltando em uma das ligações covalentes, ou, no esquema de bandas, um estado eletrônico vazio na banda de valência, como está mostrado na Fig. 19.6*b*. Sob a influência de um campo elétrico, a posição desse elétron que está faltando dentro do retículo cristalino pode ser considerada como se estivesse se movendo pelo movimento de outros elétrons de valência que repetidamente preenchem a ligação incompleta (Fig. 19.10). Esse processo torna-se mais simples de ser compreendido se o elétron que está faltando na banda de valência for tratado como se fosse uma partícula positivamente carregada chamada de *buraco*. Considera-se que um buraco possua uma carga com a mesma magnitude daquela apresentada por um elétron, porém com sinal oposto ($+1{,}6 \times 10^{-19}$ C). Dessa forma, na presença de um campo elétrico, os elétrons excitados e os buracos se movem em direções opostas. Ademais, nos semicondutores, tanto os elétrons como os buracos são espalhados pelas imperfeições do retículo.

CONDUTIVIDADE INTRÍNSECA

Uma vez que existem dois tipos de portadores de cargas (elétrons livres e buracos) em um semicondutor intrínseco, a expressão para a condução elétrica, Eq. 19.8, precisa ser modificada para incluir um termo que leve em consideração a contribuição da corrente devida ao buraco. Portanto, escrevemos,

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b \tag{19.13}$$

onde p representa o número de buracos por metro cúbico e μ_b é a mobilidade do buraco. A magnitude de μ_b é sempre menor do

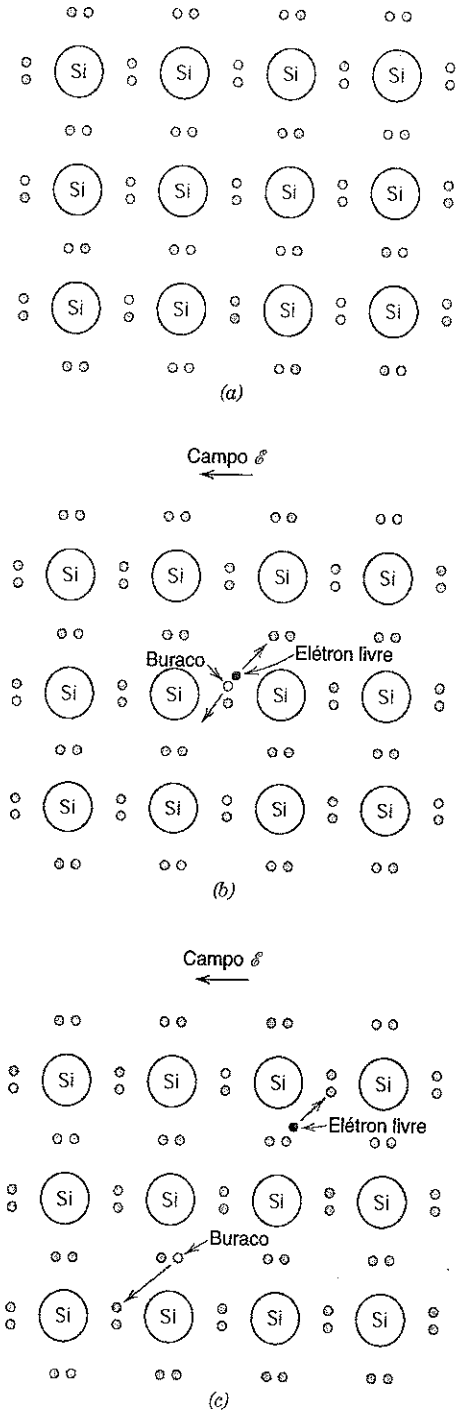


Fig. 19.10 Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica no silício intrínseco: (*a*) antes da excitação; (*b*) e (*c*) após a excitação (os movimentos subseqüentes do elétron livre e do buraco em resposta a um campo elétrico externo).

que a magnitude de μ_e para os semicondutores. Para semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido através do espaçamento entre bandas deixa para trás um buraco na banda de valência, dessa forma,

$$n = p \tag{19.14}$$

e

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_b) = p|e|(\mu_e + \mu_b) \tag{19.15}$$

As condutividades intrínsecas à temperatura ambiente e também as mobilidades dos elétrons e dos buracos para vários materiais semicondutores estão apresentadas na Tabela 19.2.

Problema-Exemplo 19.1

Para o silício intrínseco, a condutividade elétrica à temperatura ambiente é de $4 \times 10^{-4}\ (\Omega\text{-m})^{-1}$; as mobilidades dos elétrons e dos buracos são, respectivamente, de 0,14 e 0,048 m^2/V-s. Calcule as concentrações de elétrons e de buracos à temperatura ambiente.

Solução

Uma vez que o material é intrínseco, as concentrações de elétrons e de buracos devem ser as mesmas; portanto, a partir da Eq. 19.15,

$$\begin{aligned} n = p &= \frac{\sigma}{|e|(\mu_e + \mu_b)} \\ &= \frac{4 \times 10^{-4}\ (\Omega\text{-m})^{-1}}{(1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})(0{,}14 + 0{,}048\ \text{m}^2/\text{V-s})} \\ &= 1{,}33 \times 10^{16}\ \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

19.11 Semicondução Extrínseca

Virtualmente todos os semicondutores comerciais são extrínsecos; isto é, o comportamento elétrico é determinado pelas impurezas, as quais, quando presentes mesmo em concentrações diminutas, introduzem um excesso de elétrons ou de buracos. Por exemplo, uma concentração de impurezas de um átomo em cada 10^{12} átomos é suficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente.

Semicondução Extrínseca do Tipo *n*

Para ilustrar como a semicondução extrínseca é realizada, considere novamente o semicondutor elementar silício. Um átomo de Si possui quatro elétrons, cada um dos quais ligado covalentemente com um de quatro átomos de Si adjacentes. Agora, suponha que um átomo de impureza com uma valência de 5 seja adicionado como uma impureza substituta; as possibilidades iriam incluir os átomos da coluna do Grupo V A da tabela periódica (por exemplo, P, As e Sb). Apenas quatro dos cinco elétrons de valência desses átomos de impurezas podem participar em ligações, pois existem apenas quatro ligações possíveis com átomos vizinhos. O elétron adicional que não forma ligações fica fracamente preso à região ao redor do átomo de impureza, através de uma atração eletrostática fraca, como está ilustrado na Fig. 19.11*a*. A energia de ligação desse elétron é relativamente pequena (da ordem de 0,01 eV); dessa forma, ele é removido com facilidade do átomo de impureza, em cujo caso ele se torna um elétron livre ou de condução (Figs. 19.11*b* e 19.11*c*).

O estado de energia de tal elétron pode ser visto da perspectiva do esquema do modelo da banda eletrônica. Para cada um dos elétrons que estão fracamente ligados, existe um único nível de energia, ou estado de energia, localizado no interior da zona proibida do espaçamento entre bandas, imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução (Fig. 19.12*a*). A energia de ligação do elétron corresponde à energia exigida para excitar o elétron de um desses estados de impureza para um estado dentro da banda de condução. Cada evento de excitação (Fig. 19.12*b*) supre ou doa um único elétron para a banda de condução; uma impureza desse tipo é apropriadamente chamada de *doador*. Uma vez que cada elétron doador é excitado de um nível de impureza, nenhum buraco correspondente é criado dentro da banda de valência.

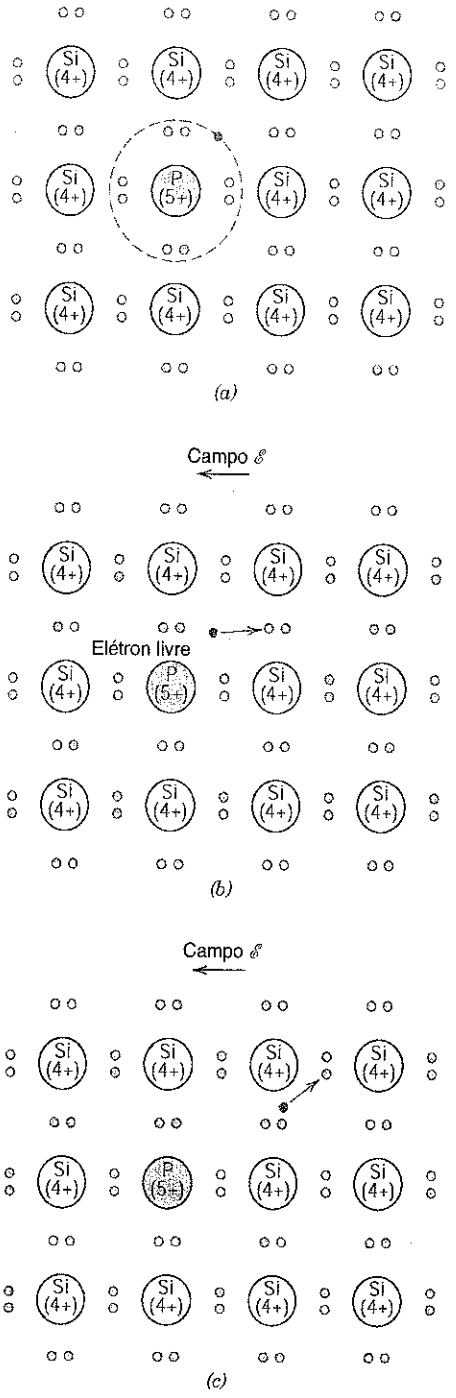
À temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar grandes números de elétrons dos **estados doadores**; além disso, ocorrem algumas transições intrínsecas banda de valência-banda de condução, como está mostrado na Fig. 19.6*b*, mas em extensão desprezível. Dessa forma, o número de elétrons na banda de condução excede em muito o número de buracos na banda de valência (ou $n >> p$), e o primeiro termo no lado direito da Eq. 19.13 suplanta o segundo; ou seja,

$$\sigma \cong n|e|\mu_e \tag{19.16}$$

Um material desse tipo é chamado de semicondutor extrínseco do tipo *n*. Os elétrons são os *portadores majoritários* em virtude da sua densidade ou concentração; os buracos, por outro lado, são os *portadores minoritários de carga*. Para os semicondutores do tipo *n*, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas, até dentro da vizinhança do estado doador; a sua posição exata é uma função tanto da temperatura como da concentração de doadores.

Semicondução Extrínseca do Tipo *p*

Um efeito oposto é produzido pela adição ao silício ou ao germânio de impurezas substitucionais trivalentes, tais como o alumínio, o boro e o gálio, do Grupo III A da tabela periódica. Uma das ligações covalentes ao redor de cada um desses átomos fica deficiente em um elétron; tal deficiência pode ser vista como um buraco que se encontra fracamente ligado ao átomo de impureza. Esse buraco pode ser liberado do átomo de impureza pela



transferência de um elétron de uma ligação adjacente, como está ilustrado na Fig. 19.13. Essencialmente, o elétron e o buraco trocam de posições. Considera-se que um buraco em movimento está em um estado excitado e participa no processo de condução, de uma maneira análoga à de um elétron doador excitado, na forma já descrita.

As excitações extrínsecas em que são gerados buracos também podem ser representadas através do modelo de bandas. Cada átomo de impureza desse tipo introduz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado acima, porém muito próximo, da parte superior da banda de valência (Fig. 19.14*a*). Imagina-se que um buraco seja criado na banda de valência pela excitação térmica de um elétron da banda de valência para esse estado eletrônico da impureza, como está demonstrado na Fig. 19.14*b*. Com tal transição, apenas um portador é produzido, sendo este um buraco na banda de valência; um elétron livre *não* é criado no nível da impureza ou na banda de condução. Uma impureza desse tipo é chamada *receptor*, pois ela é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, deixando para trás um buraco. Segue-se que o nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, que é introduzido por esse tipo de impurezas, é chamado de **estado receptor**.

Para esse tipo de condução extrínseca, os buracos estão presentes em concentrações muito mais altas do que os elétrons (isto é, $p >> n$), e sob essas circunstâncias um material considerado do *tipo p*, pois partículas positivamente carregadas são as principais responsáveis pela condução elétrica. Obviamente, os buracos são os portadores principais, e os elétrons estão presentes em concentrações minoritárias. Isso dá origem a uma predominância do segundo termo no lado direito da Eq. 19.13, ou seja

$$\sigma \cong p|e|\mu_b \tag{19.17}$$

Para semicondutores do tipo p, o nível de Fermi está posicionado dentro do espaçamento entre bandas, e próximo ao nível do receptor.

Fig. 19.11 Modelo de semicondução extrínseca do tipo *n* (ligação eletrônica). (*a*) Um átomo de impureza tal como o fósforo, que possui cinco elétrons de valência, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta em um elétron de ligação extra, o qual está ligado ao átomo de impureza e orbita ao seu redor. (*b*) Excitação para formar um elétron livre. (*c*) O movimento desse elétron livre em resposta a um campo elétrico.

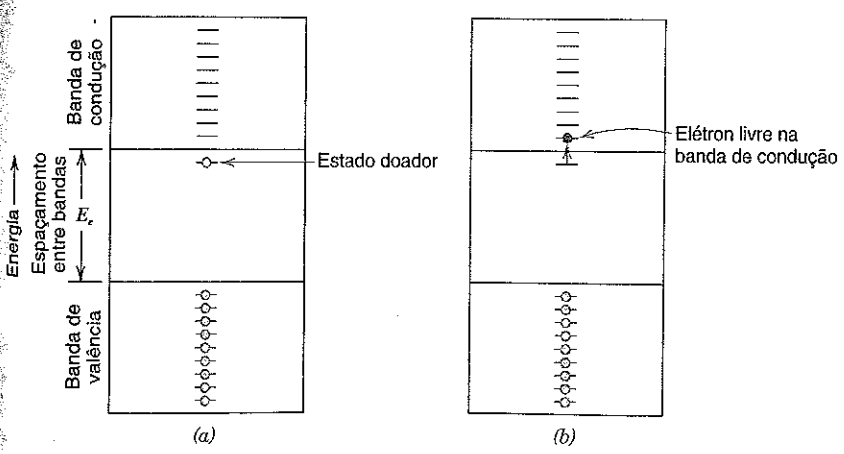


Fig. 19.12 (*a*) Esquema da banda de energia eletrônica para um nível de impureza doadora localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução. (*b*) Excitação de um estado doador em que um elétron livre é gerado na banda de condução.

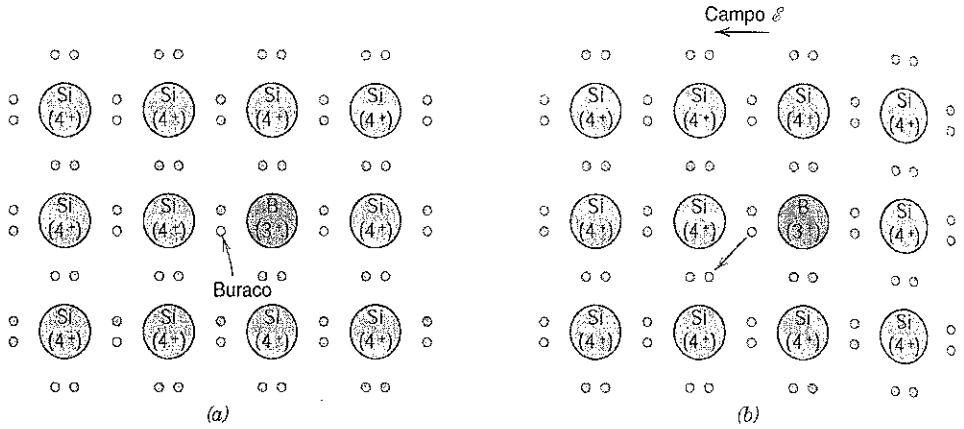


Fig. 19.13 Modelo de semicondução extrínseca do tipo *p* (ligação eletrônica). (*a*) Um átomo de impureza tal como o boro, que possui três elétrons de valência, pode substituir um átomo de silício. Isso resulta em uma deficiência de um elétron de valência ou em um buraco que está associado ao átomo de impureza. (*b*) O movimento desse buraco em resposta a um campo elétrico.

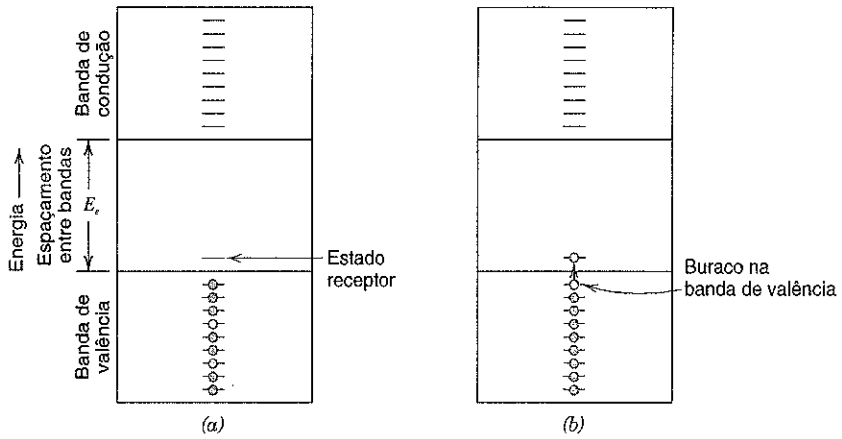


Fig. 19.14 (*a*) Esquema da banda de energia para um nível de impureza receptora localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda de valência. (*b*) Excitação de um elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.

Os semicondutores extrínsecos (tanto do tipo *n* como do tipo *p*) são produzidos a partir de materiais que, inicialmente, possuem purezas extremamente elevadas, contendo geralmente teores totais de impurezas da ordem de 10^{-7}%a. Concentrações controladas de doadores e receptores específicos são então adicionadas intencionalmente, empregando-se várias técnicas. Tal processo de formação de ligas em materiais semicondutores é chamado de **dopagem**.

Nos semicondutores extrínsecos, grandes números de transportadores de carga (elétrons ou buracos, dependendo do tipo de impureza) são criados à temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Como conseqüência, condutividades elétricas relativamente grandes à temperatura ambiente são obtidas para os semicondutores extrínsecos. A maioria desses materiais é designada para uso em dispositivos eletrônicos, para serem operados sob condições ambientes.

Problema-Exemplo 19.2

Adiciona-se fósforo ao silício de alta pureza para dar uma concentração de 10^{23} m^{-3} de portadores de carga à temperatura ambiente.

(a) Esse material é do tipo *n* ou do tipo *p*?
(b) Calcule a condutividade desse material à temperatura ambiente, assumindo que as mobilidades dos elétrons e dos buracos sejam as mesmas exibidas pelo material intrínseco.

Solução

(a) O fósforo é um elemento do Grupo V A (Fig. 2.6) e, portanto, irá atuar como um doador de elétrons no silício. Dessa forma, os 10^{23} m^{-3} portadores de carga serão, virtualmente, somente elétrons. Essa concentração de elétrons é maior do que aquela apresentada pelo caso intrínseco ($1{,}33 \times 10^{16}$ m^{-3}, Problema-Exemplo 19.1); dessa forma, esse material é extrinsecamente do tipo *n*.
(b) Nesse caso, a condutividade pode ser determinada empregando-se a Eq. 19.16, da seguinte forma:

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{23}\ \text{m}^{-3})(1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})(0{,}14\ \text{m}^2/\text{V-s})$$

$$= 2240\ (\Omega\text{-m})^{-1}$$

19.12 A Variação da Condutividade e da Concentração de Portadores com a Temperatura

A Fig. 19.15 plota o logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo da temperatura absoluta para o silício intrínseco e também para o silício que foi dopado com 0,0013 e 0,0052%a de boro; novamente, o boro atua como um receptor no silício. É importante observar nessa figura que a condutividade elétrica na amostra intrínseca aumenta drasticamente com um aumento da temperatura. Os números tanto de elétrons como de buracos aumentam com a temperatura, pois mais energia térmica está disponível para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Dessa forma, os valores tanto de n como de p na expressão para a condutividade intrínseca, Eq. 19.15, são aumentados. As magnitudes das mobilidades dos elétrons e dos buracos diminuem ligeiramente com a temperatura, como resultado de um espalhamento mais efetivo dos elétrons e dos buracos pelas vibrações térmicas. Contudo, essas reduções nos valores de μ_e e μ_b de forma alguma suplantam o aumento nos números de n e p, e o efeito líquido de um aumento na temperatura é a produção de um aumento na condutividade.

Matematicamente, a dependência da condutividade intrínseca, σ, em relação à temperatura absoluta, T, é de aproximadamente

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_e}{2kT} \tag{19.18}$$

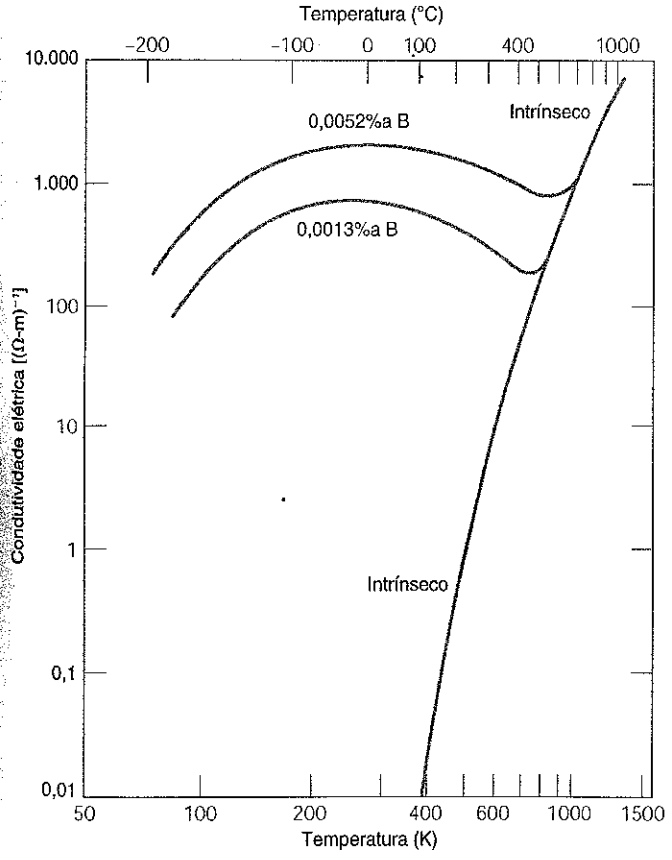


Fig. 19.15 A dependência da condutividade elétrica em relação à temperatura (em escala log-log) para o silício intrínseco e para o silício dopado como boro segundo dois níveis de dopagem. [Adaptado de G. L. Pearson e J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949).]

onde C representa uma constante independente da temperatura, e E_e e k são a energia do espaçamento entre bandas e a constante de Boltzmann, respectivamente. Uma vez que os aumentos de n e p em função do aumento da temperatura são muito maiores do que a diminuição em μ_e e μ_b, a dependência da concentração do portador em relação à temperatura para o comportamento intrínseco é virtualmente a mesma que para a condutividade, ou seja,

$$\ln n = \ln p \cong C' - \frac{E_e}{2kT} \tag{19.19}$$

O parâmetro C' é uma constante que é independente da temperatura, porém diferente de C na Eq. 19.18.

Com base na Eq. 19.19, um outro método de representar a dependência do comportamento elétrico de semicondutores em relação à temperatura é através do logaritmo natural das concentrações de elétrons e buracos em função do inverso da temperatura absoluta. A Fig. 19.16 é um desses gráficos, onde são usados os dados da Fig. 19.15; e, como pode ser observado (Fig. 19.16), resulta um segmento de linha reta para o material intrínseco; esse tipo de gráfico facilita a determinação da energia do espaçamento entre bandas. De acordo com a Eq. 19.19, a inclinação desse segmento de linha é igual a $-E_e/2k$, ou E_e pode ser determinado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} E_e &= -2k\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta(1/T)}\right) \\ &= -2k\left(\frac{\Delta \ln n}{\Delta(1/T)}\right) \end{aligned} \tag{19.20}$$

Isso está indicado no gráfico esquemático da Fig. 19.17.

Uma outra característica importante do comportamento mostrado nas Figs. 19.15 e 19.16 é que a temperaturas abaixo de aproximadamente 800 K (527°C), os materiais dopados com boro são extrinsecamente do tipo p; isto é, virtualmente todos os buracos portadores resultam de excitações extrínsecas, que são transições eletrônicas da banda de valência para o nível receptor do boro, o que deixa para trás buracos na banda de valência (Fig. 19.14). As energias térmicas disponíveis a essas temperaturas são suficientes para promover um número significativo dessas excitações, porém ainda insuficientes para estimular muitos elétrons da banda de valência através do espaçamento entre bandas. Dessa forma, a condutividade extrínseca excede em muito a do material intrínseco. Por exemplo, a 400 K (127°C), as condutividades para o silício intrínseco e para o material extrínseco dopado com boro em 0,0013%a são de aproximadamente 10^{-2} e 600 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, respectivamente (Fig. 19.15). Essa comparação indica uma sensibilidade da condutividade até mesmo em condições de concentração extremamente pequenas para alguns elementos de impurezas.

Além do mais, a condutividade extrínseca também é sensível à temperatura, como está indicado na Fig. 19.15, para ambos os materiais dopados com boro. Tendo seu início em aproximadamente 75 K (−200°C), a condutividade primeiro aumenta em função da temperatura, atingindo um valor máximo, em seguida diminuindo ligeiramente antes de se tornar intrínseca. Ou, em termos da concentração de portadores (isto é, buracos), Fig. 19.16, $\ln p$ inicialmente aumenta linearmente em função de uma diminuição no valor de $1/T$ (ou um aumento de temperatura). São possíveis grandes números de excitações extrínsecas, mesmo a essas temperaturas relativamente baixas, uma vez que o nível receptor está localizado imediatamente acima da parte superior da banda de valência. Com um aumento adicional de temperatura (uma diminuição no valor de $1/T$), a

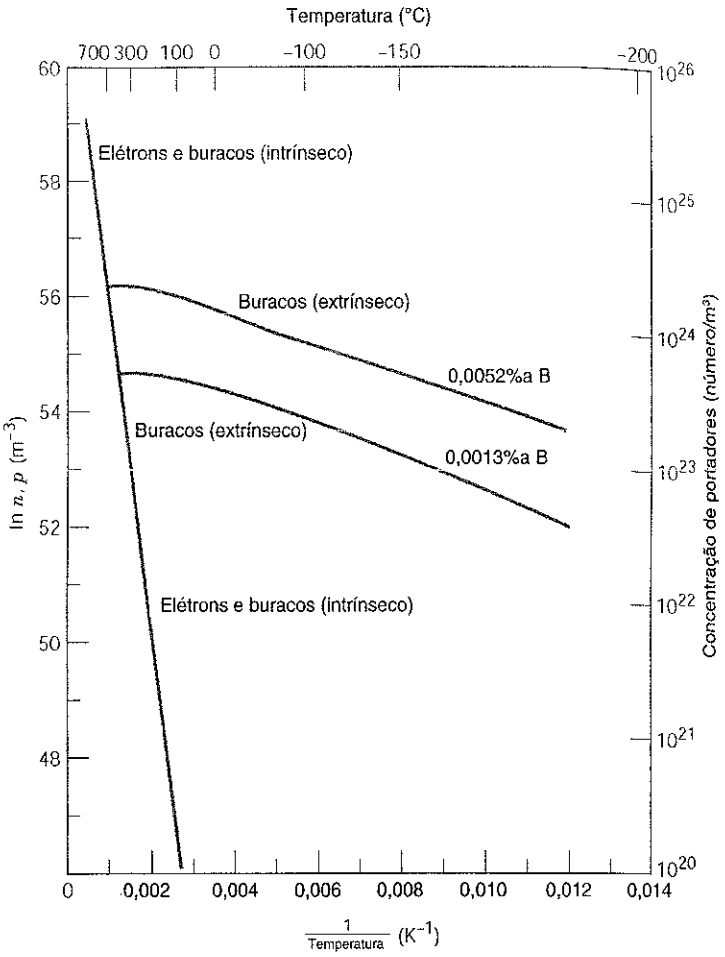


Fig. 19.16 O logaritmo da concentração do portador (elétrons e buracos) como uma função do inverso da temperatura absoluta para o silício intrínseco e dois materiais de silício dopados com boro. (Adaptado de G. L. Pearson e J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865, 1949.)

concentração de buracos irá por fim tornar-se independente da temperatura, Fig. 19.16. Neste ponto, virtualmente todos os átomos de boro receberam elétrons da banda de valência, ou diz-se que estão *saturados*; esse fenômeno é chamado apropriadamente de *região de saturação* (Fig. 19.17). (As impurezas doadoras ficam *exauridas*, em vez de se tornarem saturadas.) O número de buracos nessa região é aproximadamente igual ao número de átomos de impurezas que causam a dopagem (isto é, boro).

A diminuição da condutividade em função de um aumento de temperatura dentro da região de saturação para as duas curvas extrínsecas mostradas na Fig. 19.15 pode ser explicada pela redução na mobilidade do buraco em função do aumento de temperatura. A partir da expressão para a condutividade extrínseca, Eq. 19.17, tanto e como p são independentes da temperatura nessa região, e a única dependência em relação à temperatura está relacionada com a mobilidade.

Também é importante observar nas Fig. 19.15 e 19.16 que em aproximadamente 800 K (527°C) a condutividade de ambos os materiais dopados com boro se torna intrínseca. No início do comportamento intrínseco, o número de transições intrínsecas da banda de valência para a banda de condução se torna maior do que o número de buracos que são gerados extrinsecamente.

Dois comentários finais relacionam a influência da concentração dos receptores de boro sobre o comportamento elétrico do silício. Em primeiro lugar, as condutividades extrínseca e de saturação e também as concentrações de buracos são maiores para o material com o maior teor de boro (Fig. 19.15 e 19.16), resultado que não é qualquer surpresa, uma vez que mais átomos de boro estão presentes a partir dos quais podem ser produzidos os buracos. Ainda, a temperatura de surgimento do comportamento intrínseco se torna mais elevada à medida que o teor de material dopante é aumentado.

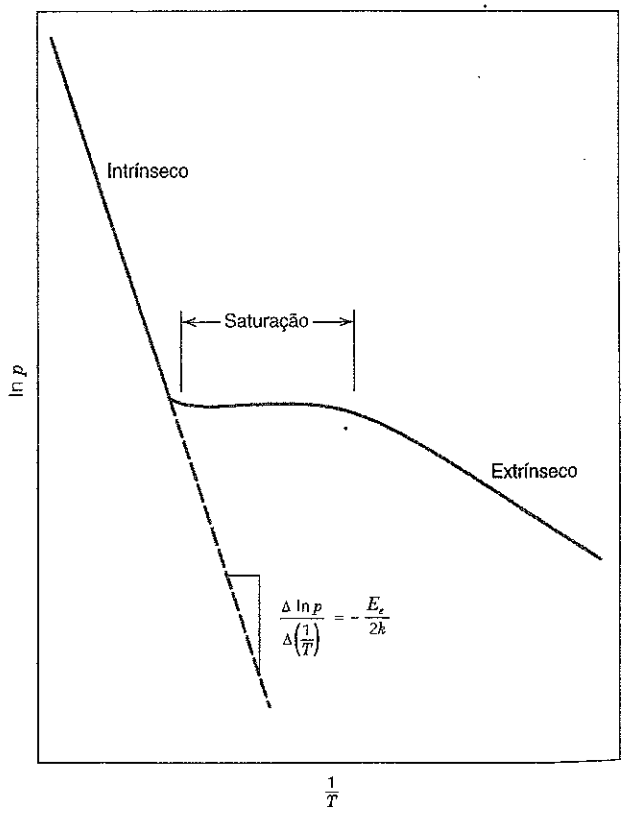


Fig. 19.17 Gráfico esquemático do logaritmo natural da concentração de buracos em função do inverso da temperatura absoluta para um semicondutor do tipo p que exibe comportamentos extrínseco, de saturação e intrínseco.

Problema-Exemplo 19.3

Se a condutividade elétrica à temperatura ambiente [25°C (298 K)] do germânio intrínseco é de 2,2 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, estime a sua condutividade a uma temperatura de 150°C (423 K).

Solução

Esse problema é resolvido empregando-se a Eq. 19.18. Em primeiro lugar, determinamos o valor da constante C utilizando os dados para a temperatura ambiente, após o que o valor à temperatura de 150°C pode ser calculado. A partir da Tabela 19.2, o valor de E_e para o germânio é de 0,67 eV; portanto,

$$C = \ln \sigma + \frac{E_e}{2kT}$$

$$= \ln(2,2) + \frac{0,67\text{ eV}}{(2)(8,62 \times 10^{-5}\text{ eV/K})(298\text{ K})} = 13,83$$

Agora, a uma temperatura de 150°C (423 K),

$$\ln \sigma = C - \frac{E_e}{2kT}$$

$$= 13,83 - \frac{0,67\text{ eV}}{(2)(8,62 \times 10^{-5}\text{ eV/K})(423\text{ K})} = 4,64$$

ou

$$\sigma = 103,8\ (\Omega\text{-m})^{-1}$$

Exemplo de Projeto 19.1

À temperatura ambiente, a condutividade elétrica do silício intrínseco é de 4×10^{-4} $(\Omega\text{-m})^{-1}$ (Tabela 19.2). Deseja-se um material extrínseco de silício do tipo n com uma condutividade à temperatura ambiente de 150 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. Especifique um tipo de impureza doadora que possa ser usado, bem como a sua concentração em termos do percentual de átomos, de modo tal a produzir essas características elétricas. Considere que as mobilidades dos elétrons e dos buracos sejam as mesmas apresentadas pelo material intrínseco, e que à temperatura ambiente as impurezas doadoras estejam exauridas.

Solução

Em primeiro lugar, aqueles elementos que, quando adicionados ao silício, o tornam um material do tipo n estão localizados um grupo à direita do silício na tabela periódica; esses incluem os elementos do Grupo V A (Fig. 2.6), isto é, nitrogênio, fósforo, arsênio e antimônio.

Uma vez que esse material é extrínseco e do tipo n, $n >> p$, a condutividade elétrica é uma função da concentração de elétrons livres de acordo com a Eq. 19.16. Ainda mais, o projeto estipula que os átomos de impurezas doadores estejam exauridos; portanto, o número de elétrons livres é aproximadamente igual ao número de impurezas doadoras, N_d. Ou seja,

$$n \sim N_d$$

Resolvemos agora a Eq. 19.16 para n, utilizando a condutividade estipulada [150 $(\Omega\text{-m})^{-1}$] e o valor para a mobilidade eletrônica fornecido na Tabela 19.2 (0,14 $m^2/V\text{-s}$). Dessa forma,

$$n = N_d = \frac{\sigma}{|e|\mu_e}$$

$$= \frac{150\ (\Omega\text{-m})^{-1}}{(1,6 \times 10^{-19}\text{ C})(0,14\text{ m}^2/\text{V-s})}$$

$$= 6,7 \times 10^{21}\text{ m}^{-3}$$

Em seguida torna-se necessário calcular a concentração de impurezas doadoras em termos do percentual de átomos. Esse cálculo exige, em primeiro lugar, a determinação do número de átomos de silício por metro cúbico, N_{Si}, utilizando a Eq. 4.2, que é a seguinte:

$$N_{Si} = \frac{N_A \rho_{Si}}{A_{Si}}$$

$$= \frac{(6{,}023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})(2{,}33 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{28{,}09 \text{ g/mol}}$$

$$= 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

A concentração de impurezas doadoras em termos do percentual de átomos (C'_d) é simplesmente a razão entre N_d e $N_d + N_{Si}$ multiplicada por um fator de 100, ou seja

$$C'_d = \frac{N_d}{N_d + N_{Si}} \times 100$$

$$= \frac{6{,}7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}}{(6{,}7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}) + (5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})} \times 100 = 1{,}34 \times 10^{-5}$$

Dessa forma, para que um material à base de silício possua uma condutividade elétrica do tipo n à temperatura ambiente equivalente a 150 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, ele deve conter $1{,}34 \times 10^{-5}$ %a de nitrogênio, fósforo, arsênio ou antimônio.

19.13 O Efeito Hall

Para alguns materiais, ocasionalmente deseja-se determinar o tipo, a concentração e a mobilidade do seu portador de cargas majoritário. Tais determinações não são possíveis a partir de uma simples medição da condutividade elétrica; um experimento para o **efeito Hall** também deve ser conduzido. Esse efeito Hall é um resultado do fenômeno segundo o qual um campo magnético aplicado perpendicularmente à direção do movimento de uma partícula carregada exerce sobre a partícula uma força perpendicular tanto ao campo magnético quanto à direção de movimento da partícula.

Para demonstrar o efeito Hall, considere a geometria de amostra na Fig. 19.18, uma amostra com a forma de um paralelepípedo para o qual um de seus vértices está localizado na origem do sistema de coordenadas cartesianas. Em resposta à aplicação de um campo elétrico externo, os elétrons e/ou buracos se movem na direção do eixo x e dão origem a uma corrente I_x. Quando um campo magnético é imposto na direção positiva do eixo z (representado por B_z), a força resultante que atua sobre os portadores de cargas irá fazer com que eles sejam defletidos na direção do eixo y — os buracos (portadores com cargas positivas) para a face direita da amostra, e os elétrons (portadores com cargas negativas) para a face esquerda, como está indicado na figura. Dessa forma, uma voltagem, conhecida por voltagem de *Hall*, V_H, será estabelecida na direção do eixo y. A magnitude de V_H irá depender de I_x, de B_z e da espessura da amostra, d, de acordo com a seguinte relação:

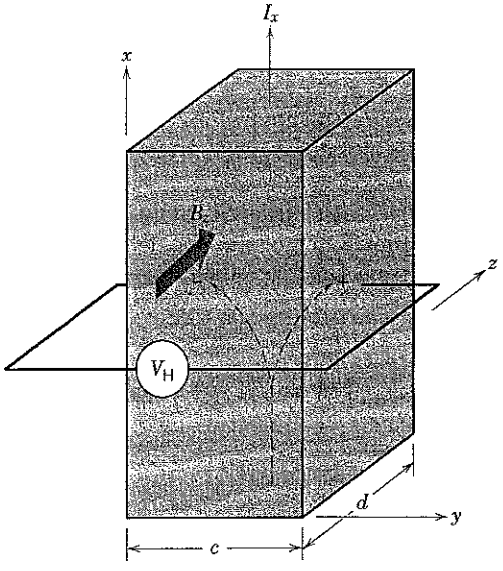


Fig. 19.18 Demonstração esquemática do efeito Hall. Portadores de cargas positivos e/ou negativos que são parte da corrente I_x são defletidos pelo campo magnético B_z e dão origem à voltagem de Hall, V_H.

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \tag{19.21}$$

Nessa expressão, R_H é conhecido por *coeficiente de Hall*, que é um valor constante para um dado material. Para os metais, onde a condução é feita através de elétrons, o valor de R_H é negativo e equivale a

$$R_H = \frac{1}{n|e|} \tag{19.22}$$

Dessa forma, n pode ser determinado, uma vez que R_H pode ser medido empregando-se a Eq. 19.21, e a magnitude de e, a carga de um elétron, é conhecida.

Além disso, conforme a Eq. 19.8, a mobilidade do elétron, μ_e é simplesmente

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n|e|} \tag{19.23a}$$

Ou, usando a Eq. 19.22,

$$\mu_e = |R_H|\sigma \tag{19.23b}$$

Dessa forma, a magnitude de μ_e pode também ser determinada se a condutividade σ também tiver sido medida.

Para materiais semicondutores, a determinação do tipo de portador majoritário e o cálculo da concentração e da mobilidade dos portadores são mais complicados, portanto não serão discutidos aqui.

PROBLEMA-EXEMPLO 19.4

A condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica para o alumínio são de $3,8 \times 10^7\ (\Omega\text{-m})^{-1}$ e 0,0012 m²/V-s, respectivamente. Calcule a voltagem de Hall para uma amostra de alumínio com 15 mm de espessura no caso da aplicação de uma corrente de 25 A e de um campo magnético de 0,6 tesla (imposto em uma direção perpendicular à corrente).

SOLUÇÃO

A voltagem de Hall, V_H, pode ser determinada através da Eq. 19.21. Contudo, é necessário em primeiro lugar calcular o coeficiente de Hall (R_H) a partir da Eq. 19.23b, da seguinte maneira:

$$R_H = -\frac{\mu_e}{\sigma}$$

$$= -\frac{0,0012\ \text{m}^2/\text{V-s}}{3,8 \times 10^7\ (\Omega\text{-m})^{-1}} = -3,16 \times 10^{-11}\ \text{V-m/A-tesla}$$

Agora, a aplicação da Eq. 19.21 leva a

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}$$

$$= \frac{(-3,16 \times 10^{-11}\ \text{V-m/A-tesla})(25\ \text{A})(0,6\ \text{tesla})}{15 \times 10^{-3}\ \text{m}}$$

$$= -3,16 \times 10^{-8}\ \text{V}$$

19.14 DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

As propriedades elétricas únicas dos semicondutores permitem o seu uso em dispositivos para executar funções eletrônicas específicas. Os diodos e transistores, que substituíram as ultrapassadas válvulas a vácuo, são dois exemplos familiares. As vantagens dos dispositivos semicondutores (algumas vezes chamados de dispositivos em estado sólido) incluem suas pequenas dimensões, baixo consumo de energia e a inexistência de um tempo de aquecimento. Vastos números de circuitos extremamente pequenos, cada um deles consistindo em numerosos dispositivos eletrônicos, podem ser incorporados em um pequeno *chip* de silício. A invenção dos dispositivos semicondutores, o que deu origem aos circuitos miniaturizados, é responsável pelo advento e pelo crescimento extremamente rápido de uma gama de novas indústrias nos últimos anos.

A JUNÇÃO RETIFICADORA *p-n*

Um retificador, ou **diodo**, consiste em um dispositivo eletrônico que permite o escoamento da corrente em apenas uma direção; por exemplo, um retificador transforma uma corrente alternada em uma corrente contínua. Antes do advento do retificador semicondutor com junção *p-n*, essa operação era realizada com o emprego de um diodo de válvula a vácuo. A **junção retificadora** *p-n* é construída a partir de uma única peça de semicondutor a qual é dopada de modo tal que ela seja do tipo *n* em um dos seus lados e do tipo *p* do outro lado (Fig. 19.19*a*). Se peças de materiais do tipo *n* e do tipo *p* forem unidas uma à outra, tem-se como

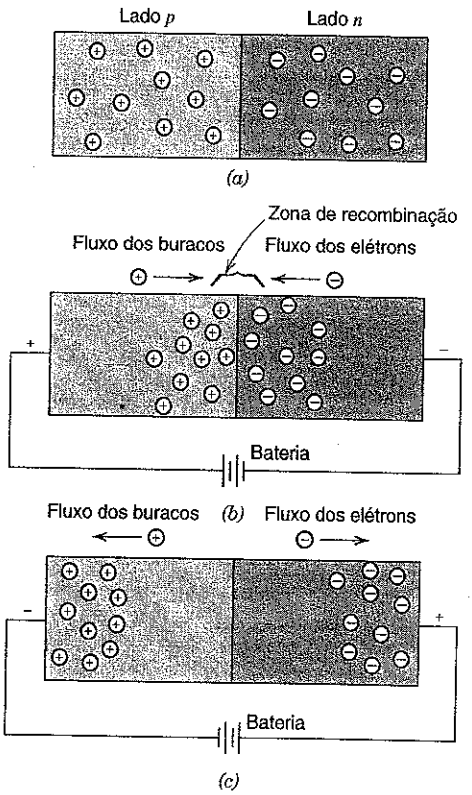


Fig. 19.19 Para uma junção retificadora *p-n*, representações das distribuições dos elétrons e dos buracos para os casos de (*a*) nenhum potencial elétrico, (*b*) um fluxo à frente, e (*c*) um fluxo reverso.

resultado um retificador ruim, uma vez que a presença de uma superfície entre as duas seções torna o dispositivo muito ineficiente. Ainda, devem ser utilizados monocristais de materiais semicondutores em todos os dispositivos, pois fenômenos eletrônicos que são prejudiciais à operação ocorrem nos contornos entre os grãos.

Antes da aplicação de qualquer potencial através da amostra *p-n*, os buracos serão os portadores dominantes pelo lado *p*, e os elétrons serão predominantes na região *n*, como está ilustrado na Fig. 19.19*a*. Pode ser estabelecido um potencial elétrico externo através de uma junção *p-n* com duas polaridades diferentes. Quando uma bateria é usada, o terminal positivo pode ser conectado ao lado *p* e o terminal negativo ao lado *n*; isso é chamado de **fluxo para frente**. A polaridade oposta (negativo para *p*, e positivo para *n*) é chamada de **fluxo reverso**.

A resposta dos transportadores de cargas à aplicação de um potencial com fluxo para frente está demonstrada na Fig. 19.19*b*. Os buracos no lado *p* e os elétrons no lado *n* são atraídos para a junção. Na medida em que os elétrons e os buracos se encontram uns com os outros na região próxima à junção, eles se recombinam continuamente, aniquilando-se uns aos outros, de acordo com a reação

$$\text{elétron} + \text{buraco} \longrightarrow \text{energia} \qquad (19.24)$$

Dessa forma, para esse tipo de fluxo, grandes números de portadores de cargas escoam através do semicondutor e em direção à junção, como fica evidenciado por uma corrente considerável e uma baixa resistividade. As características corrente-voltagem para o fluxo para frente estão mostradas na metade da direita da Fig. 19.20.

Para o fluxo reverso (Fig. 19.19*c*), tanto os buracos como os elétrons, como portadores majoritários, são rapidamente afastados da junção; essa separação entre as cargas positivas e negativas (ou polarização) deixa a região da junção relativamente isenta de transportadores de cargas móveis. A recombinação não irá ocorrer em qualquer grau apreciável, de modo tal que a junção torna-se então altamente isolante. A Fig. 19.20 também ilustra o comportamento corrente-voltagem para o fluxo reverso.

O processo de retificação em termos da voltagem de entrada e da corrente de saída está demonstrado na Fig. 19.21. Enquanto a voltagem varia de forma senoidal ao longo do tempo (Fig. 19.21*a*), o escoamento máximo de corrente para a voltagem em fluxo reverso, I_R, é extremamente pequeno em comparação com aquele para o fluxo para frente, I_F (Fig. 19.21). Além do mais, a correspondência entre I_F e I_R e a voltagem máxima imposta ($\pm V_0$) está anotada na Fig. 19.20.

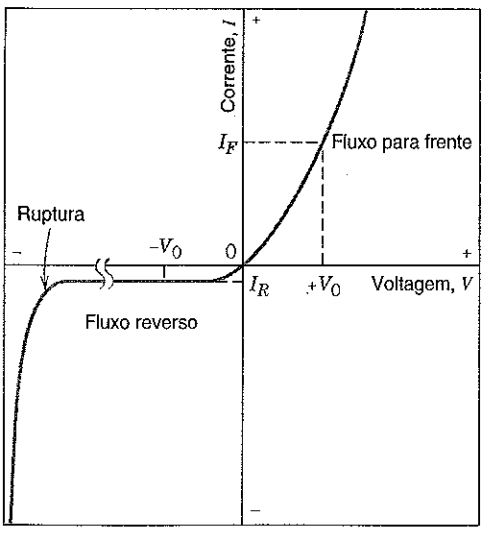


Fig. 19.20 As características corrente-voltagem de uma junção *p-n* para os fluxos para frente e reverso. O fenômeno da ruptura também é mostrado.

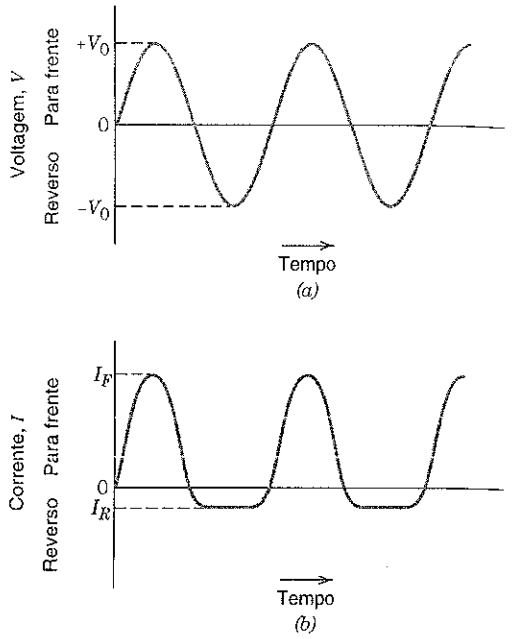


Fig. 19.21 (*a*) Voltagem em função do tempo para a alimentação a uma junção retificadora *p-n*. (*b*) Corrente em função do tempo, mostrando a retificação da voltagem em (*a*) por uma junção retificadora do tipo *p-n* que possui as características voltagem-corrente que estão mostradas na Fig. 19.20.

A altas voltagens de fluxo reverso, algumas vezes da ordem de várias centenas de volts, grandes números de portadores de cargas (elétrons e buracos) são gerados. Isso dá origem a um aumento de corrente muito brusco, em um fenômeno que é conhecido por *ruptura*, e que também está mostrado na Fig. 19.20, como será discutido em maiores detalhes na Seção 19.21.

O TRANSISTOR

Os transistores, que são dispositivos semicondutores extremamente importantes nos circuitos microeletrônicos de hoje em dia, são capazes de realizar dois tipos principais de funções. Em primeiro lugar, eles podem realizar as mesmas operações que os seus precursores, o triodo feito de válvulas a vácuo; isto é, eles podem amplificar um sinal elétrico. Além disso, eles servem como dispositivos interruptores nos computadores para o processamento e o armazenamento de informações. Os dois tipos principais são o **transistor de junção** (ou bimodal) e o *transistor de efeito de campo com semicondutor metal-óxido* (abreviado como **MOSFET** — *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*).

Transistores de Junção

O transistor de junção é composto por duas junções *p-n* posicionadas costa a costa em uma configuração *n-p-n* ou *p-n-p*. A última variedade será discutida aqui. A Fig. 19.22 mostra uma representação esquemática de um transistor de junção do tipo *p-n-p*, juntamente com seu circuito correspondente. Uma região de *base* muito fina do tipo *n* está localizada entre uma região *emis-*

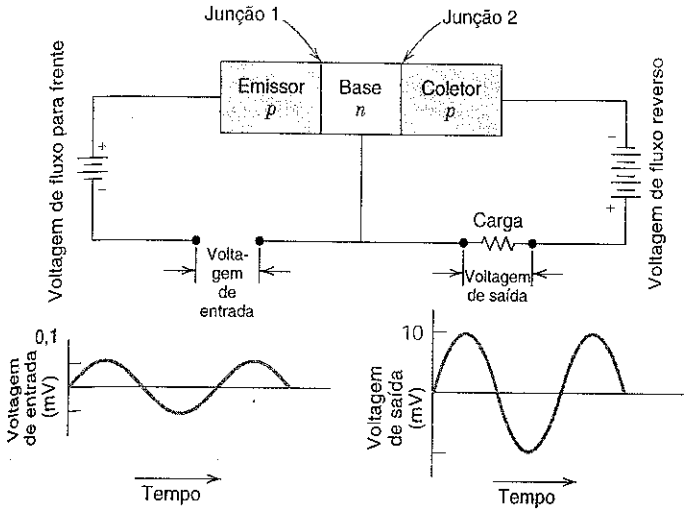


Fig. 19.22 Diagrama esquemático de um transistor de junção do tipo *p-n-p* e do seu circuito associado, incluindo as características da voltagem de entrada e da voltagem de saída em função do tempo, mostrando a amplificação da voltagem. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

sora do tipo *p* e uma região *coletora* do tipo *p*. O circuito que inclui a junção emissor-base (junção 1) possui fluxo para frente, enquanto uma voltagem de fluxo reverso é aplicada através da junção base-coletor (junção 2).

A Fig. 19.23 ilustra a mecânica da operação em termos do movimento dos portadores de cargas. Uma vez que o emissor é do tipo *p* e a junção 1 apresenta fluxo para frente, um grande número de buracos entra na região de base. Esses buracos injetados são portadores minoritários na base do tipo *n*, e alguns irão se combinar com os elétrons majoritários. Contudo, se a base for extremamente estreita e os materiais semicondutores tiverem sido bem preparados, a maioria desses buracos será varrida através da base sem recombinação, em seguida através da junção 2 e para o coletor do tipo *p*. Os buracos se tornam agora uma parte do circuito emissor-coletor. Um pequeno aumento na voltagem de entrada dentro do circuito emissor-base produz um grande aumento na corrente através da junção 2. Esse grande aumento na corrente do coletor também é refletido por um grande aumento na voltagem através do resistor de carga, que também está mostrado no circuito (Fig. 19.22). Dessa forma, um sinal de voltagem que passa através de um transistor de junção experimenta uma amplificação; esse efeito também está ilustrado na Fig. 19.22 através dos dois gráficos voltagem-tempo.

Um raciocínio semelhante pode ser aplicado para a operação de um transistor do tipo *n-p-n*, exceto pelo fato de que elétrons em vez de buracos são injetados através da base e para o coletor.

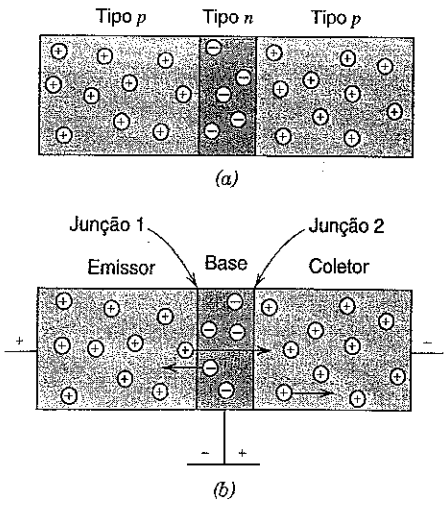


Fig. 19.23 Para um transistor de junção (tipo *p-n-p*), as distribuições e as direções dos movimentos dos elétrons e dos buracos (*a*) quando nenhum potencial é aplicado e (*b*) com o fluxo apropriado para a amplificação da voltagem.

O MOSFET

Uma variedade de MOSFET consiste em duas pequenas ilhas de semicondutor do tipo *p* que são criadas dentro de um substrato de silício do tipo *n*, como está mostrado em seção transversal na Fig. 19.24; as ilhas estão unidas por um estreito canal do tipo *p*. São feitas conexões metálicas apropriadas (fonte e dreno) para essas ilhas; uma camada isolante de dióxido de silício é formada pela oxidação da superfície do silício. Um conector final (canal de alimentação) é então ajustado sobre a superfície dessa camada isolante.

A operação de um MOSFET difere daquela do transistor de junção no sentido em que um único tipo de portador de cargas (ou elétrons, ou buracos) está ativo. A condutividade do canal é variada pela presença de um campo elétrico que é imposto sobre o canal de alimentação. Por exemplo, a imposição de um campo positivo sobre o canal de alimentação irá direcionar os portadores de cargas (nesse caso, buracos) para fora do canal, reduzindo assim a condutividade elétrica. Dessa forma, uma pequena alteração do campo no canal de alimentação irá produzir uma variação relativamente grande na corrente entre a fonte e o dreno. Em alguns aspectos, então, a operação de um MOSFET é muito semelhante àquela que foi descrita para o transistor de junção. A diferença principal é o fato de que a corrente do canal de alimentação é excessivamente pequena em comparação com a corrente da base de um transistor de junção. Os MOSFET são, portanto, utilizados onde as fontes de sinal a serem amplificadas não podem suportar uma corrente apreciável.

Semicondutores nos Computadores

Além da sua habilidade em amplificar um sinal elétrico que é imposto, os transistores e diodos também podem atuar como dispositivos interruptores, uma característica que é utilizada para operações aritméticas e lógicas e também para o armazenamento de informações em computadores. Os números e as funções nos computadores são expressos em termos de um código biná-

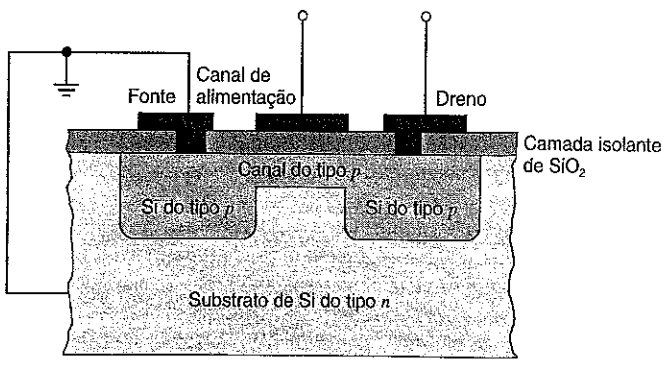


Fig. 19.24 Vista esquemática da seção transversal de um transistor MOSFET.

rio (isto é, números escritos na base 2). Dentro dessa estrutura, os números são representados por uma série de dois estados (algumas vezes designados por 0 e 1). Agora, transistores e diodos dentro de um circuito digital operam como interruptores que também possuem dois estados; ligado e desligado, ou condutor e não-condutor; "desligado" corresponde a um estado do número binário, enquanto "ligado" corresponde ao outro estado. Dessa forma, um único número pode ser representado por um conjunto de elementos de circuito que contêm transistores comutados da maneira apropriada.

CIRCUITOS MICROELETRÔNICOS

Durante os últimos anos, o advento dos circuitos microeletrônicos, onde milhares de componentes e circuitos eletrônicos estão incorporados em um espaço muito pequeno, revolucionou o campo da eletrônica. Essa revolução foi precipitada, em parte, pela tecnologia aerospacial, que necessitava de computadores e dispositivos eletrônicos que fossem pequenos e que tivessem uma pequena demanda de energia. Como resultado do refinamento das técnicas de processamento e de fabricação, ocorreu uma surpreendente depreciação nos custos dos circuitos integrados. Conseqüentemente, no momento da redação deste livro, os computadores pessoais são ferramentas acessíveis para um grande segmento da população. Ainda, o uso dos **circuitos integrados** se tornou presente em muitos outros aspectos das nossas vidas, por exemplo em calculadoras, nas comunicações, nos relógios, na produção e no controle industrial, e em todas as fases da indústria de equipamentos eletrônicos.

Circuitos microeletrônicos de baixo custo são produzidos em massa pelo uso de algumas técnicas de fabricação muito engenhosas. O processo começa com a produção de monocristais cilíndricos relativamente grandes de silício de alta pureza, a partir dos quais são cortadas pastilhas (*wafers*) circulares muito finas. Muitos circuitos microeletrônicos ou integrados, algumas vezes chamados de "*chips*" são preparados em uma única pastilha; uma fotografia de uma dessas pastilhas contendo numerosos *chips* está mostrada na Fig. 23.20. Um *chip* tem forma retangular, tipicamente da ordem de 6 mm (1/4 pol.) de lado, e contém milhares de elementos de circuitos: diodos, transistores, resistores e capacitores. Um desses *chips* microprocessadores está mostrado em sua totalidade na Fig. 23.22*b*; também estão mostrados

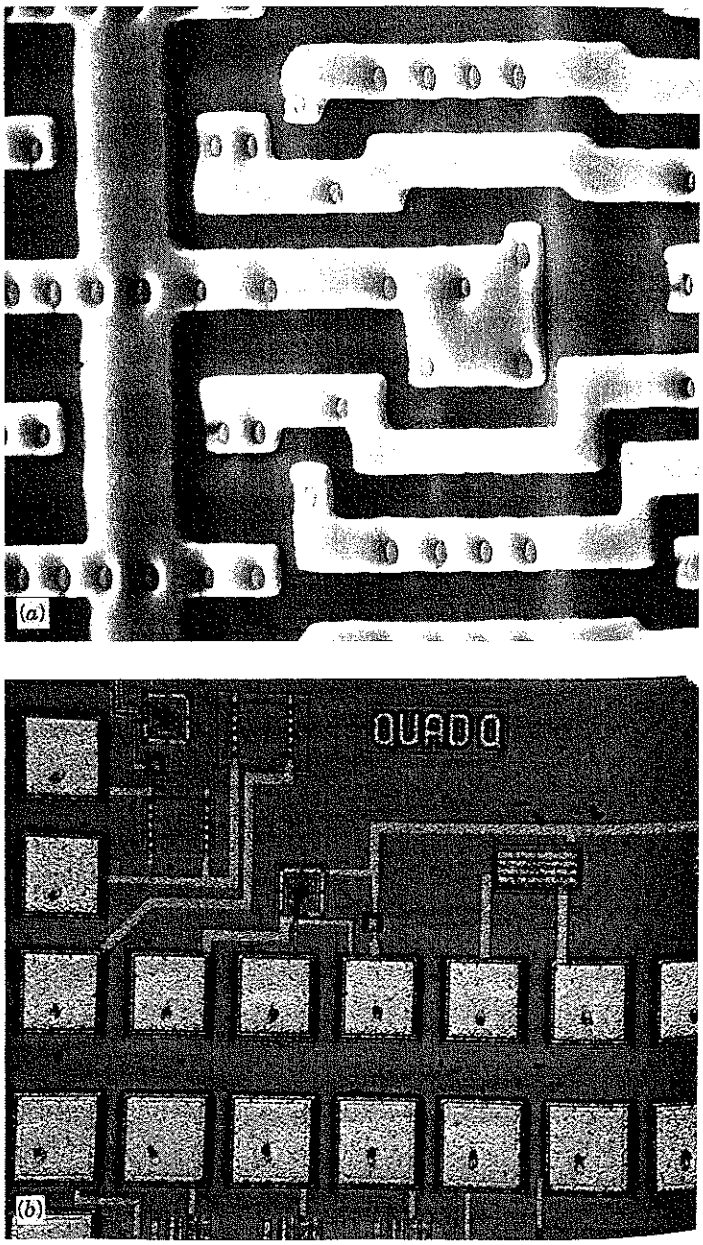


Fig. 19.25 (*a*) Micrografia eletrônica de varredura mostrando uma pequena região de um *chip* microprocessador (um dispositivo de endereçamento selecionado de 0,5 MB). As regiões estreitas, em branco, consistem em uma camada superior em alumínio que serve como fiação para esse dispositivo. As regiões em cinza são compostas por silício dopado por camada de difusão, as quais foram revestidas com um dielétrico entre camadas. Ampliação de aproximadamente 2000×. (*b*) Uma fotomicrografia ótica mostrando uma parte de um circuito usado para testar chips microprocessadores. As regiões estreitas, mais claras, são conectores feitos em alumínio, enquanto as áreas quadradas, em branco, consistem em blocos de testes (dispositivos semicondutores); circuitos de testes (também compostos por dispositivos semicondutores) aparecem no canto superior esquerdo da fotografia. Ampliação de aproximadamente 50×. (Ambas as fotografias são cortesia de Nick Gonzales da National Semiconductor Corporation, West Jordan, Utah.)

os numerosos terminais elétricos que são usados para conectar esse *chip* à sua armação de contato, a qual, por sua vez, está ligada a uma placa de circuito impresso. Fotografias ampliadas de *chips* microprocessadores em diferentes níveis de ampliação estão apresentadas nas Figs. 19.25*a* e 19.25*b*; essas micrografias revelam a complexidade dos circuitos integrados. Nesse momento, *chips* com 175.000.000 de componentes estão sendo produzidos, e atualmente a capacidade de memória desses *chips* está dobrando a aproximadamente cada 12 meses.

Os circuitos microeletrônicos consistem em muitas camadas que se encontram dentro ou que estão empilhadas sobre a pastilha de silício, de acordo com um padrão precisamente detalhado. Empregando-se técnicas fotolitográficas, para cada camada são marcados elementos muito pequenos, de acordo com um padrão microscópico. Os elementos do circuito são construídos pela introdução seletiva de materiais específicos (por difusão ou pela implantação de íons) nas regiões não marcadas, de modo a criar áreas localizadas do tipo *n*, do tipo *p*, de alta resistividade ou condutoras. Esse procedimento é repetido camada por camada, até que todo o circuito integrado tenha sido fabricado, como está ilustrado no diagrama esquemático do MOSFET (Fig. 19.24). Os elementos de circuitos integrados estão mostrados na Fig. 19.25 e na figura na página inicial deste capítulo.

Tabela 19.3 Condutividades Elétricas Típicas à Temperatura Ambiente para 13 Materiais Não-metálicos

Material	*Condutividade Elétrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Grafita	3×10^{4}–2×10^{5}
Cerâmicas	
Concreto (seco)	10^{-9}
Vidro de cal de soda	10^{-10}–10^{-11}
Porcelana	10^{-10}–10^{-12}
Vidro borossilicato	$\sim 10^{-13}$
Óxido de alumínio	$<10^{-13}$
Sílica fundida	$<10^{-18}$
Polímeros	
Fenol-formaldeído	10^{-9}–10^{-10}
Polimetil metacrilato	$<10^{-12}$
Náilon 6,6	10^{-12}–10^{-13}
Poliestireno	$<10^{-14}$
Polietileno	10^{-15}–10^{-17}
Politetrafluoroetileno	$<10^{-17}$

CONDUÇÃO ELÉTRICA EM CERÂMICAS IÔNICAS E EM POLÍMEROS

A maioria dos polímeros e materiais cerâmicos iônicos é composta por materiais isolantes à temperatura ambiente e, portanto, possuem estruturas da banda de energia eletrônica que são semelhantes àquela que foi mostrada na Fig. 19.4*c*; uma banda de valência preenchida é separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento entre bandas relativamente grande, geralmente maior do que 2 eV. Dessa forma, em temperaturas normais, apenas uns poucos elétrons podem ser excitados através do espaçamento entre bandas pela energia térmica que está disponível, o que é responsável pelos valores muito pequenos de condutividade que são encontrados para esses materiais. A Tabela 19.3 fornece a condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários desses materiais. (As resistividades elétricas de um grande número de materiais cerâmicos e poliméricos são fornecidas na Tabela B.9, Apêndice B.) Obviamente, muitos materiais são utilizados com base na sua capacidade de prover isolamento e, sendo assim, é desejável uma resistividade elétrica elevada. Com o aumento da temperatura, os materiais isolantes experimentam um aumento na sua condutividade elétrica, que pode, no final, ser maior do que aquela apresentada pelos materiais semicondutores.

19.15 Condução nos Materiais Iônicos

Tanto os cátions como os ânions nos materiais iônicos possuem uma carga elétrica; como conseqüência, eles são capazes de migrar ou se difundir quando um campo elétrico está presente. Dessa forma, uma corrente elétrica irá resultar do movimento líquido desses íons carregados, e essa corrente estará presente em adição àquela que se deve a qualquer movimento dos elétrons. Obviamente, as migrações dos ânions e dos cátions serão em direções opostas. A condutividade total de um material iônico, σ_{total}, é, dessa forma, igual à soma das contribuições tanto eletrônica como iônica, conforme a seguir:

$$\sigma_{total} = \sigma_{eletrônico} + \sigma_{iônico} \tag{19.25}$$

Qualquer uma das contribuições pode ser predominante, dependendo do material, da sua pureza e, obviamente, da temperatura.

Uma mobilidade μ_i pode estar associada a cada espécie iônica, da seguinte maneira:

$$\mu_i = \frac{n_i e D_i}{kT} \tag{19.26}$$

onde n_i e D_i representam, respectivamente, a valência e o coeficiente de difusão de um íon particular; e, k e T representam os mesmos parâmetros que foram explicados anteriormente neste capítulo. Dessa forma, a contribuição iônica para a condutividade total aumenta em função do aumento da temperatura, como acontece com o componente eletrônico. Contudo, apesar das duas contribuições para a condutividade, a maioria dos materiais iônicos permanece isolante, mesmo a temperaturas elevadas.

19.16 Propriedades Elétricas dos Polímeros

A maioria dos materiais poliméricos é composta por maus condutores de eletricidade (Tabela 19.3), devido à falta de disponibilidade de grandes números de elétrons livres para participar do processo de condução. O mecanismo da condução elétrica nesses materiais não é bem compreendido, mas acredita-se que a condução elétrica nos polímeros de alta pureza seja de natureza eletrônica.

POLÍMEROS CONDUTORES

A partir dos últimos anos, têm sido sintetizados materiais poliméricos que possuem condutividades elétricas compatíveis com aquelas apresentadas pelos condutores metálicos; eles são chamados, apropriadamente, de *polímeros condutores*. Condutividades tão elevadas quanto $1,5 \times 10^7\ (\Omega\text{-m})^{-1}$ têm sido obtidas para esses materiais; em termos volumétricos, esse valor corresponde a um quarto da condutividade do cobre, ou duas vezes a sua condutividade em termos de peso.

Esse fenômeno é observado em aproximadamente uma dúzia de polímeros, incluindo o poliacetileno, o poliparafenileno, o polipirrole e a polianilina, que foram dopados com as impurezas apropriadas. Como no caso dos semicondutores, esses polímeros podem ser feitos do tipo *n* (isto é, dominância dos elétrons livres) ou do tipo *p* (isto é, dominância dos buracos), dependendo do dopante. Contudo, ao contrário do que acontece com os materiais semicondutores, os átomos ou moléculas dopantes não substituem ou repõem qualquer um dos átomos dos polímeros.

Os polímeros de alta pureza possuem estruturas de bandas eletrônicas que são características dos isolantes elétricos (Fig. 19.4*c*). O mecanismo segundo o qual grandes números de elétrons livres e buracos são gerados nesses polímeros condutores é complexo e não é bem compreendido. Em termos muito simples, parece que os átomos dopantes levam à formação de novas bandas de energia que se superpõem às bandas de valência e de condução do polímero intrínseco, dando origem a uma banda parcialmente preenchida e à produção de uma alta concentração de elétrons livres e buracos à temperatura ambiente. A orientação das cadeias dos polímeros, seja ela mecânica (Seção 16.3) ou magnética, durante a síntese resulta em um material altamente anisotrópico que possui uma condutividade máxima ao longo da direção da orientação.

Esses polímeros condutores têm o potencial para serem utilizados em uma gama de aplicações, uma vez que eles possuem baixas densidades, são altamente flexíveis e fáceis de serem produzidos. Atualmente estão sendo fabricadas baterias recarregáveis que empregam eletrodos poliméricos; em muitos aspectos esses materiais são superiores às baterias metálicas as quais eles substituem. Outras possíveis aplicações incluem as fiações em aeronaves e componentes aeroespaciais, revestimentos antiestática para vestimentas, materiais de peneiramento eletromagnético e dispositivos eletrônicos (por exemplo, transistores e diodos).

COMPORTAMENTO DIELÉTRICO

Um material **dielétrico** é um material que é isolante elétrico (não-metálico) e exibe ou pode ser feito para exibir uma estrutura de dipolo elétrico; isto é, existe uma separação das entidades eletricamente carregadas positivas e negativas em um nível molecular ou atômico. Esse conceito de um dipolo elétrico foi introduzido na Seção 2.7. Como resultado de interações dipolo com os campos elétricos, os materiais dielétricos são utilizados em capacitores.

19.17 Capacitância

Quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor, uma placa se torna positivamente carregada e a outra negativamente carregada, com o campo elétrico correspondente direcionado da carga positiva para a carga negativa. A **capacitância**, C, está relacionada à quantidade de cargas armazenada em cada uma das placas, Q, através da relação[2]

$$C = \frac{Q}{V} \tag{19.27}$$

onde V representa a voltagem que é aplicada através do capacitor. As unidades para a capacitância são o Coulomb por volt, ou farad (F).

Agora, considere um capacitor de placas paralelas com vácuo na região entre as placas (Fig. 19.26*a*). A capacitância pode ser calculada a partir da relação

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \tag{19.28}$$

onde A representa a área das placas e l é a distância entre elas. O parâmetro ϵ_0, conhecido por **permissividade** do vácuo, é uma constante universal que tem o valor de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Se um material dielétrico for inserido na região que está localizada entre as placas (Fig. 19.26*b*), então

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \tag{19.29}$$

onde ϵ representa a permissividade desse meio dielétrico, que será maior em magnitude do que ϵ_0. A permissividade relativa, ϵ_r, chamada com freqüência de **constante dielétrica**, é igual à razão

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{19.30}$$

que é maior do que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas. A constante dielétrica é uma das propriedades dos materiais de maior consideração no projeto de capacitores. Os valores de ϵ_r para uma variedade de materiais dielétricos estão apresentados na Tabela 19.4.

19.18 Vetores de Campo e Polarização

Talvez a melhor abordagem para se explicar o fenômeno da capacitância seja com o auxílio de vetores de campo. Para começar, para cada dipolo elétrico existe uma separação entre uma carga positiva e uma carga negativa, como está demonstrado na Fig. 19.27. Um momento dipolo elétrico, p, está associado com cada dipolo da seguinte maneira:

$$p = qd \tag{19.31}$$

onde q representa a magnitude de cada carga dipolo e d é a distância de separação entre elas. Na realidade, um momento dipolo é um vetor que está direcionado da carga negativa para a car-

[2] Por convenção, o "C" maiúsculo é usado para representar tanto a capacitância como a unidade de carga, o Coulomb. Para minimizar a confusão nessa discussão, a designação para a capacitância será feita em itálico, como *C*.

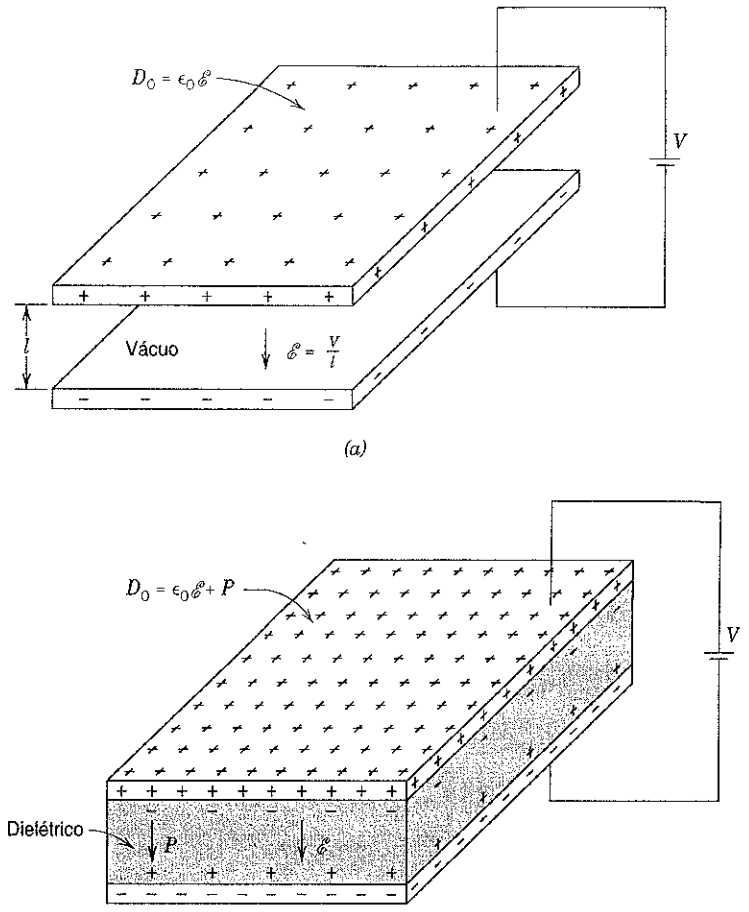


Fig. 19.26 Um capacitor de placas paralelas (*a*) quando um vácuo está presente e (*b*) quando um material dielétrico está presente. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Tabela 19.4 Constantes e Resistências Dielétricas para Alguns Materiais Dielétricos

Material	*Constante Dielétrica*		*Resistência Dielétrica*
	60 Hz	*1 MHz*	*(V/mil)*[a]
		Cerâmicas	
Cerâmicas à base de titanato	—	15–10.000	50–300
Mica	—	5,4–8,7	1000–2000
Esteatita (MgO-SiO_2)	—	5,5–7,5	200–350
Vidro de cal de soda	6,9	6,9	250
Porcelana	6,0	6,0	40–400
Sílica fundida	4,0	3,8	250
		Polímeros	
Fenol-formaldeído	5,3	4,8	300–400
Náilon 6,6	4,0	3,6	400
Poliestireno	2,6	2,6	500–700
Polietileno	2,3	2,3	450–500
Politetrafluoroetileno	2,1	2,1	400–500

[a]Um mil = 0,001 pol. Esses valores para a resistência dielétrica são valores médios, onde a magnitude é dependente da espessura e da geometria da amostra, além da taxa de aplicação e da duração da aplicação do campo elétrico.

ga positiva, como está indicado na Fig. 19.27. Na presença de um campo elétrico, $\mathscr{E}$, que também é uma grandeza vetorial, uma força (ou torque) irá atuar sobre um dipolo elétrico para orientá-lo em relação ao campo aplicado; esse fenômeno está ilustrado na Fig. 19.28. O processo de alinhamento do dipolo é chamado de **polarização**.

Novamente, retornando ao capacitor, a densidade de cargas da superfície, D, ou a quantidade de cargas por unidade de área

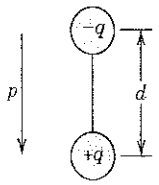


Fig. 19.27 Representação esquemática de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas (de magnitude q) que estão separadas por uma distância d; o vetor polarização associado, p, também está mostrado.

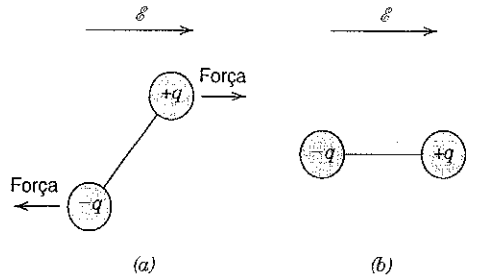


Fig. 19.28 (*a*) Forças impostas (torque) que estão atuando sobre um dipolo devido a um campo elétrico. (*b*) Alinhamento final do dipolo com o campo elétrico.

da placa do capacitor (C/m^2), é proporcional ao campo elétrico. Quando vácuo está presente, então

$$D_0 = \epsilon_0 \mathscr{E} \tag{19.32}$$

onde a constante de proporcionalidade é ϵ_0. Além disso, existe uma expressão análoga para o caso com um dielétrico, isto é,

$$D = \epsilon \mathscr{E} \tag{19.33}$$

Algumas vezes, D também é chamado de **deslocamento dielétrico**.

O aumento na capacitância, ou constante dielétrica, pode ser explicado empregando-se um modelo simplificado de polarização dentro de um material dielétrico. Considere o capacitor mostrado na Fig. 19.29*a*, o caso em que existe o vácuo, onde uma carga de $+Q_0$ é armazenada na placa superior e uma carga de $-Q_0$ é armazenada na placa inferior. Quando um dielétrico é introduzido e um campo elétrico é aplicado, todo o sólido no interior das placas fica polarizado (Fig. 19.29*c*). Como resultado dessa polarização, existe um acúmulo líquido de cargas negativas com magnitude de $-Q'$ na superfície do dielétrico próxima à placa carregada positivamente, e, de uma maneira semelhante, existe um excesso de cargas positivas com magnitude de $+Q'$ na superfície adjacente à placa negativa. Para a região do dielétrico distante dessas superfícies, os efeitos da polarização não são importantes. Dessa forma, se cada placa e a sua superfície dielétrica adjacente forem consideradas como uma única entidade, a carga induzida do dielétrico ($+Q'$ ou $-Q'$) pode ser imaginada como se estivesse anulando parte da carga que existia originalmente na placa para um vácuo ($+Q_0$ ou $-Q_0$). A voltagem imposta através das placas é mantida no valor para o vácuo pelo aumento da carga na placa negativa (ou inferior) por uma quantidade de $-Q'$, e na placa superior por uma quantidade de $+Q'$. Os elétrons são forçados a escoarem da placa positiva para a placa negativa mediante a fonte de tensão externa, de modo tal que a voltagem apropriada é restabelecida. Assim, a carga em cada placa é agora de $Q_0 + Q'$, tendo sido aumentada por uma quantidade de Q'.

Na presença de um dielétrico, a densidade de cargas na superfície das placas de um capacitor também pode ser representada pela expressão

$$D = \epsilon_0 \mathscr{E} + P \tag{19.34}$$

onde P representa a *polarização*, ou o aumento na densidade de cargas acima daquela para o vácuo, devido à presença do dielétrico; ou, a partir da Fig. 19.29*c*, $P = Q'/A$, onde A representa a área de cada placa. As unidades de P são as mesmas unidades de D (C/m^2).

A polarização, P, também pode ser entendida como sendo o momento dipolo total por unidade de volume do material

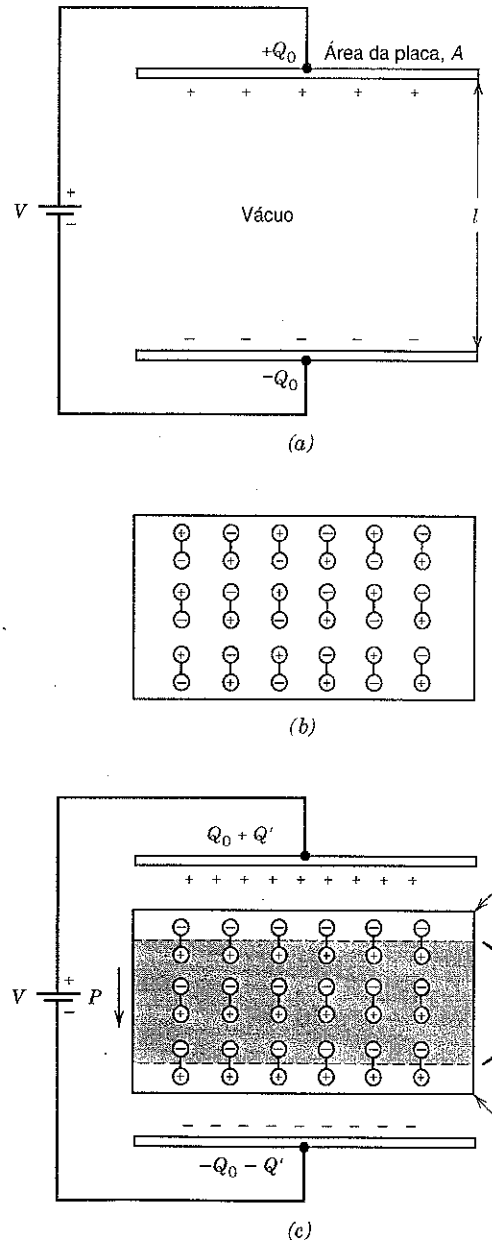


Fig. 19.29 Representações esquemáticas (a) da carga armazenada nas placas de um capacitor para uma situação de vácuo, (*b*) do arranjo dipolo em um dielétrico não polarizado, e (*c*) da maior capacidade de armazenamento de cargas que resulta da polarização de um material dielétrico. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1976.)

Tabela 19.5 Unidades Primária e Derivada para Vários Parâmetros Elétricos e Vetores Campo

Grandeza	*Símbolo*	*Unidades SI*	
		Derivada	*Primária*
Potencial elétrico	V	volt	kg-m^2/s^2-C
Corrente elétrica	I	ampère	C/s
Resistência do campo elétrico	$\mathscr{E}$	volt/metro	kg-m/s^2-C
Resistência	R	ohm	kg-m^2/s-C^2
Resistividade	ρ	ohm-metro	kg-m^3/s-C^2
Condutividade	σ	(ohm-metro)$^{-1}$	s^{2}C^2/kg-m^3
Carga elétrica	Q	coulomb	C
Capacitância	C	farad	s^2-C^2/kg-m^2
Permissividade	ϵ	farad/metro	s^{2}C^2/kg-m^3
Constante dielétrica	ϵ_r	razão	razão
Deslocamento dielétrico	D	farad-volt/m^2	C/m^2
Polarização elétrica	P	farad-volt/m^2	C/m^2

dielétrico, ou como um campo elétrico de polarização dentro do dielétrico que resulta do alinhamento mútuo de muitos dipolos atômicos e moleculares com o campo elétrico que é aplicado externamente, $\mathscr{E}$. Para muitos materiais dielétricos, P é proporcional a $\mathscr{E}$ através da relação

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathscr{E} \tag{19.35}$$

em cujo caso ϵ_r é independente da magnitude do campo elétrico.

A Tabela 19.5 lista os vários parâmetros dielétricos, juntamente com as suas unidades.

PROBLEMA-EXEMPLO 19.5

Considere um capacitor de placas paralelas que possui uma área de $6{,}45 \times 10^{-4}$ m^2 (1 pol^2) e que apresenta uma separação entre placas de 2×10^{-3} m (0,08 pol), através da qual um potencial de 10 V é aplicado. Se um material que possui uma constante dielétrica de 6,0 for posicionado dentro da região entre as placas, calcule

(a) A capacitância.
(b) A magnitude da carga armazenada em cada placa.
(c) O deslocamento dielétrico, D.
(d) A polarização.

SOLUÇÃO

(a) A capacitância é calculada utilizando-se a Eq. 19.29; contudo, a permissividade do meio dielétrico, ϵ, deve ser determinada em primeiro lugar, através da Eq. 19.30, da seguinte forma:

$$\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0 = (6{,}0)(8{,}85 \times 10^{-12}\ \text{F/m})$$
$$= 5{,}31 \times 10^{-11}\ \text{F/m}$$

Dessa forma, a capacitância é de

$$C = \epsilon\frac{A}{l} = (5{,}31 \times 10^{-11}\ \text{F/m})\left(\frac{6{,}45 \times 10^{-4}\ \text{m}^2}{2 \times 10^{-3}\ \text{m}}\right)$$
$$= 1{,}71 \times 10^{-11}\ \text{F}$$

(b) Uma vez que a capacitância tiver sido determinada, a carga armazenada pode ser calculada empregando-se a Eq. 19.27, de acordo com

$$Q = CV = (1{,}71 \times 10^{-11}\ \text{F})(10\ \text{V}) = 1{,}71 \times 10^{-10}\ \text{C}$$

(c) O deslocamento dielétrico é calculado a partir da Eq. 19.33, o que fornece

$$D = \epsilon\mathscr{E} = \epsilon\frac{V}{l} = \frac{(5{,}31 \times 10^{-11}\ \text{F/m})(10\ \text{V})}{2 \times 10^{-3}\ \text{m}}$$
$$= 2{,}66 \times 10^{-7}\ \text{C/m}^2$$

(d) Utilizando a Eq. 19.34, a polarização pode ser determinada da seguinte maneira:

$$P = D - \epsilon_0 \mathscr{E} = D - \epsilon_0 \frac{V}{l}$$

$$= 2{,}66 \times 10^{-7}\ \text{C/m}^2 - \frac{(8{,}85 \times 10^{-12}\ \text{F/m})(10\ \text{V})}{2 \times 10^{-3}\ \text{m}}$$

$$= 2{,}22 \times 10^{-7}\ \text{C/m}^2$$

19.19 Tipos de Polarização

Novamente, a polarização é o alinhamento de momentos dipolo atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos, com um campo elétrico que é aplicado externamente. Existem três tipos ou fontes de polarização: eletrônica, iônica e de orientação. Os materiais dielétricos exibem normalmente pelo menos um desses tipos de polarização, dependendo do material e também da maneira de aplicação do campo externo.

POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA

A **polarização eletrônica** pode ser induzida em maior ou menor grau em todos os átomos. Ela ocorre quando um campo elétrico desloca o centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo (Fig. 19.30*a*). Esse tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos e, obviamente, existe somente enquanto um campo elétrico está presente.

POLARIZAÇÃO IÔNICA

A **polarização iônica** ocorre somente nos materiais iônicos. Um campo aplicado atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions na direção oposta, o que dá origem a um momento dipolo líquido. Esse fenômeno está ilustrado na Fig. 19.30*b*. A magnitude do momento dipolo para cada par iônico, p_i, é igual ao produto do deslocamento relativo, d_i, pela carga de cada íon, ou seja,

$$p_i = qd_i \tag{19.36}$$

POLARIZAÇÃO DE ORIENTAÇÃO

O terceiro tipo, a **polarização de orientação**, é encontrado somente em substâncias que possuem momentos dipolo permanentes. A polarização resulta de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado, como está representado na Fig. 19.30*c*. Essa tendência ao alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos, de modo tal que a polarização diminui com o aumento da temperatura.

A polarização total P de uma substância é igual à soma das polarizações eletrônica, iônica e de orientação (P_e, P_i e P_o, respectivamente), ou

$$P = P_e + P_i + P_o \tag{19.37}$$

É possível que uma ou mais dessas contribuições à polarização total esteja ausente ou seja de magnitude desprezível em relação às demais. Por exemplo, a polarização iônica não irá existir em materiais que são ligados covalentemente, onde não existem íons presentes.

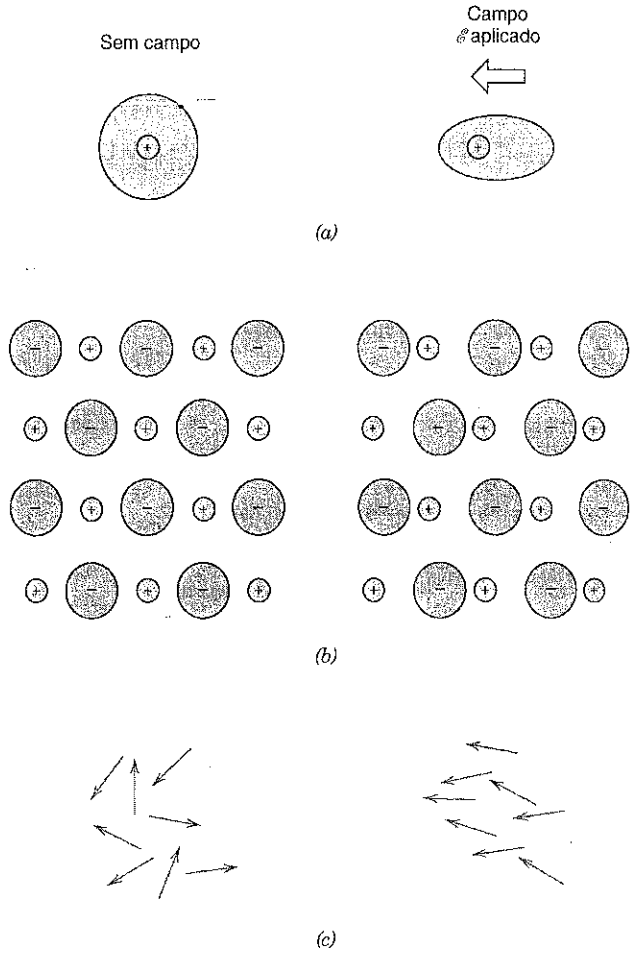


Fig. 19.30 (*a*) Polarização eletrônica que resulta da distorção de uma nuvem eletrônica atômica por um campo elétrico. (*b*) Polarização iônica que resulta do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (*c*) Resposta de dipolos elétricos permanentes (setas) à aplicação de um campo elétrico, produzindo polarização de orientação. (De O. H. Wyatt e D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.)

19.20 Dependência da Constante Dielétrica em Relação à Freqüência

Em muitas situações práticas, a corrente é alternada (CA); isto é, a voltagem ou o campo elétrico aplicado muda de direção ao longo do tempo, como está indicado na Fig. 19.21*a*. Agora, considere um material dielétrico que esteja sujeito a polarização por um campo elétrico CA. Com cada inversão de direção, os dipolos tentam se reorientar com o campo, como está ilustrado na Fig. 19.31, em um processo que exige um tempo finito. Para cada tipo de polarização, um tempo mínimo de reorientação é necessário,

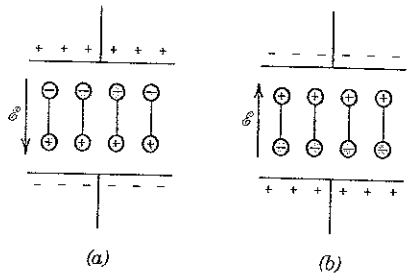


Fig. 19.31 Orientações dipolo para (*a*) uma polaridade de um campo elétrico alternado e (*b*) para a polaridade inversa. (De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptado sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

o qual depende da facilidade com que os dipolos específicos são capazes de se realinhar. Uma **freqüência de relaxação é** tomada como sendo o inverso desse tempo mínimo de reorientação.

Um dipolo não pode manter a alteração da direção de orientação quando a freqüência do campo elétrico aplicado excede a sua freqüência de relaxação e, portanto, não irá contribuir para a constante dielétrica. A dependência de ϵ_r em relação à freqüência do campo está representada esquematicamente na Fig. 19.32 para um meio dielétrico que exibe todos os três tipos de polarização; observe que o eixo da freqüência possui escala logarítmica. Como está indicado na Fig. 19.32, quando um mecanismo de polarização pára de funcionar, existe uma queda brusca na constante dielétrica; de outra forma, o valor de ϵ_r é virtualmente independente da freqüência. A Tabela 19.4 forneceu valores para a constante dielétrica a freqüências de 60 Hz e 1 MHz; esses dados dão uma indicação dessa dependência em relação à freqüência na extremidade inferior do espectro de freqüências.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado é chamada de *perda dielétrica*. Essa perda pode ser importante a freqüências de campo elétrico na vizinhança da freqüência de relaxação para cada um dos tipos de dipolo em operação para um material específico. É desejada uma baixa perda dielétrica na freqüência de utilização.

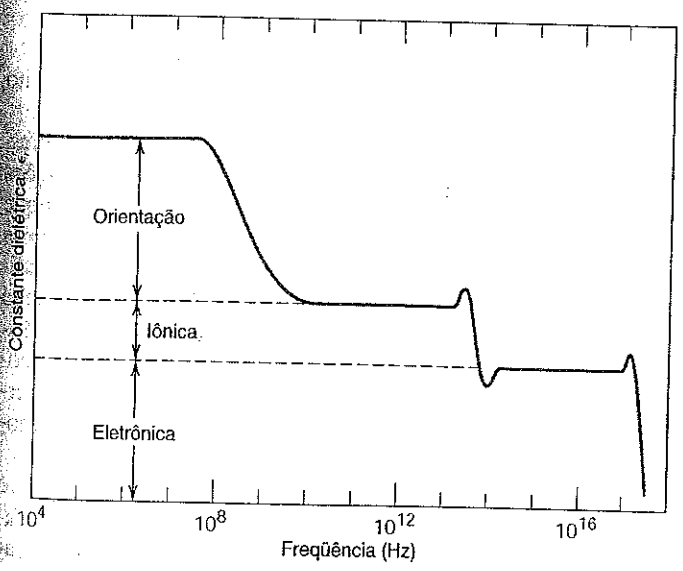


Fig. 19.32 Variação da constante dielétrica em função da freqüência de um campo elétrico alternado. As contribuições das polarizações eletrônica, iônica e de orientação para a constante dielétrica estão indicadas.

19.21 Resistência Dielétrica

Quando são aplicados campos elétricos muito altos através de materiais dielétricos, grandes números de elétrons podem repentinamente ser excitados para energias dentro da banda de condução. Como resultado, a corrente através do dielétrico devida ao movimento desses elétrons aumenta drasticamente; algumas vezes, uma fusão, queima ou vaporização localizada produz uma degradação irreversível, e talvez até mesmo a falha do material. Esse fenômeno é conhecido por ruptura do dielétrico. A **resistência do dielétrico**, algumas vezes chamada de resistência de ruptura, representa a magnitude de um campo elétrico que é necessário para produzir uma ruptura. A Tabela 19.4 apresentou as resistências dielétricas para vários materiais.

19.22 Materiais Dielétricos

Uma variedade de materiais cerâmicos e de polímeros é utilizada como isolantes e/ou em capacitores. Muitos dos materiais cerâmicos, incluindo o vidro, a porcelana, a esteatita e a mica, possuem constantes dielétricas dentro da faixa de 6 a 10 (Tabela 19.4). Esses materiais também exibem um elevado grau de estabilidade dimensional e de resistência mecânica. Dentre suas aplicações típicas incluem-se o isolamento elétrico e de linhas de energia, bases de interruptores e bocais de lâmpadas. A titânia (TiO_2) e as cerâmicas à base de titanato, tais como o titanato de bário ($BaTiO_3$), podem ser fabricadas com constantes dielétricas extremamente elevadas, o que as torna especialmente úteis para algumas aplicações em capacitores.

A magnitude da constante dielétrica para a maioria dos polímeros é menor do que aquela para as cerâmicas, uma vez que essas últimas podem exibir maiores momentos dipolo; os valores de ϵ_r para os polímeros estão geralmente entre 2 e 5. Esses materiais são comumente utilizados para o isolamento de fios, cabos, motores, geradores e assim por diante, e, além disso, para alguns capacitores.

Outras Características Elétricas dos Materiais

Duas outras características elétricas novas e relativamente importantes encontradas em alguns materiais merecem uma breve menção, quais sejam, a ferroeletricidade e a piezoeletricidade.

19.23 Ferroeletricidade

O grupo de materiais dielétricos conhecido por **ferroelétricos** exibe polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico. Eles são os análogos dielétricos dos materiais ferromagnéticos, os quais podem exibir um comportamento magnético permanente. Devem existir dipolos elétricos permanentes nos materiais ferroelétricos, cuja origem é explicada para o titanato de bário, um dos materiais ferroelétricos mais comuns. A polarização espontânea é uma conseqüência do posicionamento dos íons Ba^{2+}, Ti^{4+} e O^{2-} dentro da célula unitária, como está representado na Fig. 19.33. Os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária, que possui uma simetria tetragonal (um cubo que foi ligeiramente alongado em uma direção). O momento dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-}

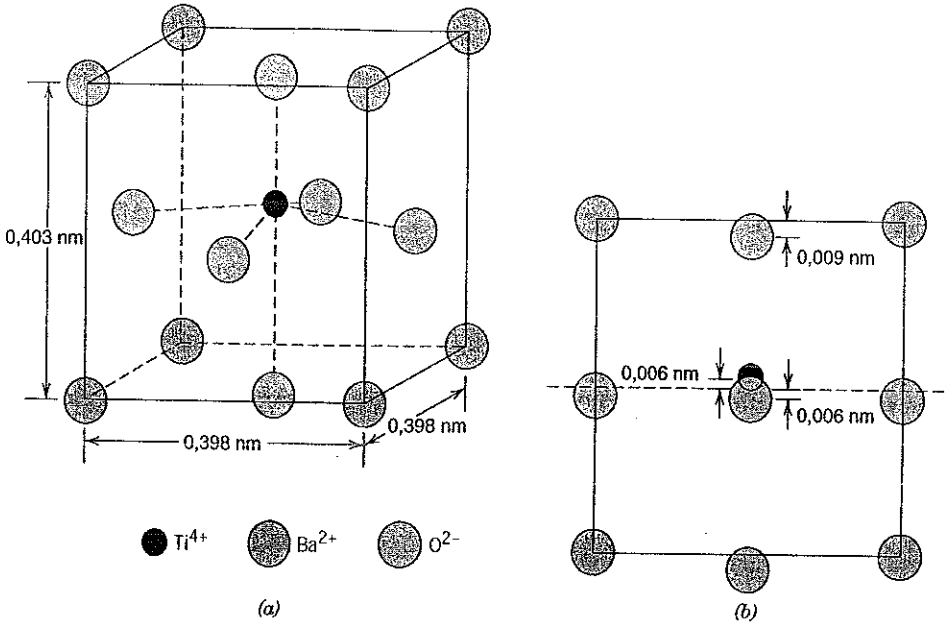


Fig. 19.33 Uma célula unitária de titanato de bário ($BaTiO_3$) (*a*) em uma projeção isométrica e (*b*) segundo a vista lateral de uma das faces, a qual mostra os deslocamentos do centro da face que são exibidos pelos íons Ti^{4+} e O^{2-}.

e Ti^{4+} das suas posições simétricas, como está mostrado na vista lateral da célula unitária. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon Ti^{4+} está deslocado para cima do centro da célula unitária. Dessa forma, um momento dipolo iônico permanente está associado com cada célula unitária. Contudo, quando o titanato de bário é aquecido acima da sua *temperatura de transformação ferroelétrica* (*temperatura Curie*) [120°C (250°F)], a célula unitária se torna cúbica, e todos os íons assumem posições simétricas dentro da célula unitária cúbica; o material possui agora uma estrutura cristalina da perovskita (Seção 13.2), e o comportamento ferroelétrico cessa de existir.

A polarização espontânea desse grupo de materiais ocorre como conseqüência de interações entre dipolos permanentes adjacentes onde eles se alinham mutuamente, todos na mesma direção. Por exemplo, com o titanato de bário, os deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} estão na mesma direção para todas as células unitárias dentro de uma dada região volumétrica da amostra. Outros materiais exibem ferroeletricidade; esses incluem o sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), o diidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4), o niobato de potássio ($KNbO_3$) e o zirconato-titanato de chumbo ($Pb[ZrO_3, TiO_3]$). Os materiais ferroelétricos possuem constantes dielétricas extremamente elevadas sob freqüências de campo relativamente baixas; por exemplo, à temperatura ambiente, o valor de ϵ_r para o titanato de bário pode ser tão elevado quanto 5000. Conseqüentemente, os capacitores feitos a partir desses materiais podem ser significativamente menores do que os capacitores feitos a partir de outros materiais dielétricos.

19.24 PIEZOELETRICIDADE

Uma propriedade não usual exibida por uns poucos materiais cerâmicos é a piezoeletricidade, ou, literalmente, a eletricidade pela pressão: a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de uma amostra pela aplicação de forças externas. A reversão do sinal de uma força externa (isto é, de tração para compressão) inverte a direção do campo. O efeito piezoelétrico está demonstrado na Fig. 19.34.

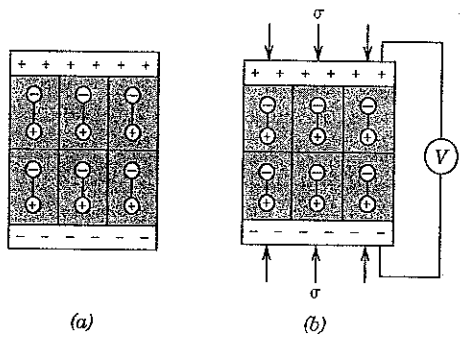


Fig. 19.34 (*a*) Dipolos no interior de um material piezoelétrico. (*b*) Quando o material é submetido a uma tensão de compressão, é gerada uma voltagem. (De *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition, por Lawrence H. Van Vlack; copyright © 1989 por Addison-Wesley Publishing Company. Reimpresso sob permissão.)

Os materiais **piezoelétricos** são utilizados em transdutores, dispositivos que convertem energia elétrica em deformações mecânicas, ou vice-versa. Dentre as aplicações familiares que empregam materiais piezoelétricos incluem-se as agulhas de fonógrafos, os microfones, os geradores ultra-sônicos, os medidores de deformação e os detectores por sonar. Em um cartucho fonográfico, à medida que a agulha cruza as ranhuras de um disco, uma variação de pressão é imposta sobre um material piezoelétrico que está localizado no cartucho, a qual é então transformada em um sinal elétrico e amplificada antes de ir para o alto-falante.

Os materiais piezoelétricos incluem os titanatos de bário e chumbo, o zirconato de chumbo ($PbZrO_3$), o diidrogeno fosfato de amônio ($NH_4H_2PO_4$) e o quartzo. Essa propriedade é característica dos materiais que possuem estruturas cristalinas complicadas com um baixo grau de simetria. O comportamento piezoelétrico de uma amostra policristalina pode ser melho-

rado pelo aquecimento acima da sua temperatura Curie e em seguida pelo resfriamento à temperatura ambiente em um campo elétrico forte.

RESUMO

A facilidade com que um material é capaz de transmitir uma corrente elétrica é expressa em termos da condutividade elétrica ou do seu inverso, a resistividade. Com base na sua condutividade, um material sólido pode ser classificado como um metal, um semicondutor ou um isolante.

Para a maioria dos materiais, uma corrente elétrica resulta do movimento de elétrons livres, os quais são acelerados em resposta a um campo elétrico aplicado. O número desses elétrons livres depende da estrutura da banda de energia eletrônica do material. Uma banda eletrônica é simplesmente uma série de estados eletrônicos que se encontram pouco espaçados em termos de energia, e uma dessas bandas pode existir para cada subcamada eletrônica encontrada no átomo isolado. Por "estrutura da banda de energia eletrônica" subentende-se a maneira segundo a qual as bandas mais externas são arranjadas em relação umas às outras e então preenchidas com elétrons. Existe um tipo distinto de estrutura de banda para os metais, para os semicondutores e para os materiais isolantes. Um elétron se torna livre ao ser excitado de um estado preenchido em uma banda para um estado vazio disponível acima da energia de Fermi. Energias relativamente pequenas são exigidas para excitações eletrônicas nos metais, dando origem a grandes números de elétrons livres. Energias maiores são exigidas para excitações eletrônicas em semicondutores e isolantes, o que é responsável pelas suas menores concentrações de elétrons livres, bem como menores valores de condutividade.

Os elétrons livres que recebem a ação de um campo elétrico são espalhados pelas imperfeições no retículo cristalino. A magnitude da mobilidade eletrônica é um indicativo da freqüência desses eventos de espalhamento. Em muitos materiais, a condutividade elétrica é proporcional ao produto da concentração eletrônica pela mobilidade.

Para materiais metálicos, a resistividade elétrica aumenta com a temperatura, o teor de impurezas e a deformação plástica. A contribuição de cada um desses fatores para a resistividade total é aditiva.

Os semicondutores podem ser elementos (Si e Ge) ou compostos ligados covalentemente. Com esses materiais, além dos elétrons livres, os buracos (elétrons ausentes na banda de valência) também podem participar no processo de condução. Com base no comportamento elétrico, os semicondutores são classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Para o comportamento intrínseco, as propriedades elétricas são inerentes ao material puro, e as concentrações de elétrons e buracos são iguais; o comportamento elétrico é ditado pelas impurezas nos semicondutores extrínsecos. Os semicondutores extrínsecos podem ser do tipo *n* ou do tipo *p*, dependendo se elétrons ou buracos, respectivamente, são os portadores de cargas predominantes. As impurezas doadoras introduzem um excesso de elétrons; as impurezas receptoras, um excesso de buracos.

A condutividade elétrica de materiais semicondutores é particularmente sensível ao tipo e ao teor de impurezas, bem como à temperatura. A adição de até mesmo diminutas concentrações de algumas impurezas melhora drasticamente a condutividade. Além do mais, com o aumento da temperatura a condutividade intrínseca experimenta um aumento exponencial. A condutividade extrínseca também pode aumentar com a temperatura.

Uma variedade de dispositivos semicondutores emprega a característica elétrica única exibida por esses materiais de executar funções eletrônicas específicas. Entre esses dispositivos incluem-se a junção retificadora *p-n* e os transistores de junção e MOSFET. Os transistores são usados para a amplificação de sinais elétricos, bem como para dispositivos comutadores em circuitos de computadores.

Os materiais dielétricos são isolantes elétricos, porém são suscetíveis à polarização na presença de um campo elétrico. Esse fenômeno de polarização é responsável pela habilidade dos materiais dielétricos para aumentar a capacidade de armazenamento de cargas dos capacitores, cuja eficiência é expressa em termos de uma constante dielétrica. A polarização resulta da indução ou orientação pelo campo elétrico de dipolos atômicos ou moleculares; diz-se que um dipolo existe quando há uma separação espacial líquida entre as entidades carregadas positivamente e as entidades carregadas negativamente. Possíveis tipos de polarização incluem a eletrônica, iônica e de orientação; nem todos os tipos de polarização precisam estar presentes em um dielétrico particular. Para campos elétricos alternados, se um tipo específico de polarização contribui ou não para a polarização total e para a constante dielétrica depende da freqüência; cada mecanismo de polarização pára de funcionar quando a freqüência do campo elétrico aplicado excede a sua freqüência de relaxação.

Este capítulo foi concluído com discussões sucintas a respeito de dois outros fenômenos elétricos. Os materiais ferroelétricos são aqueles que podem exibir polarização espontaneamente, ou seja, na ausência de qualquer campo elétrico externo. Finalmente, a piezoeletricidade é o fenômeno segundo o qual a polarização é induzida em um material pela imposição de forças externas.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Banda de condução
Banda de energia eletrônica
Banda de valência
Buraco
Capacitância
Circuito integrado
Condução iônica
Condutividade elétrica
Constante dielétrica
Deslocamento dielétrico
Dielétrico
Diodo
Dipolo elétrico
Dopagem
Efeito Hall
Elétron livre
Energia de Fermi
Espaçamento entre bandas de energia
Estado doador
Estado receptor
Ferroelétrico
Fluxo para frente
Fluxo reverso
Freqüência de relaxação
Isolante
Junção retificadora
Lei de Ohm
Metal
Mobilidade
MOSFET
Permissividade
Piezoelétrico
Polarização
Polarização de orientação
Polarização eletrônica
Polarização iônica
Regra de Matthiessen
Resistência do dielétrico
Resistência elétrica
Resistividade elétrica
Semicondutor
Semicondutor extrínseco
Semicondutor intrínseco
Transistor de junção

REFERÊNCIAS

Azaroff, L. V. and J. J. Brophy, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963. Reprinted by TechBooks, Marietta, OH, 1990. Chapters 6–12.

Bube, R. H., *Electrons in Solids*, 3rd edition, Academic Press, San Diego, 1992.

Bylander, E. G., *Materials for Semiconductor Functions*, Hayden Book Company, New York, 1971. Good fundamental treatment of the physics of semiconductors and various semiconducting devices.

Chaudhari, P., "Electronic and Magnetic Materials," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 136–144.

Ehrenreich, H., "The Electrical Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 194–204.

Hummel, R. E., *Electronic Properties of Materials*, 2nd edition, Springer-Verlag New York, Inc., New York, 1994.

Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 17 and 18.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995. An advanced treatment.

Kwok, H. L., *Electronic Materials*, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, 1997.

Livingston, J., *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1999.

Meindl, J. D., "Microelectronic Circuit Elements," *Scientific American*, Vol. 237, No. 3, September 1977, pp. 70–81.

Navon, D. H., *Semiconductor Microdevices and Materials*, Oxford University, Oxford, 1995.

Noyce, R. N., "Microelectronics," *Scientific American*, Vol. 237, No. 3, September 1977, pp. 62–69.

Oldham, W. G., "The Fabrication of Microelectronic Circuits," *Scientific American*, Vol. 237, No. 3, September 1977, pp. 110–128.

Rose, R. M., L. A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1966. Chapters 1, 2, 4–8, and 12.

Warnes, L. A. A., *Electronic Materials*, Chapman and Hall, New York, 1990.

Wert, C. A. and R. M. Thomson, *Physics of Solids*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970. Chapters 9 and 11–19.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

19.1 **(a)** Calcule a condutividade elétrica de uma amostra cilíndrica de silício com diâmetro de 5,1 mm (0,2 pol.) e 51 mm de comprimento (2 pol.), através da qual uma corrente de 0,1 A passa em uma direção axial. Uma voltagem de 12,5 V é medida entre duas sondas que estão separadas por uma distância de 38 mm (1,5 pol.).

(b) Calcule a resistência ao longo de toda a extensão de 51 mm (2 pol.) da amostra.

19.2 Um fio de cobre com 100 m de comprimento deve experimentar uma queda de voltagem de menos de 1,5 V quando uma corrente de 2,5 A passa através dele. Usando os dados na Tabela 19.1, calcule o diâmetro mínimo que esse fio deve possuir.

19.3 Um fio de alumínio com 4 mm de diâmetro deve oferecer uma resistência que não seja superior a 2,5 Ω. Usando os dados na Tabela 19.1, calcule o comprimento máximo do fio.

19.4 Demonstre que as duas expressões para a lei de Ohm, Eq. 19.1 e 19.5, são equivalentes.

19.5 **(a)** Usando os dados na Tabela 19.1, calcule a resistência de um fio de cobre com 3 mm (0,12 pol.) de diâmetro e 2 m (78,7 pol.) de comprimento. **(b)** Qual seria o fluxo de corrente se a queda de potencial entre as extremidades do fio fossem de 0,05 V? (c) Qual é a densidade da corrente? **(d)** Qual é a magnitude do campo elétrico através das extremidades do fio?

19.6 Qual é a distinção entre condução eletrônica e condução iônica?

19.7 Como a estrutura eletrônica de um átomo isolado difere daquela exibida por um material sólido?

19.8 Em termos da estrutura da banda de energia eletrônica, discuta as razões para a diferença na condutividade elétrica entre os metais, os semicondutores e os isolantes.

19.9 Se um material metálico for resfriado através da sua temperatura de fusão a uma taxa extremamente rápida, ele irá formar um sólido não-cristalino (isto é, um vidro metálico). A condutividade elétrica do metal não-cristalino será maior ou menor do que a do seu análogo cristalino? Por quê?

19.10 Explique sucintamente o que se deseja dizer por velocidade de arraste e mobilidade de um elétron livre.

19.11 **(a)** Calcule a velocidade de arraste dos elétrons no germânio à temperatura ambiente e quando a magnitude do campo elétrico é de 1000 V/m. **(b)** Sob essas circunstâncias, quanto tempo um elétron leva para se deslocar transversalmente através de uma distância de 25 mm (1 pol.) de cristal?

19.12 Sabe-se que um semicondutor do tipo *n* possui uma concentração eletrônica de 3×10^{18} m^{-3}. Se a velocidade de arraste do elétron é de 100 m/s em um campo elétrico de 500 V/m, calcule a condutividade desse material.

19.13 À temperatura ambiente, a condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica para o cobre são de $6,0 \times 10^7$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$ e 0,0030 m^2/V-s, respectivamente. **(a)** Calcule o número de elétrons livres por metro cúbico para o cobre à temperatura ambiente. **(b)** Qual é o número de elétrons

livres por átomo de cobre? Considere uma densidade de 8,9 g/cm³ para o cobre.

19.14 (a) Calcule o número de elétrons livres por metro cúbico de ouro admitindo que existem 1,5 elétrons livres por átomo de ouro. A condutividade elétrica e a densidade para o Au são de $4,3 \times 10^7\ (\Omega\text{-m})^{-1}$ e 19,32 g/cm³, respectivamente. (b) Agora, calcule a mobilidade eletrônica para o Au.

19.15 A partir da Fig. 19.35, estime o valor de A na Eq. 19.11 para o zinco como uma impureza em ligas cobre-zinco.

19.16 (a) Usando os dados na Fig. 19.8, determine os valores de ρ_0 e a da Eq. 19.10 para o cobre puro. Admita que a temperatura T esteja em graus Celsius. (b) Determine o valor de A na Eq. 19.11 para o níquel como uma impureza no cobre usando os dados na Fig. 19.8. (c) Usando os resultados para as partes a e b, estime a resistividade elétrica para o cobre com 1,75%a Ni a 100°C.

19.17 Determine a condutividade elétrica de uma liga Cu-Ni que possui um limite de elasticidade de 125 MPa (18.000 psi). O uso da Fig. 7.16*b* será útil.

19.18 O bronze ao estanho possui uma composição de 92%p Cu e 8%p Sn e, à temperatura ambiente, consiste em duas fases: uma fase α, composta por cobre com uma quantidade muito pequena de estanho em uma solução sólida, e uma fase ϵ, que contém aproximadamente 37%p Sn. Calcule a condutividade à temperatura ambiente para essa liga, de acordo com os seguintes dados:

Fase	*Resistividade Elétrica* (Ω-*m*)	*Densidade* (*g/cm*³)
α	$1,88 \times 10^{-8}$	8,94
ϵ	$5,32 \times 10^{-7}$	8,25

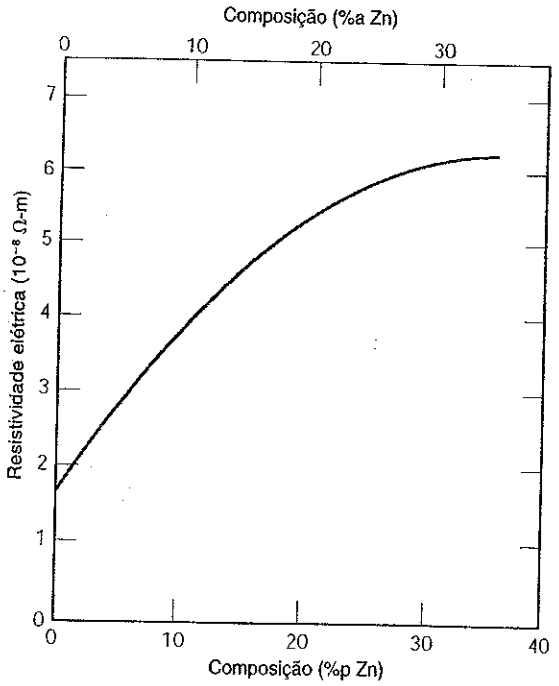


Fig. 19.35 Resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para ligas cobre-zinco. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Editor-Chefe, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

19.19 As resistividades elétricas à temperatura ambiente para o chumbo puro e o estanho puro são de $2,06 \times 10^{-7}$ e $1,11 \times 10^{-7}\ \Omega$-m, respectivamente.

(a) Faça um gráfico esquemático da resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da composição para todas as composições entre o chumbo puro e o estanho puro.

(b) No mesmo gráfico, plote esquematicamente a resistividade elétrica em função da composição para uma temperatura de 150°C.

(c) Explique as formas dessas duas curvas, bem como quaisquer diferenças entre elas.

19.20 Um fio metálico cilíndrico com 2 mm (0,08 pol.) de diâmetro é exigido para conduzir uma corrente de 10 A com uma queda mínima de voltagem de 0,03 V por pé (300 mm) de fio. Quais dos metais e ligas listados na Tabela 19.1 são possíveis candidatos?

19.21 (a) Calcule o número de elétrons livres e buracos que existem no germânio intrínseco à temperatura ambiente, usando os dados na Tabela 19.2. (b) Calcule agora o número de elétrons livres por átomo para o germânio e o silício (Problema-Exemplo 19.1). (c) Explique a diferença. Você irá precisar das densidades para o Ge e o Si, que são 5,32 e 2,33 g/cm³, respectivamente.

19.22 Para semicondutores intrínsecos, as concentrações de elétrons e de buracos dependem da temperatura, de acordo com a seguinte relação:

$$n, p \propto \exp\left(-\frac{E_e}{2kT}\right) \tag{19.38}$$

ou, tirando os logaritmos naturais,

$$\ln n, \ln p \propto -\frac{E_e}{2kT}$$

Dessa forma, um gráfico de $\ln n$ (ou $\ln p$) intrínseco em função de $1/T\ (\text{K})^{-1}$ deve ser linear e produzir uma inclinação de $-E_e/2k$. Usando essa informação e a Fig. 19.16, determine a energia do espaçamento entre bandas para o silício. Compare esse valor com aquele dado na Tabela 19.2.

19.23 Defina os seguintes termos na medida em que eles se relacionam aos materiais semicondutores: intrínseco, extrínseco, composto, elementar. Agora, forneça um exemplo de cada.

19.24 É possível que semicondutores compostos exibam um comportamento intrínseco? Explique a sua resposta.

19.25 Para cada um dos seguintes pares de semicondutores, decida qual irá possuir a menor energia de espaçamento entre bandas, E_e, e então cite a razão para a sua escolha: (a) ZnS e CdSe, (b) Si e C (diamante), (c) Al_2O_3 e ZnTe, (d) InSb e ZnSe, e (e) GaAs e AlP.

19.26 (a) Com suas próprias palavras, explique como as impurezas doadoras nos semicondutores dão origem a elétrons livres em números superiores àqueles que são gerados pelas excitações banda de valência-banda de condução. (b) Explique também como as impurezas receptoras dão origem a buracos em números superiores aos que são gerados pelas excitações banda de valência-banda de condução.

19.27 (a) Explique por que nenhum buraco é gerado pela excitação eletrônica envolvendo um átomo de impureza doador. (b) Explique por que nenhum elétron livre é gerado pela excitação eletrônica envolvendo um átomo de impureza receptor.

19.28 Como cada um dos seguintes elementos irá atuar, como um doador ou um receptor, quando adicionado ao material semicondutor indicado? Considere que os elementos de impureza sejam substitucionais.

Impureza	*Semicondutor*
N	Si
B	Ge
Zn	GaAs
S	InSb
In	CdS
As	ZnTe

19.29 (a) Qual é a posição aproximada da energia de Fermi para um semicondutor intrínseco?
(b) Qual é a posição aproximada da energia de Fermi para um semicondutor do tipo *n*?
(c) Faça um gráfico esquemático da energia de Fermi em função da temperatura para um semicondutor do tipo *n* até uma temperatura na qual ele se torna intrínseco. Anote também nesse gráfico as posições das energias correspondentes à parte superior da banda de valência e à parte inferior da banda de condução.

19.30 (a) A condutividade elétrica à temperatura ambiente de uma amostra de silício é de 10^3 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. Sabe-se que a condução eletrônica é de $1{,}0 \times 10^{23}$ m^{-3}. Usando as mobilidades para os elétrons e para os buracos no silício, as quais foram apresentadas na Tabela 19.2, calcule a concentração de buracos. (b) Com base no resultado obtido para a parte a, dizer se essa amostra é intrínseca, extrínseca do tipo *n* ou extrínseca do tipo *p*. Por quê?

19.31 Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2, calcule as concentrações de elétrons e de buracos para o InSb intrínseco à temperatura ambiente.

19.32 O germânio ao qual foram adicionados 5×10^{22} m^{-3} átomos de Sb é um semicondutor extrínseco à temperatura ambiente, e virtualmente todos os átomos de Sb podem ser considerados como estando ionizados (isto é, existe um portador de carga para cada átomo de Sb). (a) Esse material é do tipo *n* ou do tipo *p*? (b) Calcule a condutividade elétrica desse material, considerando para os elétrons e para os buracos mobilidades de 0,1 e 0,05 m^2/V-s, respectivamente.

19.33 As seguintes características elétricas foram determinadas para os fosfetos de índio (InP) intrínseco e extrínseco do tipo *p* à temperatura ambiente:

	$\sigma(\Omega\text{-}m)^{-1}$	$n\ (m^{-3})$	$p\ (m^{-3})$
Intrínseco	$2{,}5 \times 10^{-6}$	$3{,}0 \times 10^{13}$	$3{,}0 \times 10^{13}$
Extrínseco (tipo *n*)	$3{,}6 \times 10^{-5}$	$4{,}5 \times 10^{14}$	$2{,}0 \times 10^{12}$

Calcule as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

19.34 Compare a dependência em relação à temperatura para a condutividade nos metais e nos semicondutores intrínsecos. Explique sucintamente a diferença de comportamento.

19.35 Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2, estime a condutividade elétrica do GaAs intrínseco a 150°C (423 K).

19.36 Explique sucintamente a presença do fator 2 no denominador do segundo termo no lado direito da Eq. 19.19.

19.37 Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2, estime a temperatura na qual a condutividade elétrica do GaAs intrínseco é de 4×10^{-4} $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

19.38 As condutividades elétricas intrínsecas de um semicondutor a 20 e a 100°C (293 e 373 K) são de 1,0 e 500 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, respectivamente. Determine a energia aproximada para o espaçamento entre bandas para esse material.

19.39 Abaixo estão tabuladas as condutividades elétricas intrínsecas de um semicondutor a duas temperaturas diferentes:

$T\ (K)$	$\sigma(\Omega\text{-}m)^{-1}$
450	0,12
550	2,25

(a) Determine a energia do espaçamento entre bandas (em eV) para esse material.
(b) Estime a condutividade elétrica a 300 K (27°C).

19.40 À temperatura ambiente, a dependência das mobilidades dos elétrons e dos buracos em relação à temperatura para o germânio intrínseco é determinada como sendo proporcional a $T^{-3/2}$, para T em Kelvin; assim sendo, uma forma mais precisa para a Eq. 19.18 é a seguinte:

$$\sigma = C'' T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_e}{2kT}\right) \qquad (19.39a)$$

ou, em formato logarítmico,

$$\ln \sigma = \ln C'' - \frac{3}{2} \ln T - \frac{E_e}{2kT} \qquad (19.39b)$$

onde C'' é uma constante independente da temperatura.
(a) Calcule a condutividade elétrica intrínseca para o germânio intrínseco a 150°C e compare esse valor com aquele que foi obtido no Problema-Exemplo 19.3, que utiliza a Eq. 19.18.
(b) Agora, calcule o número de elétrons livres e de buracos para o germânio intrínseco a 150°C, admitindo essa dependência de $T^{-3/2}$ para as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

19.41 Estime a temperatura na qual o GaAs possui uma condutividade elétrica de $3{,}7 \times 10^{-3}$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$, considerando a dependência de σ em relação à temperatura que está apresentada na Eq. 19.39a. Os dados mostrados na Tabela 19.2 podem se mostrar úteis.

19.42 A inclinação das partes extrínsecas das curvas na Fig. 19.16 está relacionada à posição do nível receptor no

espaçamento entre bandas (Fig. 19.14). Escreva uma expressão para a dependência de p em relação à posição deste nível.

19.43 Observamos na Seção 13.5 (Fig. 13.21) que no FeO (wustita) os íons ferro podem existir tanto no estado Fe^{2+} como no estado Fe^{3+}. A quantidade de cada um desses tipos de íon depende da temperatura e da pressão ambiente do oxigênio. Além disso, também foi observado que, para manter a eletroneutralidade, uma lacuna de Fe^{2+} será criada para cada dois íons Fe^{3+} que forem formados; conseqüentemente, para refletir a existência dessas lacunas a fórmula da wustita é representada com freqüência como $Fe_{(1-x)}O$, onde x representa alguma pequena fração menor do que a unidade.

Nesse material $Fe_{(1-x)}O$ não-estequiométrico, a condução é eletrônica e, de fato, ele se comporta como um semicondutor do tipo p. Isto é, os íons Fe^{3+} atuam como receptores eletrônicos, sendo relativamente fácil excitar um elétron da banda de valência para um estado receptor Fe^{3+}, com a conseqüente formação de um buraco. Determine a condução elétrica de uma amostra de wustita que possui uma mobilidade dos buracos de $1,0 \times 10^{-5}$ $m^2/V\text{-}s$, e para a qual o valor de x é de 0,060. Considere que os estados receptores estejam saturados (isto é, existe um buraco para cada íon Fe^{3+}). A wustita possui a estrutura cristalina do cloreto de sódio, com um comprimento da aresta da célula unitária de 0,437 nm.

19.44 Um metal hipotético possui uma resistividade elétrica de 4×10^{-8} (Ω-m). Uma corrente de 30 A é passada através de uma amostra desse metal com 25 mm de espessura; quando um campo magnético de 0,75 tesla é imposto simultaneamente em uma direção perpendicular à da corrente, uma voltagem de Hall de $-1,26 \times 10^{-7}$ V é medida. Calcule **(a)** a mobilidade dos elétrons nesse metal e **(b)** o número de elétrons livres por metro cúbico.

19.45 Uma liga metálica possui valores para a condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica de $1,5 \times 10^7$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$ e 0,0020 $m^2/V\text{-}s$, respectivamente. Uma corrente de 45 A é passada através de uma amostra dessa liga com 35 mm de espessura. Qual é o campo magnético que precisaria ser imposto para proporcionar uma voltagem de Hall de $-1,0 \times 10^{-7}$ V?

19.46 Sucintamente, descreva os movimentos dos elétrons e dos buracos em uma junção p-n para os fluxos para frente e reverso; em seguida, explique como esses levam à retificação.

19.47 Como é dissipada a energia na reação que foi descrita pela Eq. 19.24?

19.48 Quais são as duas funções que um transistor pode executar em um circuito eletrônico?

19.49 Você esperaria que um aumento na temperatura influenciasse a operação de transistores e retificadores de junção p-n? Explique.

19.50 Cite as diferenças na operação e na aplicação para os transistores de junção e os MOSFET.

19.51 A temperaturas entre 775°C (1048 K) e 1100°C (1373 K), a energia de ativação e a constante pré-exponencial para o coeficiente de difusão do Fe^{2+} no FeO são de 102.000 J/mol e $7,3 \times 10^{-8}$ m^2/s, respectivamente. Calcule a mobilidade para um íon Fe^{2+} a 1000°C (1273 K).

19.52 Um capacitor de placas paralelas que utiliza um material dielétrico com uma ϵ_r de 2,5 tem entre placas um espaçamento de 1 mm (0,04 pol.). Se for usado um outro material, porém com uma constante dielétrica de 4,0, e a capacitância não for alterada, qual deve ser o novo espaçamento entre placas?

19.53 Um capacitor de placas paralelas com dimensões de 100 mm por 25 mm e uma separação entre placas de 3 mm deve ter uma capacitância mínima de 38 pF ($3,8 \times 10^{-11}$ F) quando um potencial CA de 500 V é aplicado a uma freqüência de 1 MHz. Quais daqueles materiais listados na Tabela 19.4 são possíveis candidatos? Por quê?

19.54 Considere um capacitor de placas paralelas que possui uma área de 2500 mm^2 e uma separação entre placas de 2 mm, e que contém um material com constante dielétrica de 4,0 posicionado entre as placas. **(a)** Qual é a capacitância desse capacitor? **(b)** Calcule o campo elétrico que deve ser aplicado para que uma carga de $8,0 \times 10^{-9}$ C seja armazenada em cada placa.

19.55 Em suas próprias palavras, explique o mecanismo segundo o qual a capacidade de armazenamento de cargas é aumentada pela inserção de um material dielétrico entre as placas de um capacitor.

19.56 Para o NaCl, os raios iônicos para o Na^+ e o Cl^- são de 0,102 e 0,181 nm, respectivamente. Se um campo elétrico aplicado externamente produz uma expansão do retículo equivalente a 5%, calcule o momento dipolo para cada par Na^+-Cl^-. Considere que esse material esteja completamente não polarizado na ausência de um campo elétrico.

19.57 A polarização P de um material dielétrico que está posicionado entre as placas de um capacitor de placas paralelas deve ser de $1,0 \times 10^{-6}$ C/m^2.

(a) Qual deve ser a constante dielétrica se um campo elétrico de 5×10^4 V/m for aplicado?
(b) Qual será o deslocamento dielétrico D?

19.58 Uma carga de $3,5 \times 10^{-11}$ C deve ser armazenada em cada placa de um capacitor de placas paralelas que possui uma área de 160 mm^2 (0,25 $pol.^2$) e uma separação entre placas de 3,5 mm (0,14 pol.).

(a) Qual a voltagem necessária se um material com constante dielétrica de 5,0 for posicionado entre as placas?
(b) Qual voltagem seria necessária se fosse utilizado o vácuo?
(c) Quais são as capacitâncias para as partes a e b?
(d) Calcule o deslocamento dielétrico para a parte a.
(e) Calcule a polarização para a parte a.

19.59 **(a)** Para cada um dos três tipos de polarização, descreva sucintamente o mecanismo segundo o qual os dipolos são induzidos e/ou orientados pela ação de um campo elétrico que é aplicado. **(b)** Para o titanato de chumbo sólido ($PbTiO_3$), o neônio gasoso, o diamante, o KCl sólido e o NH_3 líquido, qual(is) tipo(s) de polarização é(são) possível(is)? Por quê?

19.60 A constante dielétrica para um vidro de cal de soda, medida a freqüências muito altas (da ordem de 10^{15} Hz),

é de aproximadamente 2,3. Qual fração da constante dielétrica a freqüências relativamente baixas (1 MHz) é atribuída à polarização iônica? Despreze quaisquer contribuições da polarização de orientação.

19.61 **(a)** Calcule a magnitude do momento dipolo que está associado com cada célula unitária de $BaTiO_3$, como está ilustrado na Fig. 19.33.
(b) Calcule a polarização máxima que é possível para esse material.

19.62 Explique sucintamente por que o comportamento ferroelétrico do $BaTiO_3$ cessa acima da sua temperatura Curie ferroelétrica.

19.63 Você esperaria que as dimensões físicas dos materiais piezoelétricos tais como o $BaTiO_3$ mudassem quando ele fosse submetido a um campo elétrico? Por que sim, ou por que não?

Problemas de Projeto

19.P1 Uma liga contendo 95%p Pt e 5%p Ni possui uma resistividade elétrica de $2{,}35 \times 10^{-7}\ \Omega$-m à temperatura ambiente (25°C). Calcule a composição da liga platina-níquel que à temperatura ambiente possui uma resistividade de $1{,}75 \times 10^{-7}\ \Omega$-m. A resistividade da platina pura à temperatura ambiente pode ser determinada a partir dos dados apresentados na Tabela 19.1; considere que a platina e o níquel formam uma solução sólida.

19.P2 Usando as informações contidas nas Figs. 19.8 e 19.35, determine a condutividade elétrica de uma liga que contém 80%p Cu e 20%p Zn a −150°C (−240°F).

19.P3 É possível formar uma liga de cobre e níquel que possua um limite de resistência à tração mínimo de 375 MPa (54.400 psi) e ainda assim manter uma condutividade elétrica de $2{,}5 \times 10^6\ (\Omega\text{-m})^{-1}$? Caso isto não seja possível, dizer por quê. Caso isto seja possível, qual é a concentração de níquel exigida? Você pode consultar a Fig. 7.16*a*.

19.P4 Especifique um tipo de impureza receptora e a sua concentração (em porcentagem em peso) que irá produzir um material à base de silício do tipo *p* com uma condutividade elétrica à temperatura ambiente de 50 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. Utilize as mobilidades intrínsecas dos elétrons e dos buracos e admita que as impurezas receptoras estejam saturadas.

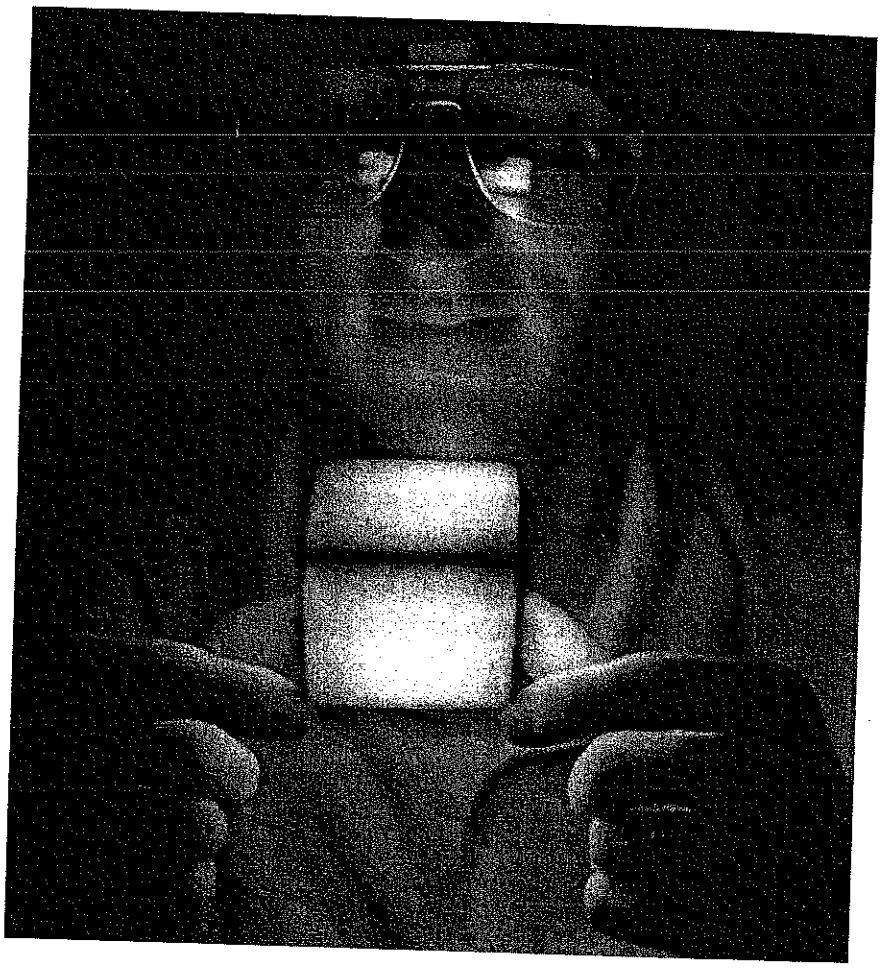
19.P5 Um projeto de circuito integrado pede a difusão de átomos de boro para o interior de silício com pureza muito alta, a uma temperatura elevada. É necessário que a uma distância de 0,2 μm da superfície da pastilha de silício a condutividade elétrica à temperatura ambiente seja de $1{,}2 \times 10^4\ (\Omega\text{-m})^{-1}$. A concentração de B na superfície do silício é mantida a um nível constante de $1{,}0 \times 10^{25}\ m^{-3}$; além disso, considera-se que a concentração de B no silício original seja desprezível e que à temperatura ambiente os átomos de boro estejam saturados. Especifique a temperatura na qual esse tratamento térmico por difusão deve ocorrer, se o tempo de tratamento é para ser de uma hora. O coeficiente de difusão para a difusão do B no silício é uma função da temperatura, de acordo com a seguinte relação:

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 2{,}4 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{347\ \text{kJ/mol}}{RT}\right)$$

19.P6 No Problema 19.43 foi observado que o FeO (wustita) pode se comportar como um material semicondutor em virtude da transformação de íons Fe^{2+} em íons Fe^{3+}, com a criação de lacunas de Fe^{2+}; a manutenção da eletroneutralidade exige que para cada dois íons Fe^{3+} uma lacuna seja formada. A existência dessas lacunas está refletida na fórmula química dessa wustita não-estequiométrica, na forma de $Fe_{(1-x)}O$, onde x representa um número pequeno que possui um valor que é menor do que a unidade. O grau de não-estequiometria (isto é, o valor de x) pode ser variado através de mudanças na temperatura e na pressão parcial do oxigênio. Calcule o valor de x que é exigido para produzir um material $Fe_{(1-x)}O$ que possua uma condutividade elétrica do tipo *p* de 2000 $(\Omega\text{-m})^{-1}$; considere que a mobilidade do buraco seja de $1{,}0 \times 10^{-5}\ m^2/V\text{-s}$ e que os estados receptores estejam saturados.

19.P7 O material semicondutor básico utilizado em virtualmente todos os circuitos integrados modernos é o silício. Entretanto, o silício apresenta algumas limitações e restrições. Faça uma redação comparando as propriedades e as aplicações (e/ou aplicações potenciais) para o silício e o arseneto de gálio.

Capítulo 20 / Propriedades Térmicas



Esta fotografia mostra um cubo quente à brancura feito a partir de um material isolante à base de sílica, o qual, apenas alguns segundos após ter sido retirado de um forno quente, pode ser segurado pelas suas arestas com as mãos nuas. Inicialmente, a transferência de calor a partir da superfície é relativamente rápida; entretanto, a condutividade térmica desse material é tão pequena que a condução de calor do seu interior [temperatura máxima de aproximadamente 1250°C (2300°F)] é extremamente pequena.

Esse material foi desenvolvido especialmente para compor as placas de revestimento que cobrem os ônibus espaciais, protegendo-os e isolando-os durante a sua reentrada na atmosfera em meio a uma bola de fogo. Outras características atrativas desse *isolamento de superfície reutilizável para altas temperaturas* (*HRSI — High-temperature Reusable Surface Insulation*) incluem a sua baixa densidade e um reduzido coeficiente de expansão térmica. (Esta fotografia é uma cortesia da Lockheed Missiles & Space Company, Inc.)

Por que Estudar as *Propriedades Térmicas* dos Materiais?

As decisões referentes à seleção de materiais para componentes que devem ser expostos a temperaturas elevadas/subambientes, a alterações de temperaturas e/ou a gradientes térmicos exigem que o engenheiro de projetos possua uma compreensão das respostas térmicas dos materiais, bem como tenha acesso às propriedades térmicas de uma ampla variedade de materiais. Por exemplo, na discussão sobre os materiais usados para o componente da placa de terminais de um pacote de circuito integrado (Seção 23.13), observamos restrições que são impostas às características térmicas do material adesivo que prende o chip do circuito integrado à placa de terminais. Esse adesivo deve ser um material condutor térmico, de modo a facilitar a dissipação do calor gerado pelo chip. Além disso, a sua expansão/contração térmica ao aquecimento/resfriamento deve ser compatível com aquela apresentada pelo chip, tal que a integridade da ligação adesivo-chip seja mantida durante todo o ciclo térmico.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Definir *capacidade calorífica* e *calor específico*.
2. Dizer o mecanismo principal segundo o qual a energia térmica é assimilada nos materiais sólidos.
3. Determinar o coeficiente linear de expansão térmica dada a alteração em comprimento que acompanha uma mudança de temperatura específica.
4. Explicar sucintamente o fenômeno da expansão térmica a partir de uma perspectiva atômica, utilizando um gráfico da energia potencial em função da separação interatômica.
5. Definir *condutividade térmica*.
6. Dizer os dois mecanismos principais para a condução de calor nos sólidos, e comparar as magnitudes relativas dessas contribuições no caso dos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

20.1 Introdução

Por "propriedade térmica" entende-se a resposta de um material à aplicação de calor. À medida que um sólido absorve energia na forma de calor, a sua temperatura aumenta, assim como também aumentam as suas dimensões. A energia pode ser transportada para regiões mais frias da amostra caso existam gradientes de temperatura, e, por fim, a amostra pode fundir. A capacidade calorífica, a expansão térmica e a condutividade térmica são propriedades normalmente críticas para a utilização prática de um sólido.

20.2 Capacidade Calorífica

Um material sólido, quando aquecido, experimenta um aumento de temperatura, o que significa que alguma energia foi absorvida. A **capacidade calorífica** é uma propriedade que serve como indicativo da habilidade de um material para absorver calor da sua vizinhança externa; ela representa a quantidade de energia exigida para produzir um aumento unitário de temperatura. Em termos matemáticos, a capacidade calorífica, C, é expressa da seguinte forma:

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{20.1}$$

onde dQ representa a energia exigida para produzir uma variação de temperatura de dT. Normalmente, a capacidade calorífica é especificada em termos de um mol do material (por exemplo, J/mol-K, ou cal/mol-K). O **calor específico** (representado freqüentemente por um c minúsculo) é empregado algumas vezes; este representa a capacidade calorífica por unidade de massa e possui várias unidades (J/kg-K, cal/g-k, Btu/lb_m-°F).

Existem na realidade duas maneiras segundo as quais essa propriedade pode ser medida, de acordo com as condições ambientes que acompanham a transferência de calor. Uma é a capacidade calorífica enquanto se mantém constante o volume da amostra, denominada por C_v; a outra é para uma condição onde existe uma pressão externa constante, e é representada por C_p. A magnitude de C_p é sempre maior do que a de C_v; entretanto, essa diferença é muito pequena para a maioria dos materiais sólidos a temperaturas iguais ou abaixo da temperatura ambiente.

CAPACIDADE CALORÍFICA VIBRACIONAL

Na maioria dos sólidos, a principal modalidade de assimilação da energia térmica é pelo aumento da energia vibracional dos átomos. Novamente, os átomos nos materiais sólidos estão constantemente vibrando a freqüências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas. Em vez de serem independentes umas das outras, as vibrações de átomos adjacentes estão acopladas entre si em virtude das ligações atômicas. Essas vibrações estão coordenadas de tal maneira que são produzidas ondas reticulares que se propagam, um fenômeno representado na Fig. 20.1. Essas podem ser consideradas como ondas elásticas ou simplesmente ondas sonoras, de comprimentos de onda curtos e freqüências muito altas, que se propagam através do cristal à velocidade do som. A energia térmica vibracional para um material consiste em uma série dessas ondas elásticas, as quais possuem uma variedade de distribuições e freqüências. Apenas alguns certos valores de energia são permitidos (diz-se que a energia está quantizada), e um único quantum de energia vibracional é chamado um **fônon**. (Um fônon é o análogo a um quantum de radiação eletromagnética, o **fóton**.) Ocasionalmente, as próprias ondas vibracionais são chamadas de fônons.

A dispersão ou o espalhamento térmico dos elétrons livres durante a condução eletrônica (Seção 19.7) é feita através dessas ondas vibracionais, e essas ondas elásticas também participam no processo de transporte de energia durante a condução térmica (ver Seção 20.4).

DEPENDÊNCIA DA CAPACIDADE CALORÍFICA EM RELAÇÃO À TEMPERATURA

A variação da contribuição vibracional para a capacidade calorífica em função de uma variação de temperatura em condições de volume constante é mostrada para vários sólidos cristalinos relativamente simples na Fig. 20.2. O valor de C_v é de zero para uma temperatura de 0 K, mas sobe rapidamente em resposta a um aumento da temperatura; isso corresponde a uma maior habilidade das ondas reticulares em elevar a sua energia média como resposta à maior temperatura. A temperaturas baixas, a relação entre C_v e a temperatura absoluta, T, é dada pela expressão

$$C_v = AT^3 \tag{20.2}$$

onde A representa uma constante que é independente da temperatura. Acima do que é chamado a *temperatura de Debye*, θ_D, o valor de C_v se estabiliza, tornando-se essencialmente independente da temperatura, assumindo um valor de aproximadamente $3R$, onde R é a constante dos gases. Dessa forma, embora a energia total do material esteja aumentando com a temperatura, a quantidade de energia exigida para produzir uma variação de temperatura de um grau é constante. Para muitos materiais sólidos,

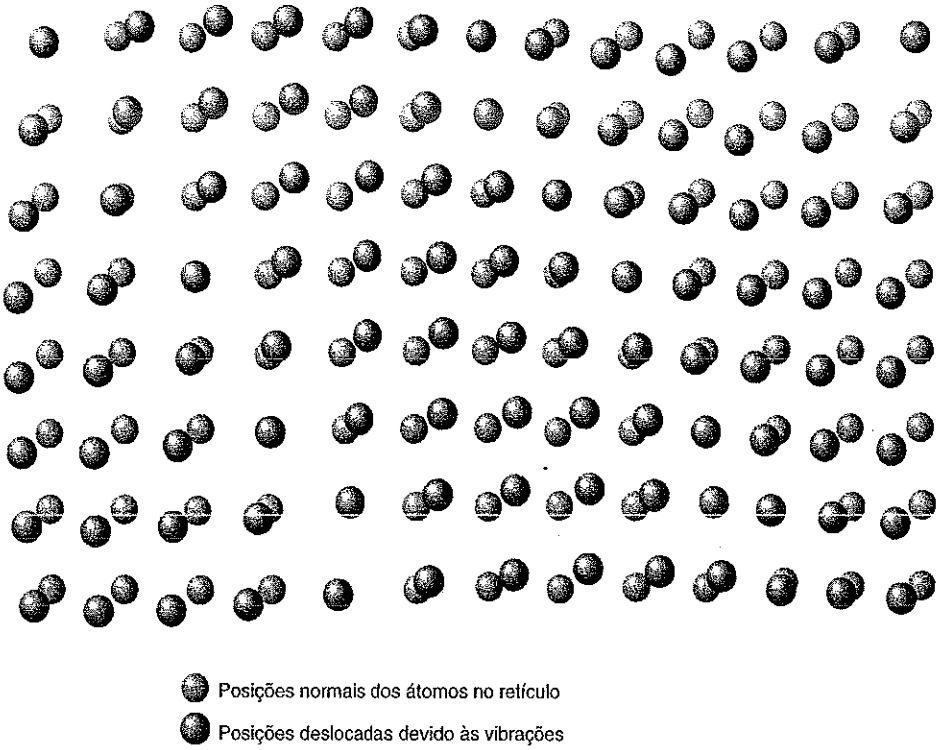


Fig. 20.1 Representação esquemática da geração de ondas reticulares em um cristal por meio de vibrações atômicas. (Adaptado de "The Thermal Properties of Materials" por J. Ziman. Copyright © 1967 por Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

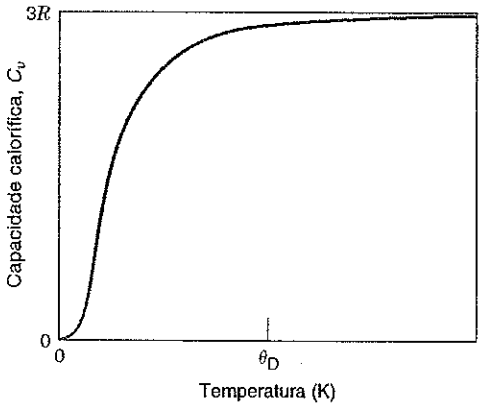


Fig. 20.2 A dependência da capacidade calorífica em condições de volume constante em relação à temperatura; θ_D é a temperatura de Debye.

o valor de θ_D é inferior à temperatura ambiente, e 25 J/mol-K (6 cal/mol-K) é uma aproximação razoável para o valor de C_v à temperatura ambiente. A Tabela 20.1 apresenta os calores específicos experimentais para diversos materiais; os valores de c_p para vários outros materiais estão tabulados na Tabela B.8, no Apêndice B.

OUTRAS CONTRIBUIÇÕES PARA A CAPACIDADE CALORÍFICA

Também existem outros mecanismos de absorção de energia que podem somar para a capacidade calorífica total de um sólido. Na maioria dos casos, no entanto, essas contribuições são menores quando comparadas à magnitude da contribuição vibracional. Existe uma contribuição eletrônica em que os elétrons absorvem energia através do aumento da sua energia cinética. Contudo, isso só é possível com os elétrons livres, aqueles que foram excitados desde estados preenchidos para estados vazios acima da energia de Fermi (Seção 19.6). Nos metais, apenas os elétrons em estados próximos à energia de Fermi são capazes de realizar tais transições, e esses representam somente uma fração muito pequena do número total de elétrons. Uma proporção ainda menor dos elétrons experimenta excitação nos materiais isolantes e semicondutores. Dessa forma, essa contribuição eletrônica é, em geral, insignificante, a não ser em temperaturas próximas a 0 K.

Além disso, em alguns materiais outros processos de absorção de energia ocorrem a temperaturas específicas, como por exemplo a aleatorização dos *spins* eletrônicos em um material ferromagnético quando este é aquecido acima da sua temperatura Curie. Um grande pico é produzido na curva da capacidade calorífica em função da temperatura nas condições de temperatura em que ocorre essa transformação.

20.3 Expansão Térmica

A maioria dos materiais sólidos se expande quando é submetida a um aquecimento e se contrai quando é submetida a um resfriamento. A variação no comprimento em função da temperatura para um material sólido pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \tag{20.3a}$$

ou

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \tag{20.3b}$$

onde l_0 e l_f representam, respectivamente, os comprimentos inicial e final para uma variação de temperatura de T_0 para T_f. O parâmetro α_l é conhecido por **coeficiente linear de expansão**

Tabela 20.1 Tabulação das Propriedades Térmicas para uma Variedade de Materiais

Material	c_p *(J/kg-K)*[a]	α_l $[(°C)^{-1} \times 10^{-6}]$[b]	k *(W/m-K)*[c]	L $[\Omega\text{-}W/(K)^2 \times 10^{-8}]$
		Metais		
Alumínio	900	23,6	247	2,20
Cobre	386	17,0	398	2,25
Ouro	128	14,2	315	2,50
Ferro	448	11,8	80	2,71
Níquel	443	13,3	90	2,08
Prata	235	19,7	428	2,13
Tungstênio	138	4,5	178	3,20
Aço 1025	486	12,0	51,9	—
Aço inoxidável 316	502	16,0	15,9	—
Latão (70Cu-30Zn)	375	20,0	120	—
Kovar [54Fe-29Ni-17Co)	460	5,1	17	2,80
Invar (64Fe-36Ni)	500	1,6	10	2,75
Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0,72	10	2,68
		Cerâmicas		
Alumina (Al_2O_3)	775	7,6	39	—
Magnésia (MgO)	940	13,5[d]	37,7	—
Espinélio ($MgAl_2O_4$)	790	7,6[d]	15,0[e]	—
Sílica fundida (SiO_2)	740	0,4	1,4	—
Vidro de cal de soda	840	9,0	1,7	—
Vidro borossilicato (Pyrex)	850	3,3	1,4	—
		Polímeros		
Polietileno (alta densidade)	1850	106–198	0,46–0,50	—
Polipropileno	1925	145–180	0,12	—
Poliestireno	1170	90–150	0,13	—
Politetrafluoroetileno (Teflon)	1050	126–216	0,25	—
Fenol-formaldeído, fenólico (Baquelite)	1590–1760	122	0,15	—
Náilon 6,6	1670	144	0,24	—
Poli-isopreno	—	220	0,14	—

[a]Para converter em cal/g-K, multiplique por $2,39 \times 10^{-4}$; para converter em Btu/lb_m-°F, multiplique por $2,39 \times 10^{-4}$.
[b]Para converter em $(°F)^{-1}$, multiplique por 0,56.
[c]Para converter em cal/s-cm-K, multiplique por $2,39 \times 10^{-3}$; para converter em Btu/ft-h-°F, multiplique por 0,578.
[d]Valor medido a 100°C.
[e]Valor médio tomado ao longo da faixa de temperaturas entre 0 e 1000°C.

térmica; ele é uma propriedade do material indicativa do grau segundo o qual um material se expande quando é aquecido, e possui unidades do inverso da temperatura $[(°C)^{-1}$ ou $(°F)^{-1}]$. Obviamente, o aquecimento ou o resfriamento afeta todas as dimensões de um corpo, causando uma conseqüente alteração no seu volume. A variação no volume do corpo em função da temperatura pode ser calculada a partir da expressão

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \tag{20.4}$$

onde ΔV e V_0 são, respectivamente, a variação de volume e o volume original do material, enquanto α_v simboliza o coeficiente volumétrico de expansão térmica. Em muitos materiais, o valor de α_v é anisotrópico; isto é, ele depende da direção cristalográfica ao longo da qual é medido. Para materiais onde a expansão térmica é isotrópica, α_v vale aproximadamente $3\alpha_l$.

De uma perspectiva atômica, a expansão térmica é refletida por um aumento na distância média entre os átomos. Esse fenômeno pode ser mais bem compreendido através de uma consulta à curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico para um material sólido, a qual foi introduzida anteriormente (Fig. 2.8*b*), e que está reproduzida na Fig. 20.3*a*. A curva encontra-se na forma de um poço de energia potencial, e o espaçamento interatômico em condições de equilíbrio a uma temperatura de 0 K, r_0, corresponde ao ponto mínimo no poço de energia potencial. O aquecimento até temperaturas sucessivamente mais elevadas (T_1, T_2, T_3 etc.) aumenta a energia vibracional de E_1 para E_2, para E_3, e assim por diante. A amplitude vibracional média de um átomo corresponde à largura do poço de energia potencial a cada temperatura, e a distância interatômica média é representada pela posição intermediária, que aumenta em função da temperatura de r_0 para r_1, para r_2, e assim por diante.

A expansão térmica é, na realidade, devida à curvatura assimétrica desse poço de energia potencial, e não devida às maio-

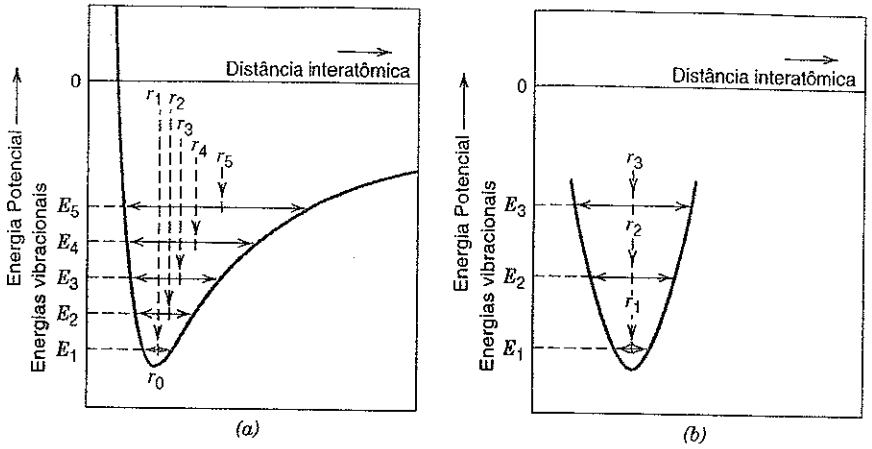


Fig. 20.3 (*a*) Gráfico da energia potencial em função da distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica em função da elevação da temperatura. Com o aquecimento, a separação interatômica aumenta de r_0 para r_1 para r_2, e assim por diante. (*b*) Para uma curva da energia potencial em função da distância interatômica com forma simétrica, não existe qualquer aumento na separação interatômica devido a uma elevação da temperatura (isto é, $r_1 = r_2 = r_3$). (Adaptado de R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

res amplitudes vibracionais dos átomos em função da elevação da temperatura. Se a curva da energia potencial fosse simétrica (ver Fig. 20.3*b*), não existiria qualquer variação líquida ou global na separação interatômica e, conseqüentemente, não existiria qualquer expansão térmica.

Para cada classe de materiais (metais, cerâmicas e polímeros), quanto maior for a energia da ligação atômica, mais profundo e mais estreito será esse poço de energia potencial. Como resultado, o aumento na separação interatômica em função de uma dada elevação na temperatura será menor, produzindo também um menor valor de α_l. A Tabela 20.1 lista os coeficientes lineares de expansão térmica para vários materiais. Com respeito à dependência em relação à temperatura, a magnitude do coeficiente de expansão aumenta com a elevação da temperatura. Os valores apresentados na Tabela 20.1 foram tomados à temperatura ambiente, a menos que esteja indicado o contrário. A Tabela B.6, Apêndice B, fornece uma lista mais completa de coeficientes de expansão térmica.

METAIS

Como pode ser observado na Tabela 20.1, os coeficientes lineares de expansão térmica para alguns metais mais comuns variam entre aproximadamente 5×10^{-6} e 25×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Para algumas aplicações, é essencial um alto grau de estabilidade dimensional frente a flutuações de temperatura. Isso resultou no desenvolvimento de uma família de ligas ferro-níquel e ferro-níquel-cobalto com valores de α_l da ordem de 1×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Uma dessas ligas, que tem o nome comercial de Kovar (Tabela 20.1), foi projetada para exibir características de expansão próximas àquelas apresentadas pelo vidro borossilicato (ou Pyrex); quando essa liga é unida ao Pyrex e submetida a variações de temperatura, as tensões térmicas e as possíveis fraturas na junção são evitadas. O Kovar e duas outras ligas de pequena expansão térmica (Invar e Super-Invar) que apresentam pequenos valores de α_l também estão incluídos na Tabela 20.1.

CERÂMICAS

Forças de ligação interatômicas relativamente fortes são encontradas em muitos materiais cerâmicos, o que se reflete na forma de coeficientes de expansão térmica comparativamente baixos; os valores variam normalmente entre aproximadamente $0{,}5 \times 10^{-6}$ e 15×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Para as cerâmicas não-cristalinas e também para aquelas que possuem estruturas cristalinas cúbicas, o valor de α_l é isotrópico. Nos outros casos, ele é anisotrópico; e, de fato, alguns materiais cerâmicos, mediante o seu aquecimento, se contraem em algumas direções cristalográficas enquanto se expandem em outras. No caso dos vidros inorgânicos, o coeficiente de expansão depende da composição. A sílica fundida (vidro SiO_2 de alta pureza) possui um coeficiente de expansão pequeno, de $0{,}4 \times 10^{-6}$ $(°C)^{-1}$. Isso pode ser explicado através de uma baixa densidade de compactação atômica, de modo tal que a expansão interatômica produz alterações dimensionais macroscópicas relativamente pequenas.

Os materiais cerâmicos que precisam ser submetidos a mudanças de temperatura devem possuir coeficientes de expansão térmica que sejam relativamente pequenos e, além disso, isotrópicos. De outra forma, esses materiais frágeis podem experimentar uma fratura em conseqüência de variações dimensionais não-uniformes, no que é conhecido por **choque térmico**, como será discutido posteriormente neste capítulo.

POLÍMEROS

Alguns materiais poliméricos experimentam expansões térmicas muito grandes ao serem aquecidos, como fica evidente através dos seus coeficientes lineares de expansão térmica, que variam entre aproximadamente 50×10^{-6} e 400×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Os maiores valores de α_l são encontrados para os polímeros lineares e com ramificações, pois as ligações intermoleculares secundárias são fracas, além de existir uma quantidade mínima de ligações cruzadas. Com o aumento da quantidade das ligações cruzadas, a magnitude do coeficiente de expansão diminui; os menores coeficientes são encontrados para os polímeros em rede termofixos, tais como o fenol-formaldeído, onde as ligações são quase que inteiramente covalentes.

20.4 Condutividade Térmica

A condução térmica é o fenômeno segundo o qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza

essa habilidade de um material em transferir calor é a **condutividade térmica**. Ela pode ser melhor definida em termos da expressão

$$q = -k\frac{dT}{dx} \tag{20.5}$$

onde q representa o *fluxo de calor*, ou escoamento de calor, por unidade de tempo por unidade de área (a área sendo tomada como aquela perpendicular à direção do escoamento), k é a condutividade térmica, e dT/dx é o *gradiente de temperatura* através do meio de condução.

As unidades para q e k são W/m² (Btu/ft²-h) e W/m-K (Btu/ft-h-°F), respectivamente. A Eq. 20.5 é válida somente para o escoamento de calor em condições de regime estacionário, isto é, para as situações em que o fluxo de calor não se altera ao longo do tempo. Ainda, o sinal de menos na expressão indica que a direção do escoamento de calor é aquela da região mais quente para a região mais fria, ou seja, aquela que "desce" ao longo do gradiente de temperatura.

A Eq. 20.5 é semelhante em forma à primeira lei de Fick (Eq. 5.3) para a difusão atômica. Para essas expressões, k é análogo ao coeficiente de difusão D, enquanto o gradiente de temperatura corresponde ao gradiente de concentração, dC/dx.

MECANISMOS DA CONDUÇÃO DE CALOR

O calor é transportado em materiais sólidos tanto através das ondas de vibração do retículo (fônons), como através dos elétrons livres. Uma condutividade térmica está associada com cada um desses mecanismos, e a condutividade total é a soma dessas duas contribuições, ou

$$k = k_r + k_e \tag{20.6}$$

onde k_r e k_e representam as condutividades térmicas devidas à vibração do retículo e aos elétrons, respectivamente; em geral, uma forma ou a outra é predominante. A energia térmica que está associada aos fônons ou às ondas reticulares é transportada na direção do seu movimento. A contribuição de k_r resulta de um movimento líquido ou global dos fônons desde as regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um corpo, através das quais existe um gradiente de temperatura.

Os elétrons livres ou condutores participam na condução térmica eletrônica. Aos elétrons livres em uma região quente da amostra é concedido um ganho em energia cinética. Eles então migram para as áreas mais frias, onde uma parte dessa energia cinética é transferida para os próprios átomos (na forma de energia vibracional), como conseqüência de colisões com os fônons ou outras imperfeições no cristal. A contribuição relativa de k_e para a condutividade térmica total aumenta com o aumento das concentrações de elétrons livres, uma vez que mais elétrons estão disponíveis para participar nesse processo de transferência de calor.

METAIS

Em metais de alta pureza, o mecanismo eletrônico de transporte de calor é muito mais eficiente do que a contribuição dos fônons, pois os elétrons não são tão facilmente dispersos como são os fônons, além de possuírem maiores velocidades. Além do mais, os metais são condutores de calor extremamente bons, pois existem números relativamente grandes de elétrons livres que participam na condução térmica. As condutividades térmicas de vários metais comuns estão dadas na Tabela 20.1; os valores situam-se geralmente na faixa entre aproximadamente 20 e 400 W/m-K.

Uma vez que os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica nos metais, os tratamentos teóricos sugerem que as duas condutividades devem estar relacionadas de acordo com a *lei de Wiedemann-Franz*:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \tag{20.7}$$

onde σ representa a condutividade elétrica, T é a temperatura absoluta, e L é uma constante. O valor teórico de L, $2{,}44 \times 10^{-8}$ Ω-W/(K)², deve ser independente da temperatura e o mesmo para todos os metais se a energia calorífica for transportada inteiramente através de elétrons livres. Incluídos na Tabela 20.1 estão os valores experimentais de L para esses vários metais; observe que a concordância entre esses valores e os valores teóricos é bastante razoável (dentro de um fator de 2).

A formação de ligas com os metais pela adição de impurezas resulta em uma redução na condutividade térmica, pela mesma razão que a condutividade elétrica é reduzida (Seção 19.8); qual seja, os átomos de impurezas, especialmente se estiverem em solução sólida, atuam como centros de espalhamento ou dispersão, reduzindo a eficiência do movimento dos elétrons. Um gráfico da condutividade térmica em função da composição para ligas cobre-zinco (Fig. 20.4) exibe esse efeito. Ainda, os aços inoxidáveis, que são materiais altamente ligados, se tornam relativamente resistentes ao transporte de calor.

CERÂMICAS

Os materiais não-metálicos são isolantes térmicos, uma vez que eles carecem de grandes números de elétrons livres. Dessa forma, os fônons são os principais responsáveis pela condutividade térmica: o valor de k_e é muito menor do que o valor de k_r. Novamente, os fônons não são tão efetivos como os elétrons livres no transporte da energia calorífica, o que é um resultado do espalhamento muito eficiente dos fônons pelas imperfeições do retículo.

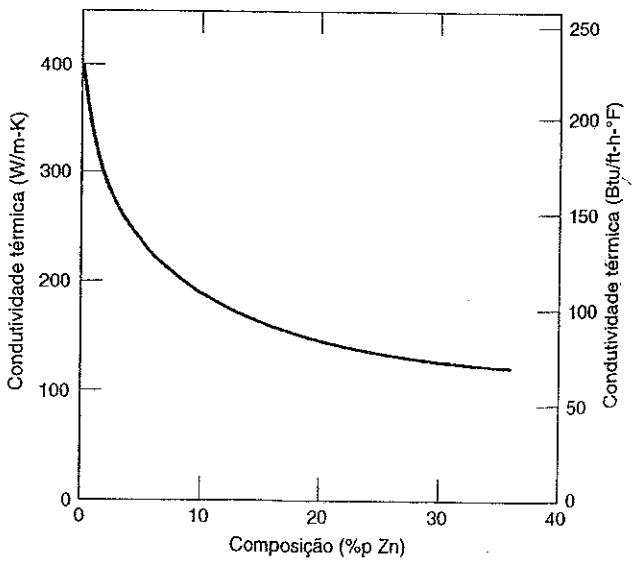


Fig. 20.4 Condutividade térmica em função da composição para ligas cobre-zinco. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

Os valores para a condutividade térmica de uma variedade de materiais cerâmicos estão apresentados na Tabela 20.1; as condutividades à temperatura ambiente variam entre aproximadamente 2 e 50 W/m-K. O vidro e outras cerâmicas amorfas possuem menores condutividades do que as cerâmicas cristalinas, uma vez que o espalhamento dos fônons é muito mais efetivo quando a estrutura atômica é altamente desordenada e irregular.

O espalhamento das vibrações dos retículos se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura; assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos diminui normalmente em função de um aumento na temperatura, pelo menos a temperaturas relativamente baixas (Fig. 20.5). Como a Fig. 20.5 indica, a condutividade começa a aumentar a temperaturas mais elevadas, o que se deve à transferência de calor por radiação; quantidades significativas de calor radiante infravermelho podem ser transportadas através de um material cerâmico transparente. A eficiência desse processo aumenta em função de um aumento na temperatura.

A porosidade nos materiais cerâmicos pode ter influência dramática sobre a condutividade térmica; o aumento do volume dos poros irá, sob a maioria das circunstâncias, resultar em uma redução da condutividade térmica. De fato, muitos materiais cerâmicos utilizados para isolamento térmico são porosos. A transferência de calor através dos poros é normalmente lenta e ineficiente. Os poros internos contêm, normalmente, ar estagnado, que possui condutividade térmica extremamente baixa, de aproximadamente 0,02 W/m-K. Além do mais, a convecção gasosa no interior dos poros também é comparativamente ineficiente.

POLÍMEROS

Como pode ser observado na Tabela 20.1, as condutividades térmicas para a maioria dos polímeros são da ordem de 0,3 W/m-K. Para esses materiais, a transferência de energia é realizada através da vibração e da rotação das moléculas da cadeia. A magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material amorfo equivalente. Isso se deve à vibração coordenada mais efetiva das cadeias moleculares para o estado cristalino.

Os polímeros são utilizados com freqüência como isolantes térmicos, devido às suas baixas condutividades térmicas. Como ocorre com os materiais cerâmicos, as suas propriedades isolantes podem ser melhoradas pela introdução de pequenos poros, os quais são introduzidos geralmente através da formação de uma espuma durante o processo de polimerização (Seção 16.17). A espuma de poliestireno (Styrofoam) é usada comumente para fabricar copos de bebidas e caixas isolantes.

20.5 Tensões Térmicas

As **tensões térmicas** são tensões induzidas em um corpo como resultado de variações na temperatura. É importante uma compreensão das origens e da natureza das tensões térmicas, pois essas tensões podem levar à fratura ou a uma deformação plástica indesejável.

TENSÕES RESULTANTES DA RESTRIÇÃO DE EXPANSÕES E CONTRAÇÕES TÉRMICAS

Em primeiro lugar, vamos considerar um bastão sólido homogêneo e isotrópico que é aquecido ou resfriado de maneira uniforme; isto é, onde não são impostos gradientes de temperatura.

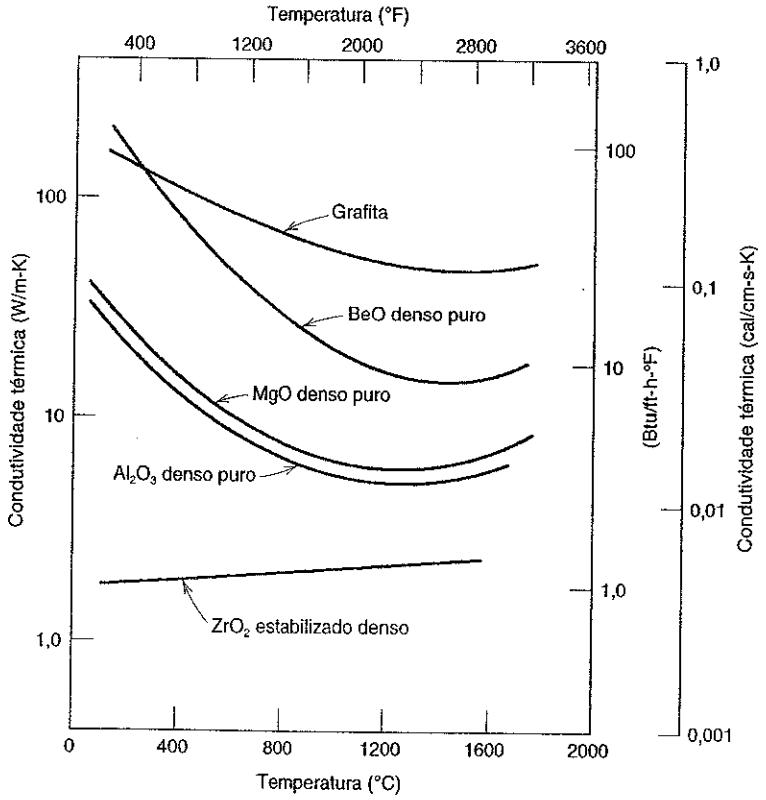


Fig. 20.5 Dependência da condutividade térmica em relação à temperatura para vários materiais cerâmicos. (Adaptado de W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

No caso de uma expansão livre ou de uma contração livre, o bastão ficará isento de tensões. Se, no entanto, o movimento axial do bastão for restringido por meio de suportes de extremidade rígidos, serão introduzidas tensões térmicas. A magnitude da tensão, σ, que resulta de uma mudança na temperatura de T_0 para T_f é de

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \qquad (20.8)$$

onde E representa o módulo de elasticidade e α_l é o coeficiente linear de expansão térmica. Mediante o aquecimento ($T_f > T_0$), a tensão é compressiva ($\sigma < 0$), uma vez que a expansão do bastão fica restringida. Obviamente, se o bastão for resfriado ($T_f < T_0$), uma tensão de tração será imposta ($\sigma > 0$). Ainda, a tensão na Eq. 20.8 é a mesma que seria necessária para comprimir (ou alongar) elasticamente o bastão de volta ao seu comprimento original, após ter sido permitido se alongar (ou contrair) livremente devido a uma variação de temperatura de T_0 para T_f.

Problema-Exemplo 20.1

Um bastão de latão deve ser usado para uma aplicação que exige que as suas extremidades sejam mantidas rígidas. Se o bastão está livre de tensões à temperatura ambiente [20°C (68°F)], qual é a temperatura máxima segundo a qual o bastão pode ser aquecido sem que seja excedida uma tensão de compressão de 172 MPa (25.000 psi)? Considere um módulo de elasticidade de 100 GPa ($14{,}6 \times 10^6$ psi) para o latão.

Solução

Utilize a Eq. 20.8 para resolver esse problema, onde a tensão de 172 MPa é tomada como sendo negativa. Ainda, a temperatura inicial T_0 é de 20°C, e a magnitude do coeficiente linear de expansão térmica, obtido na Tabela 20.1, é de $20{,}0 \times 10^{-6}$ $(°C)^{-1}$. Dessa forma, resolvendo para a temperatura final, T_f, tem-se

$$T_f = T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha_l}$$

$$= 20° - \frac{-172\ \text{MPa}}{(100 \times 10^3\ \text{MPa})[20 \times 10^{-6}\ (°C)^{-1}]}$$

$$= 20°C + 86°C = 106°C\ (223°F)$$

TENSÕES RESULTANTES DE GRADIENTES DE TEMPERATURA

Quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição interna de temperatura irá depender do seu tamanho e da sua forma, da condutividade térmica do material e da taxa de variação da temperatura. As tensões térmicas podem ser estabelecidas como resultado de gradientes de temperatura ao longo de um corpo, causados freqüentemente por um rápido aquecimento ou resfriamento, onde a parte exterior muda de temperatura mais rapidamente do que a parte interior; variações diferenciais das dimensões servem para restringir a livre expansão ou contração de elementos de volume adjacentes no interior da peça. Por exemplo, com o aquecimento, a parte exterior de uma amostra encontra-se mais quente e, portanto, terá se expandido em maior grau do que as regiões interiores. Dessa forma, são induzidas tensões superficiais de compressão, e estas são contrabalançadas por tensões internas de tração. As condições de tensão interior-exterior se invertem em um caso de resfriamento rápido, tal que a superfície é colocada em um estado de tração.

CHOQUE TÉRMICO DE MATERIAIS FRÁGEIS

No caso de polímeros e metais dúcteis, o alívio das tensões termicamente induzidas pode ser realizado através de uma deformação plástica. Entretanto, a não-ductilidade apresentada pela maioria dos materiais cerâmicos aumenta a possibilidade de ocorrência de uma fratura frágil a partir dessas tensões. O resfriamento rápido de um corpo frágil irá mais provavelmente causar esse tipo de choque térmico do que o aquecimento, uma vez que as tensões superficiais induzidas são de tração. A formação e a propagação de trincas a partir de defeitos na superfície do corpo são mais prováveis quando é imposta uma tensão de tração (Seção 13.7).

A capacidade de um material resistir a esse tipo de falha é conhecida por *resistência ao choque térmico*. Para um corpo cerâmico que é resfriado rapidamente, a resistência ao choque térmico depende não somente da magnitude da variação de temperatura, mas também das propriedades mecânicas e térmicas do material. A resistência ao choque térmico é maior no caso dos materiais cerâmicos que possuem elevadas resistências à fratura, σ_f, elevadas condutividades térmicas, bem como reduzidos módulos de elasticidade e baixos coeficientes de expansão térmica. A resistência de muitos materiais a esse tipo de falha pode ser aproximada segundo um parâmetro de resistência ao choque térmico, *RCT*:

$$RCT = \frac{\sigma_f k}{E\alpha_l} \qquad (20.9)$$

O choque térmico pode ser prevenido pela alteração das condições externas, de modo tal que as taxas de resfriamento e de aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados. A modificação das características térmicas e/ou mecânicas na Eq. 20.9 pode também melhorar a resistência ao choque térmico de um material. Dentre esses parâmetros, o coeficiente de expansão térmica é provavelmente o mais facilmente modificado e controlado. Por exemplo, os vidros de cal de soda comuns, que possuem um valor de α_l de aproximadamente 9×10^{-6} $(°C)^{-1}$, são particularmente suscetí-

veis ao choque térmico, como qualquer pessoa que já cozinhou pode provavelmente atestar. A redução dos teores de CaO e Na_2O enquanto ao mesmo tempo se adiciona B_2O_3 em quantidades suficientes para formar vidro borossilicato (ou Pyrex) irá reduzir o coeficiente de expansão térmica para aproximadamente 3×10^{-6} $(°C)^{-1}$; esse material é perfeitamente adequado para ser submetido aos ciclos de aquecimento e resfriamento que ocorrem em fornos de cozinha. A introdução de alguns poros relativamente grandes ou de uma segunda fase dúctil também pode melhorar as características de choque térmico de um material; ambos servem para impedir a propagação de trincas termicamente induzidas.

Com freqüência, torna-se necessário remover as tensões térmicas existentes nos materiais cerâmicos como um meio de se melhorar a resistência mecânica e as características óticas desses materiais. Isso pode ser realizado através de um tratamento térmico de recozimento, como foi discutido para os vidros na Seção 14.4.

RESUMO

Este capítulo discutiu a absorção de calor, a expansão térmica e a condução térmica, três importantes fenômenos térmicos. A capacidade calorífica representa a quantidade de calor necessária para produzir um aumento unitário em temperatura para um mol de uma substância; em uma base por unidade de massa, ele é conhecido por calor específico. A maior parte da energia assimilada por muitos materiais sólidos está associada com o aumento da energia vibracional dos átomos; as contribuições à capacidade calorífica total de outros mecanismos de absorção de energia (isto é, maiores energias cinéticas dos elétrons livres) são normalmente insignificantes.

Para muitos sólidos cristalinos e a temperaturas dentro da vizinhança de 0 K, a capacidade calorífica medida a um volume constante varia em razão do cubo da temperatura absoluta; acima da temperatura de Debye, o valor de C_v se torna independente da temperatura, assumindo um valor de aproximadamente $3R$.

Os materiais sólidos se expandem quando são aquecidos e se contraem quando são resfriados. A variação fracional em comprimento é proporcional à variação de temperatura, onde a constante de proporcionalidade é o coeficiente de expansão térmica. A expansão térmica é refletida por um aumento na separação interatômica média, a qual é uma conseqüência da natureza assimétrica do poço de potencial da curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico. Quanto maior for a energia de ligação interatômica, menor será o coeficiente de expansão térmica.

O transporte de energia térmica das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura é um processo conhecido por condução térmica. Para o transporte de calor em regime estacionário, o fluxo é proporcional ao gradiente de temperatura ao longo da direção do escoamento; a constante de proporcionalidade é a condutividade térmica.

Para os materiais sólidos, o calor é transportado por meio de elétrons livres e de ondas reticulares vibracionais, ou fônons. As condutividades térmicas elevadas para os metais relativamente puros são devidas aos grandes números de elétrons livres, e também à eficiência com a qual esses elétrons transportam a energia térmica. De maneira contrária, as cerâmicas e os polímeros são maus condutores térmicos, pois as concentrações de elétrons livres são baixas e é a condução por fônons que predomina.

As tensões térmicas, as quais são introduzidas em um corpo como conseqüência de variações na temperatura, podem levar à fratura ou a uma deformação plástica indesejável. As duas principais fontes de tensões térmicas são a restrição à expansão (ou à contração) térmica, e a presença de gradientes de temperatura que são estabelecidos durante um aquecimento ou um resfriamento.

O choque térmico consiste na fratura de um corpo como resultado das tensões térmicas que são induzidas por rápidas variações de temperatura. Uma vez que os materiais cerâmicos são frágeis, eles são especialmente suscetíveis a esse tipo de falha. A resistência ao choque térmico que é exibida por muitos materiais é proporcional à resistência à fratura e à condutividade térmica, além de ser inversamente proporcional tanto ao módulo de elasticidade como ao coeficiente de expansão térmica.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Calor específico
Capacidade calorífica
Choque térmico
Coeficiente linear de expansão térmica
Condutividade térmica
Fônon
Tensão térmica

REFERÊNCIAS

Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Caps. 12 e 16.

Rose, R. M., L. A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1966. Caps. 3 e 8.

Ziman, J., "The Thermal Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 180–188.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

20.1 Estime a energia necessária para elevar de 2 kg (4,42 lb_m) a temperatura dos seguintes materiais desde 20 até 100°C (68 para 212°F): alumínio, aço, vidro de cal de soda e polietileno de alta densidade.

20.2 Até que temperatura uma amostra de 25 lb_m de aço 1025 a 25°C (77°F) seria elevada se 125 Btu de calor fossem alimentadas a essa amostra?

20.3 **(a)** Sob condições de temperatura ambiente, determine as capacidades caloríficas a pressão constante para os seguintes materiais: alumínio, prata, tungstênio e latão 70Cu-30Zn. **(b)** Como esses valores se comparam uns com os outros? Como você explica isso?

20.4 Para o alumínio, a capacidade calorífica a volume constante, C_v, a 30 K é de 0,81 J/mol-K; a temperatura de Debye é de 375 K. Estime o calor específico **(a)** a 50 K e **(b)** a 425 K.

20.5 A constante A na Eq. 20.2 é $12\pi^4 R/5\theta_D^3$, onde R é a constante dos gases e θ_D é a temperatura de Debye (K).

Estime o valor de θ_D para o cobre, dado que o calor específico a 10 K é de 0,78 J/kg-K.

20.6 (a) Explique sucintamente por que C_v aumenta em função do aumento de temperatura a temperaturas próximas a 0 K. (b) Explique sucintamente por que C_v se torna virtualmente independente da temperatura a temperaturas distantes de 0 K.

20.7 Uma tira bimetálica é construída a partir de tiras de dois metais diferentes que estão ligados ao longo dos seus comprimentos. Explique como tal dispositivo pode ser usado em um termostato para regular a temperatura.

20.8 (a) Explique por que o anel de latão da tampa de uma jarra de vidro irá afrouxar quando esta for aquecida. (b) Suponha que o anel seja feito de tungstênio em vez de latão. Qual será o efeito do aquecimento da tampa e da jarra? Por quê?

20.9 Um fio de alumínio com 10 m (32,8 ft) de comprimento é resfriado desde 38 até −1°C (100 a 30°F). Qual será a variação de comprimento que esse fio experimentará?

20.10 Um bastão metálico com 0,1 m (3,9 pol.) de comprimento se alonga 0,2 mm (0,0079 pol.) ao ser aquecido de 20 até 100°C (68 até 212°F). Determine o valor do coeficiente linear de expansão térmica para esse material.

20.11 Explique sucintamente a expansão térmica usando a curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico.

20.12 Quando um metal é aquecido, a sua densidade diminui. Existem duas fontes que dão origem a essa diminuição no valor de ρ: (1) a expansão térmica do sólido e (2) a formação de lacunas (Seção 4.2). Considere uma amostra de cobre à temperatura ambiente (20°C) que possui uma densidade de 8,940 g/cm^3. (a) Determine a sua densidade após o aquecimento a 1000°C quando somente a expansão térmica é considerada. E (b) repita o cálculo quando a introdução de lacunas é levada em consideração. Considere que a energia de formação das lacunas é de 0,90 eV/átomo e que o coeficiente volumétrico de expansão térmica, α_v é igual a $3\alpha_l$.

20.13 A diferença entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante é descrita pela expressão

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 v_0 T}{\beta} \tag{20.10}$$

onde α_v representa o coeficiente volumétrico de expansão térmica, v_0 é o volume específico (isto é, o volume por unidade de massa, ou o inverso da densidade), β é a compressibilidade, e T é a temperatura absoluta. Calcule os valores de c_v à temperatura ambiente (293 K) para o cobre e para o níquel, usando os dados fornecidos na Tabela 20.1; considere $\alpha_v = 3\alpha_l$. Os valores de β para o Cu e para o Ni são de $8{,}35 \times 10^{-12}$ e $5{,}51 \times 10^{-12}$ (Pa)$^{-1}$, respectivamente.

20.14 Até que temperatura um bastão cilíndrico de tungstênio com 10,000 mm de diâmetro e uma placa de aço inoxidável 316 com um orifício circular de 9,988 mm de diâmetro devem ser aquecidos para que o bastão se ajuste exatamente no interior do buraco? Considere que a temperatura inicial seja de 25°C.

20.15 Explique por que, em um dia frio, a maçaneta metálica da porta de um automóvel parece mais fria ao toque do que um volante de plástico, embora ambos estejam à mesma temperatura.

20.16 (a) Calcule o fluxo de calor através de uma chapa de aço com 10 mm (0,39 pol.) de espessura se as temperaturas das duas faces forem de 300 e 100°C (572 e 272°F); considere um escoamento de calor em regime estacionário. (b) Qual é a perda de calor por hora se a área da chapa é de 0,25 m^2 (2,7 ft^2)? (c) Qual será a perda de calor por hora se um vidro de cal de soda for usado em lugar do aço? (d) Calcule a perda de calor por hora se for usado aço e se a espessura for aumentada para 20 mm (0,79 pol.).

20.17 (a) Você espera que a Eq. 20.7 seja válida para materiais cerâmicos e poliméricos? Por que sim, ou por que não? (b) Estime o valor para a constante de Wiedemann-Franz, L [em Ω-W/(K)^2], à temperatura ambiente (293 K) para os seguintes materiais não-metálicos: silício (intrínseco), vidro-cerâmica (Pyroceram), sílica fundida, policarbonato, e politetrafluoroetileno. Consulte as Tabelas B.7 e B.9, no Apêndice B.

20.18 (a) A condutividade térmica de uma amostra de um monocristal é ligeiramente maior do que aquela apresentada por uma amostra policristalina do mesmo material. Por que este é o caso? (b) A condutividade térmica de um aço carbono simples é maior do que a de um aço inoxidável. Por que esse é o caso?

20.19 Explique sucintamente por que as condutividades térmicas são maiores para as cerâmicas cristalinas do que para as cerâmicas não-cristalinas.

20.20 Explique sucintamente por que os metais são tipicamente melhores condutores térmicos do que os materiais cerâmicos.

20.21 (a) Explique sucintamente por que a porosidade diminui a condutividade térmica dos materiais cerâmicos e poliméricos, tornando-os mais termicamente isolantes. (b) Explique sucintamente como o grau de cristalinidade afeta a condutividade térmica dos materiais poliméricos, e por quê.

20.22 Para alguns materiais cerâmicos, por que a condutividade térmica primeiro diminui e em seguida aumenta com a elevação da temperatura?

20.23 Para cada um dos seguintes pares de materiais, decida qual material possui a maior condutividade térmica. Justifique as suas escolhas.
(a) Prata pura; prata de lei (92,5%p Ag-7,5%p Cu).
(b) Sílica fundida; sílica policristalina.
(c) Polietileno linear (PM = 450.000 g/mol); polietileno levemente ramificado (PM = 650.000 g/mol).
(d) Polipropileno atático ($PM = 10^6$ g/mol); polipropileno isotático ($PM = 5 \times 10^5$ g/mol).

20.24 Podemos considerar um material poroso como sendo um compósito onde uma das fases é a fase poro. Estime os limites superior e inferior para a condutividade térmica à temperatura ambiente de um óxido de magnésio com fração volumétrica dos poros de 0,30, os quais são preenchidos com ar estagnado.

20.25 O escoamento de calor em regime não-estacionário pode ser descrito pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

onde D_T representa a difusividade térmica; essa expressão é o equivalente térmico à segunda lei da difusão de Fick (Eq. 5.4b). A difusividade térmica é definida de acordo com a relação

$$D_T = \frac{k}{\rho c_p}$$

Nessa expressão, k, ρ e c_p representam, respectivamente, a condutividade térmica, a densidade mássica e o calor específico a pressão constante.
(a) Quais são as unidades SI para D_T?
(b) Determine os valores de D_T para o alumínio, o aço, o óxido de alumínio, o vidro de cal de soda, o poliestireno e o náilon 6,6, utilizando os dados na Tabela 20.1. Os valores para a densidade estão incluídos na Tabela B.1, no Apêndice B.

20.26 Partindo da Eq. 20.3, mostre a validade da Eq. 20.8.

20.27 **(a)** Explique sucintamente por que podem ser introduzidas tensões térmicas em uma estrutura pelo seu aquecimento ou resfriamento rápido. **(b)** Para o resfriamento, qual é a natureza das tensões superficiais? **(c)** Para o aquecimento, qual é a natureza das tensões superficiais? **(d)** Para um material cerâmico, é mais provável a ocorrência de um choque térmico em um aquecimento rápido ou em um resfriamento rápido? Por quê?

20.28 **(a)** Se um bastão em aço 1025 com 0,5 m (19,7 pol.) de comprimento for aquecido de 20 até 80°C (68 a 176°F) enquanto as suas extremidades são mantidas rígidas, determine o tipo e a magnitude da tensão que se desenvolve. Admita que a 20°C o bastão esteja livre de tensões. **(b)** Qual será a magnitude da tensão se um bastão com 1 m (39,4 pol.) de comprimento for usado? **(c)** Se o bastão citado na parte a for resfriado de 20°C até −10°C (68 a 14°F), qual tipo e magnitude de tensão irá resultar?

20.29 Um arame de cobre é esticado com uma tensão de 70 MPa (10.000 psi) a 20°C (68°F). Se o seu comprimento for mantido constante, até que temperatura o arame deve ser aquecido para que a tensão seja reduzida para 35 MPa (5000 psi)?

20.30 Se um bastão cilíndrico de níquel com 100,00 mm de comprimento e 8,000 mm de diâmetro for aquecido desde uma temperatura de 20°C até uma temperatura de 200°C enquanto as suas extremidades são mantidas rígidas, determine a sua alteração em diâmetro. Você pode consultar a Tabela 6.1.

20.31 As duas extremidades de um bastão cilíndrico em aço 1025 com 75,00 mm de comprimento e 10,000 mm de diâmetro são mantidas rígidas. Se o bastão encontra-se inicialmente a uma temperatura de 25°C, até que temperatura ele deve ser resfriado para apresentar uma redução de 0,008 mm em seu diâmetro?

20.32 Quais medidas podem ser tomadas para reduzir a probabilidade de choque térmico de uma peça cerâmica?

Problemas de Projeto

20.P1 Trilhos de estradas de ferro fabricados em aço 1025 devem ser posicionados durante o período do ano em que a temperatura média é de 10°C (50°F). Se um espaço de junção de 4,6 mm (0,180 pol.) for permitido entre trilhos padrões com 11,9 m (39 pés) de comprimento, qual é a temperatura mais elevada possível que pode ser tolerada sem que haja a introdução de tensões térmicas?

20.P2 As extremidades de um bastão cilíndrico com 6,4 mm (0,25 pol.) de diâmetro e 250 mm (10 pol.) de comprimento estão montadas entre suportes rígidos. O bastão está livre de tensões à temperatura ambiente [20°C (68°F)], e mediante o resfriamento até uma temperatura de −40°C (−40°F) é possível uma tensão de tração termicamente induzida máxima de 125 MPa (18.125 psi). Dentre os seguintes metais e ligas, a partir de quais materiais o bastão pode ser fabricado: alumínio, cobre, latão, aço 1025 e tungstênio? Por quê?

20.P3 **(a)** Quais são as unidades para o parâmetro de resistência ao choque térmico (*RCT*)? **(b)** Classifique os seguintes materiais cerâmicos de acordo com a sua resistência ao choque térmico: vidro cerâmico (Pyroceram), zircônia parcialmente estabilizada, e vidro borossilicato (Pyrex). Os dados apropriados podem ser encontrados nas Tabelas B.2, B.4, B.6 e B.7, no Apêndice B.

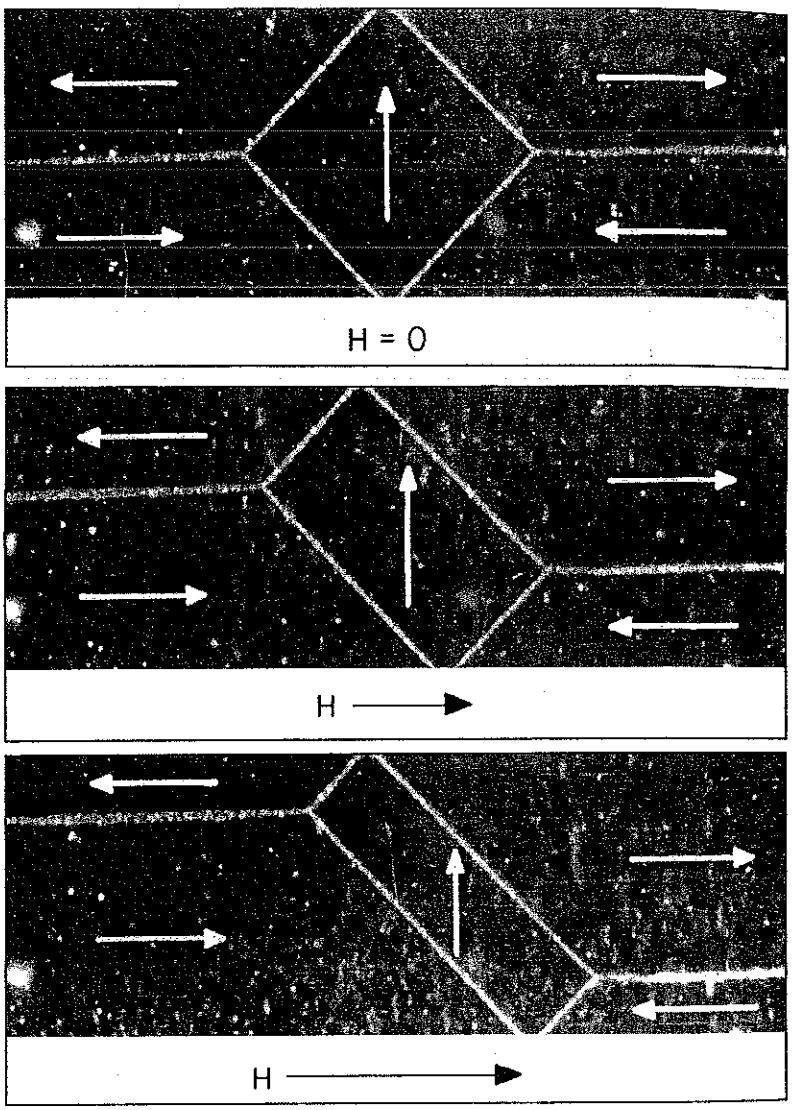
20.P4 A Eq. 20.9, para a resistência ao choque térmico de um material, é válida para taxas de transferência de calor relativamente baixas. Quando a taxa de transferência é alta, então, mediante o resfriamento de um corpo, a variação máxima de temperatura que é permissível sem que ocorra um choque térmico, ΔT_f, é de aproximadamente

$$\Delta T_f \cong \frac{\sigma_f}{E\alpha_l}$$

onde σ_f representa a resistência à fratura. Usando os dados fornecidos nas Tabelas B.2, B.4, e B.6 (no Apêndice B), determine o valor de ΔT_f para um vidro cerâmico (Pyroceram), para uma zircônia parcialmente estabilizada e para a sílica fundida.

Capítulo 21 / Propriedades Magnéticas

*F*otomicrografias de um monocristal de ferro, mostrando os domínios magnéticos e suas alterações de forma à medida que um campo magnético (*H*) é aplicado. A direção da magnetização de cada domínio está indicada por uma seta. Aqueles domínios que estão orientados favoravelmente em relação ao campo aplicado crescem à custa dos domínios que estão orientados desfavoravelmente. (Essas fotomicrografias são cortesia do General Electric Research Laboratory.)



Por que Estudar as *Propriedades Magnéticas* dos Materiais?

Uma compreensão do mecanismo que explica o comportamento magnético permanente de alguns materiais pode nos permitir alterar e, em alguns casos, moldar as propriedades magnéticas. Por exemplo, no Exemplo de Projeto 21.1, observamos como o comportamento de um material cerâmico pode ser aprimorado pela alteração da sua composição.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Determinar a magnetização de algum material dada a sua susceptibilidade magnética e a força do campo magnético aplicado.
2. De uma perspectiva eletrônica, dizer e explicar sucintamente as duas fontes de momentos magnéticos nos materiais.
3. Explicar sucintamente a natureza e a fonte do (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo, (c) ferromagnetismo.
4. Em termos da estrutura cristalina, explicar a fonte do ferrimagnetismo para as ferritas cúbicas.
5. (a) Descrever a histerese magnética; (b) explicar por que os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos experimentam histerese magnética; e (c) explicar por que esses materiais podem se tornar ímãs permanentes.
6. Citar as características magnéticas distintas dos materiais magnéticos moles e dos materiais magnéticos duros.
7. Descrever o fenômeno da *supercondutividade*.

21.1 Introdução

O magnetismo, o fenômeno segundo o qual os materiais impõem uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais, é conhecido há milhares de anos. Entretanto, os princípios e os mecanismos subjacentes e que explicam o fenômeno magnético são complexos e sutis, e a sua compreensão enganou os cientistas até época relativamente recente. Muitos dos nossos dispositivos tecnológicos modernos dependem do magnetismo e dos materiais magnéticos; esses dispositivos incluem os geradores e transformadores de energia elétrica, os motores elétricos, os rádios, as televisões, os telefones, os computadores e os componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo.

O ferro, alguns aços e o mineral magnetita, de ocorrência natural, são exemplos bem conhecidos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Não tão familiar, no entanto, é o fato de todas as substâncias serem influenciadas, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético. Este capítulo fornece uma descrição sucinta da origem dos campos magnéticos e discute os diversos vetores do campo magnético e parâmetros magnéticos; os fenômenos do diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo; alguns dos diferentes materiais magnéticos; e o fenômeno da supercondutividade.

21.2 Conceitos Básicos

DIPOLOS MAGNÉTICOS

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; essas forças magnéticas são adicionais a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer. Muitas vezes, torna-se conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campos. Linhas de força imaginárias podem ser desenhadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. A Fig. 21.1 mostra as distribuições do campo magnético conforme indicadas por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra.

Os dipolos magnéticos são encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos (Seção 19.18). Os dipolos magnéticos podem ser tomados como pequenos ímãs de barra compostos por pólos norte e sul, em vez de uma carga elétrica positiva e uma negativa. Na discussão atual, os momentos dipolo magnéticos são representados por meio de setas, como está mostrado na Fig. 21.2. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos de um modo semelhante àquele segundo o qual os dipolos elétricos são afetados pelos campos elétricos (Fig. 19.28). No interior de um campo magnético, a força do próprio campo exerce um torque para orientar os dipolos em relação ao campo. Um exemplo familiar é a maneira pela qual a agulha de uma bússola magnética se alinha com o campo magnético da Terra.

VETORES DE CAMPO MAGNÉTICO

Antes de discutirmos a origem dos momentos magnéticos nos materiais sólidos, descrevemos o comportamento magnético em termos de vários vetores de campo. O campo magnético aplicado externamente, algumas vezes chamado de **força do campo magnético**, é designado por H. Se o campo magnético for gera-

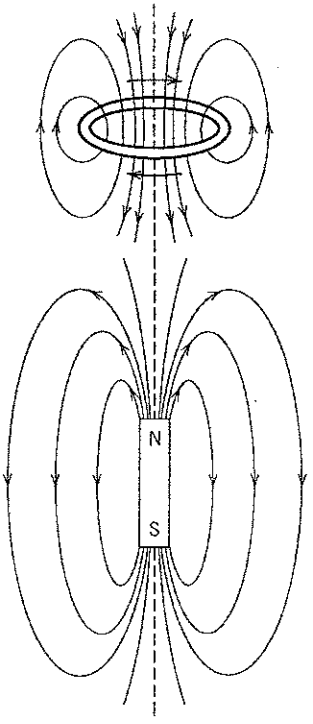


Fig. 21.1 Linhas de força de um campo magnético ao redor de um circuito de corrente e de um ímã de barra.

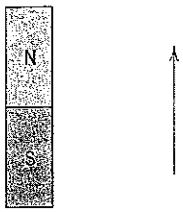


Fig. 21.2 O momento magnético conforme designado pela seta.

do através de uma bobina cilíndrica (ou solenóide) que consiste em N voltas com pequeno espaçamento, de comprimento l, e que carregam uma corrente com magnitude I, então

$$H = \frac{NI}{l} \tag{21.1}$$

Um diagrama esquemático de tal arranjo está mostrado na Fig. 21.3*a*. O campo magnético que é gerado pelo circuito de corrente e o ímã de barra na Fig. 21.1 é um campo H. As unidades de H são ampère-volta por metro, ou simplesmente ampère por metro.

A **indução magnética**, ou **densidade do fluxo magnético**, indicada por B, representa a magnitude da força do campo interno no interior de uma substância que é submetida a um campo H. As unidades para B são teslas [ou webers por metro quadrado (Wb/m^2)]. Tanto B como H são vetores de campo, sendo caracterizados não somente pela sua magnitude, mas também pela sua direção no espaço.

A força do campo magnético e a densidade do fluxo estão relacionadas de acordo com

$$B = \mu H \tag{21.2}$$

O parâmetro μ é chamado de **permeabilidade**, que é uma propriedade do meio específico através do qual o campo H passa e onde B é medido, como está ilustrado na Fig. 21.3*b*. A permeabilidade possui dimensões de webers por ampère-metro (Wb/A-m), ou henries por metro (H/m).

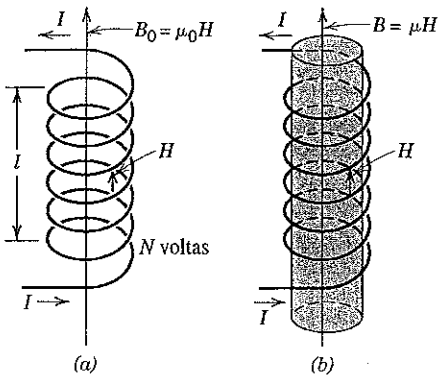


Fig. 21.3 (*a*) O campo magnético H conforme gerado por uma bobina cilíndrica é dependente da corrente I, do número de voltas N e do comprimento da bobina l, de acordo com a Eq. 21.1. A densidade do fluxo magnético B_0 na presença de um vácuo é igual a $\mu_0 H$, onde μ_0 representa a permeabilidade do vácuo, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. (*b*) A densidade do fluxo magnético B no interior de um material sólido é igual a μH, onde μ representa a permeabilidade do material sólido. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

No vácuo,

$$B_0 = \mu_0 H \tag{21.3}$$

onde μ_0 representa a *permeabilidade do vácuo*, uma constante universal, que possui um valor de $4\pi \times 10^{-7}$ ($1{,}257 \times 10^{-6}$) H/m. O parâmetro B_0 representa a densidade do fluxo no interior de um vácuo, como está demonstrado na Fig. 21.3*a*.

Vários parâmetros podem ser usados para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos. Um desses parâmetros é a razão entre a permeabilidade em um material e a permeabilidade no vácuo, ou seja

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{21.4}$$

onde μ_r é conhecido por *permeabilidade relativa*, que é um parâmetro adimensional. A permeabilidade ou permeabilidade relativa de um material é uma medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado, ou da facilidade com a qual um campo B pode ser induzido na presença de um campo H externo.

Uma outra grandeza de campo, M, chamada de **magnetização** do sólido, é definida pela expressão

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \tag{21.5}$$

Na presença de um campo H, os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçar o mesmo em virtude dos seus campos magnéticos; o termo $\mu_0 M$ na Eq. 21.5 é uma medida dessa contribuição.

A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado da seguinte maneira:

$$M = \chi_m H \tag{21.6}$$

e χ_m é chamado de **susceptibilidade magnética**, que é adimensional.[1] A susceptibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas da seguinte forma:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \tag{21.7}$$

Existe um análogo dielétrico para cada um dos parâmetros do campo magnético anteriores. Os campos B e H são, respectivamente, análogos ao deslocamento dielétrico, D, e ao campo elétrico, $\mathscr{E}$, enquanto a permeabilidade, μ, é paralela à permissividade, ϵ (compare as Eqs. 21.2 e 19.33). Adicionalmente, a magnetização, M, e a polarização, P, são correlatas (Eqs. 21.5 e 19.34).

As unidades magnéticas podem ser uma fonte de confusão, pois existem na realidade dois sistemas comumente utilizados. As unidades usadas até o momento são do SI [sistema *MKS* (metro-quilograma-segundo) racionalizado]; as outras unidades são originárias do sistema *cgs-uem* (centímetro-grama-segundo-unidade eletromagnética). As unidades para ambos os sistemas, assim como os fatores de conversão apropriados, estão incluídos na Tabela 21.1.

[1] Esse χ_m é tomado como sendo a susceptibilidade volumétrica em unidades SI, a qual, quando multiplicada por H, fornece a magnetização por unidade de volume (metro cúbico) do material. Outras susceptibilidades também são possíveis; consulte o Problema 21.4.

Tabela 21.1 Unidades Magnéticas e Fatores de Conversão para os Sistemas SI e cgs-uem

Grandeza	*Símbolo*	*Unidades SI*		*Unidade cgs-uem*	*Conversão*
		Derivada	*Primária*		
Indução magnética (densidade do fluxo)	B	tesla (Wb/m^2)[a]	kg/s-C	gauss	1 Wb/m^2 = 10^4 gauss
Força do campo magnético	H	amp-volta/m	C/m-s	oersted	1 amp-volta/m = $4\pi \times 10^{-3}$ oersted
Magnetização	M (SI) I (cgs-uem)	amp-volta/m	C/m-s	maxwell/cm^2	1 amp-volta/m = 10^{-3} maxwell/cm^2
Permeabilidade do vácuo	μ_0	henry/m[b]	kg-m/C^2	Adimensional (uem)	$4\pi \times 10^{-7}$ henry/m = 1 uem
Permeabilidade relativa	μ_r (SI) μ' (cgs-uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	$\mu_r = \mu'$
Susceptibilidade	χ_m (SI) χ'_m (cgs-uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	$\chi_m = 4\pi\chi'_m$

[a]As unidades do weber (Wb) são volt-segundo.
[b]As unidades do henry são weber por ampère.

ORIGENS DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma conseqüência dos *momentos magnéticos* que estão associados aos elétrons individuais. Alguns desses conceitos são relativamente complexos e envolvem alguns princípios quânticos-mecânicos que estão além do escopo dessa discussão; conseqüentemente, foram feitas simplificações, e alguns dos detalhes foram omitidos. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que têm sua origem a partir de duas fontes. Uma está relacionada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que possui um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, como está ilustrado esquematicamente na Fig. 21.4*a*.

Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionado ao longo do eixo de rotação, como mostra a Fig. 21.4*b*. Os momentos magnéticos de *spin* podem estar apenas em uma direção "para cima" ou em uma direção antiparalela, "para baixo". Dessa forma, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã que possui momentos magnéticos permanentes orbital e de *spin*.

O momento magnético mais fundamental é o **magnéton de Bohr**, μ_B, que possui uma magnitude de $9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m^2. Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de *spin* é de $\pm\mu_B$ (sinal positivo para o *spin* para cima e negativo para o *spin* para baixo). Além disso, a contribuição do momento magnético orbital é igual a $m_l\mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron, como foi mencionado na Seção 2.3.

Em cada átomo individual, os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; isso também é válido para os momentos de *spin*. Por exemplo, o momento de *spin* de um elétron com *spin* para cima irá cancelar aquele de um elétron com *spin* para baixo. O momento magnético líquido ou global de um átomo é, então, simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de *spin* e levando-se em consideração os cancelamentos de momento. Para um átomo que possui camadas e subcamadas eletrônicas completamente preenchidas com elétrons, quando todos os elétrons são considerados, existe um cancelamento total tanto do momento orbital como do momento de *spin*. Dessa forma, os materiais que são compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente. Essa categoria inclui os gases inertes (He, Ne, Ar etc.), bem como alguns materiais iônicos. Os tipos de magnetismo são o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo; além destes, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são considerados subclasses do ferromagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético aplicado externamente.

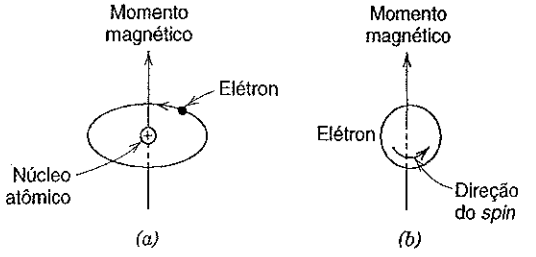


Fig. 21.4 Demonstração do momento magnético que está associado com (*a*) um elétron em órbita, e (*b*) um elétron que está girando ao redor do seu eixo.

21.3 Diamagnetismo e Paramagnetismo

O **diamagnetismo** é uma forma muito fraca de magnetismo que é não permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido através de uma alteração no movimento orbital dos elétrons devido à aplicação de um campo magnético. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena, e em uma direção oposta àquela do campo que foi aplicado. Dessa forma, a permeabilidade relativa, μ_r, é menor do que a unidade (entretanto, apenas um pouco menor), e a susceptibilidade magnética é negativa; isto é, a magnitude do campo B no interior de um sólido diamagnético é menor do que no vácuo. A susceptibilidade volumétrica, χ_m, para ma-

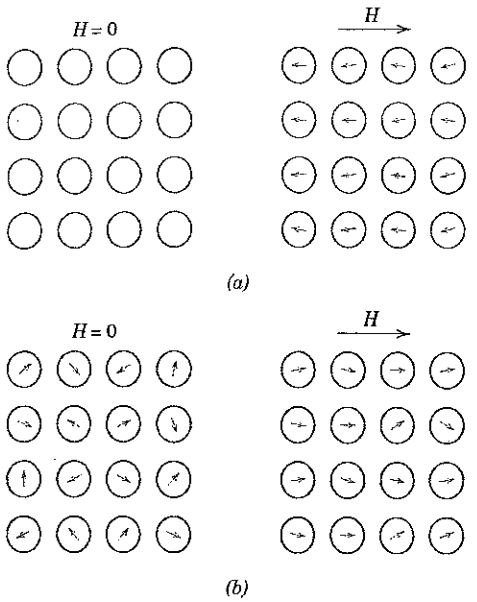


Fig. 21.5 (*a*) A configuração do dipolo atômico para um material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético. Na ausência de um campo externo, não existem dipolos; na presença de um campo, são induzidos dipolos que estão alinhados em direção oposta à direção do campo. (*b*) A configuração do dipolo atômico com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético.

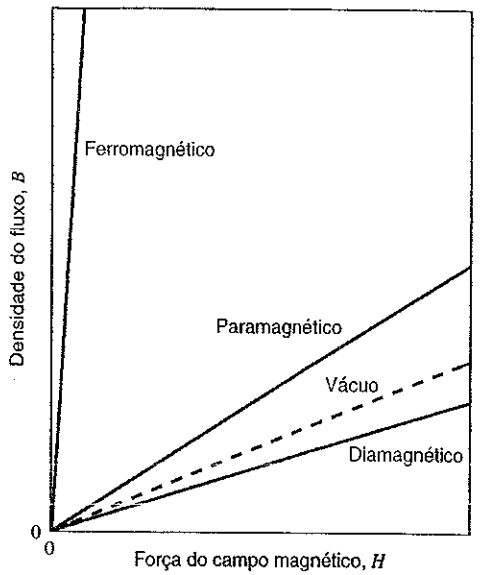


Fig. 21.6 Representação esquemática da densidade do fluxo, B, em função da força do campo magnético, H, para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Tabela 21.2 Susceptibilidades Magnéticas à Temperatura Ambiente para Materiais Diamagnéticos e Paramagnéticos

Diamagnéticos		*Paramagnéticos*	
Material	*Susceptibilidade* χ_m *(volumétrica) (unidades SI)*	*Material*	*Susceptibilidade* χ_m *(volumétrica) (unidades SI)*
Cloreto de sódio	$-1{,}41 \times 10^{-5}$	Alumínio	$2{,}07 \times 10^{-5}$
Cobre	$-0{,}96 \times 10^{-5}$	Cloreto de cromo	$1{,}51 \times 10^{-3}$
Mercúrio	$-2{,}85 \times 10^{-5}$	Cromo	$3{,}13 \times 10^{-4}$
Ouro	$-3{,}44 \times 10^{-5}$	Molibdênio	$1{,}19 \times 10^{-4}$
Óxido de alumínio	$-1{,}81 \times 10^{-5}$	Sódio	$8{,}48 \times 10^{-6}$
Prata	$-2{,}38 \times 10^{-5}$	Sulfato de manganês	$3{,}70 \times 10^{-3}$
Silício	$-0{,}41 \times 10^{-5}$	Titânio	$1{,}81 \times 10^{-4}$
Zinco	$-1{,}56 \times 10^{-5}$	Zircônio	$1{,}09 \times 10^{-4}$

teriais sólidos diamagnéticos é da ordem de -10^{-5}. Quando colocados entre os pólos de um eletroímã forte, os materiais diamagnéticos são atraídos em direção às regiões onde o campo é mais fraco.

A Fig. 21.5*a* ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético para um material diamagnético, com e sem a aplicação de um campo externo; na figura, as setas representam os momentos dipolo atômico, enquanto para as seções anteriores, as setas representavam somente os momentos eletrônicos. A dependência de B em relação ao campo externo H para um material que exibe um comportamento diamagnético está apresentada na Fig. 21.6. A Tabela 21.2 fornece as susceptibilidades de vários materiais diamagnéticos. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; contudo, uma vez que ele é tão fraco, pode ser observado apenas quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes. Essa forma de magnetismo não apresenta qualquer importância prática.

Para alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento dipolo permanente em virtude de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos do *spin* do elétron e/ou orbital. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias, de tal modo que uma peça do material não possui qualquer magnetização macroscópica líquida ou global. Esses dipolos atômicos estão livres para girar, e o **paramagnetismo** resulta quando eles se alinham preferencialmente, através de rotação, com um campo externo, como está mostrado na Fig. 21.5*b*. Esses dipolos magnéticos são atuados individualmente, sem qualquer interação mútua entre dipolos adjacentes. Uma vez que os dipolos se alinham com o campo externo, eles o aumentam, dando origem a uma permeabilidade relativa, μ_r, que é maior do que a unidade, além de uma susceptibilidade magnética que, apesar de relativamente pequena, é positiva. As susceptibilidades para os materiais paramagnéticos variam entre aproximadamente 10^{-5} e 10^{-2} (ver a Tabela 21.2). Uma curva esquemática de B em função de H para um material paramagnético também está mostrada na Fig. 21.6.

Tanto os materiais diamagnéticos como os materiais paramagnéticos são considerados não-magnéticos, pois eles exibem magnetização somente quando se encontram na presença de um campo externo. Ainda, para ambos os tipos de materiais, a densidade do fluxo B no seu interior é quase a mesma que seria no vácuo.

21.4 Ferromagnetismo

Certos materiais metálicos possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes. Essas são as características do **ferromagnetismo**, e são exibidas pelos metais de transição ferro (como ferrita α BCC), cobalto, níquel e alguns dos metais terras-raras, como o gadolínio (Gd). Susceptibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 são possíveis para os

materiais ferromagnéticos. Conseqüentemente, $H << M$, e, a partir da Eq. 21.5, podemos escrever

$$B \cong \mu_0 M \tag{21.8}$$

Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos magnéticos atômicos devidos aos *spins* dos elétrons (*spins* de elétrons não cancelados como conseqüência da estrutura eletrônica). Existe também uma contribuição do momento magnético orbital, a qual é pequena em comparação ao momento de *spin*. Além do mais, em um material ferromagnético, o pareamento de interações faz com que os momentos magnéticos de *spin* líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo. Isso está ilustrado esquematicamente na Fig. 21.7. A origem dessas forças de pareamento não é completamente compreendida, mas acredita-se que elas têm sua origem na estrutura eletrônica do metal. Esse alinhamento mútuo de *spin* existe ao longo de regiões volumétricas relativamente grandes do cristal, conhecidas por **domínios** (ver a Seção 21.7).

A máxima magnetização possível, ou **magnetização de saturação**, M_s, de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo; existe também uma densidade do fluxo de saturação, B_s, correspondente. A magnetização de saturação é igual ao produto do momento magnético líquido para cada átomo pelo número de átomos presentes. Para o ferro, o cobalto e o níquel, os momentos magnéticos líquidos para cada átomo são de 2,22, 1,72 e 0,60 magnétons de Bohr, respectivamente.

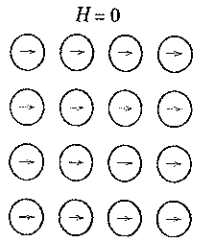


Fig. 21.7 Ilustração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, o qual irá existir mesmo na ausência de um campo magnético externo.

Problema-Exemplo 21.1

Calcule **(a)** a magnetização de saturação e **(b)** a densidade do fluxo de saturação para o níquel, que possui uma densidade de 8,90 g/cm³.

Solução

(a) A magnetização de saturação é simplesmente o produto entre o número de magnétons de Bohr por átomo (0,60, como dado acima), a magnitude do magnéton de Bohr, μ_B, e o número de átomos, N, por metro cúbico, ou seja,

$$M_s = 0{,}60\mu_B N$$

Agora, o número de átomos por metro cúbico está relacionado à densidade, ρ, ao peso atômico, A_{Ni}, e ao número de Avogadro, N_A, da seguinte maneira:

$$N = \frac{\rho N_A}{A_{Ni}}$$

$$= \frac{(8{,}90 \times 10^6\ \text{g/m}^3)(6{,}023 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})}{58{,}71\ \text{g/mol}}$$

$$= 9{,}13 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3$$

Finalmente,

$$M_s = \left(\frac{0{,}60\ \text{magnétons de Bohr}}{\text{átomo}}\right)\left(\frac{9{,}27 \times 10^{-24}\ \text{A-m}^2}{\text{magnétons de Bohr}}\right)\left(\frac{9{,}13 \times 10^{28}\ \text{átomos}}{\text{m}^3}\right)$$

$$= 5{,}1 \times 10^5\ \text{A/m}$$

(b) A partir da Eq. 21.8, a densidade do fluxo de saturação é simplesmente

$$B_s = \mu_0 M_s$$

$$= \left(\frac{4\pi \times 10^{-7}\ \text{H}}{\text{m}}\right)\left(\frac{5{,}1 \times 10^5\ \text{A}}{\text{m}}\right)$$

$$= 0{,}64\ \text{tesla}$$

21.5 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

ANTIFERROMAGNETISMO

Esse fenômeno de pareamento do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em um desses grupos, esse pareamento resulta em um alinhamento antiparalelo; o alinhamento dos momentos de *spin* de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é chamado de **antiferromagnetismo**. O óxido de manganês (MnO) é um material que exibe esse comportamento. É um material cerâmico de natureza iônica, que possui tanto íons Mn^{2+} como íons O^{2-}. Nenhum momento magnético líquido está associado aos íons O^{2-}, uma vez que existe um cancelamento total tanto do momento de *spin* como do momento orbital. Entretanto, os íons Mn^{2+} possuem um momento magnético líquido que é de origem predominantemente de *spin*. Esses íons Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de modo tal que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos. Esse arranjo está representado esquematicamente na Fig. 21.8. Obviamente, os momentos magnéticos opostos se cancelam uns aos outros, e, como conseqüência, o sólido como um todo não possui qualquer momento magnético líquido.

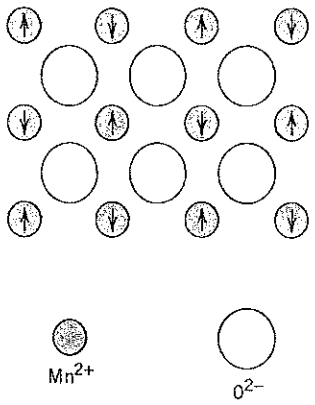


Fig. 21.8 Representação esquemática do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de *spin* para o óxido de manganês antiferromagnético.

FERRIMAGNETISMO

Algumas cerâmicas também exibem uma magnetização permanente, conhecida por **ferrimagnetismo**. As características magnéticas macroscópicas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes; a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Os princípios do ferrimagnetismo são ilustrados com as ferritas cúbicas.[2] Esses materiais iônicos podem ser representados pela fórmula química MFe_2O_4, onde M representa qualquer um dos vários elementos metálicos. A ferrita protótipo é o Fe_3O_4, a magnetita mineral, algumas vezes chamada de pedra-ímã.

A fórmula para o Fe_3O_4 também pode ser escrita como $Fe^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, onde os íons Fe existem nos estados de valência +2 e +3 na razão de 1:2. Existe um momento magnético de *spin* líquido para cada íon Fe^{2+} e Fe^{3+}, o qual corresponde a 4 e 5 magnétons de Bohr, respectivamente, para os dois tipos de íons. Ademais, os íons O^{2-} são magneticamente neutros. Existem interações de pareamentos de *spin* antiparalelos entre os íons Fe, semelhantes em natureza ao antiferromagnetismo. Entretanto, o momento ferrimagnético líquido tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de *spin*.

As ferritas cúbicas possuem uma estrutura cristalina semelhante e inversa à do espinélio, que apresenta simetria cúbica (Seção 13.2). Ela pode ser imaginada como tendo sido gerada pelo empilhamento de planos compactos de íons O^{2-}. Novamente, existem dois tipos de posições que podem ser ocupadas pelos cátions ferro, como está ilustrado na Fig. 13.7. Para um deles, o número de coordenação é 4 (coordenação tetraédrica); isto é, cada íon Fe está envolvido por quatro átomos de oxigênio vizinhos mais próximos. Para o outro tipo de posições, o número de coordenação é 6 (coordenação octaédrica). Com essa estrutura inversa do espinélio, metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) está situada em posições octaédricas, enquanto a outra metade encontra-se em posições tetraédricas. Os íons Fe^{2+}, divalentes, estão todos localizados em posições octaédricas. O fator crítico é o arranjo dos momentos de *spin* dos íons Fe, como está representado na Fig. 21.9 e na Tabela 21.3. Os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} localizados nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente uns aos outros; entretanto, eles estão posicionados em direção oposta à dos íons Fe^{3+} localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Isso resulta do pareamento antiparalelo de íons ferro adjacente. Dessa forma, os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} se cancelam uns aos outros, não dando qualquer contribuição líquida para a magnetização do sólido. Todos os íons Fe^{2+} possuem os seus momentos alinhados na mesma direção, cujo momento total é responsável pela magnetização líquida do sólido (ver a Tabela 21.3). Dessa forma, a magnetização de saturação de um sólido ferrimagnético pode ser calculada a partir do produto do momento magnético de *spin* líquido para cada íon Fe^{2+} pelo número de íons Fe^{2+}; isso iria corresponder ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos dos íons Fe^{2+} na amostra de Fe_3O_4.

Ferritas cúbicas com outras composições podem ser produzidas pela adição de íons metálicos que substituem alguns dos íons ferro na estrutura cristalina. Novamente, a partir da fórmula química para a ferrita, $M^{2+}O^{2-}$—$(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, além do Fe^{2+}, o M^{2+} pode representar íons divalentes tais como o Ni^{2+}, o Mn^{2+}, o Co^{2+} e o Cu^{2+}, cada um dos quais possui um momento

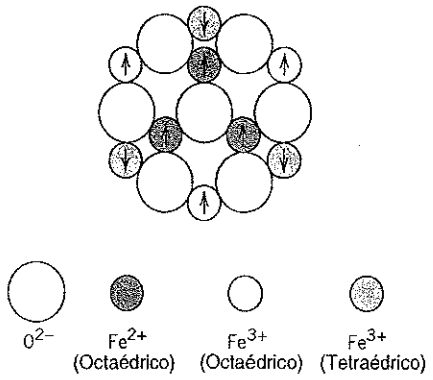


Fig. 21.9 Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de *spin* para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no Fe_3O_4. (De Richard A. Flinn e Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptado sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

[2] A ferrita no sentido magnético não deve ser confundida com a ferrita do ferro α que foi discutida na Seção 9.13; no restante deste capítulo, o termo **ferrita** subentende a cerâmica magnética.

Tabela 21.3 A Distribuição de Momentos Magnéticos de *Spin* para os Íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma Célula Unitária de Fe_3O_4[a]

Cátion	*Sítio Octaédrico do Retículo*	*Sítio Tetraédrico do Retículo*	*Momento Magnético Líquido*
Fe^{3+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	↓↓↓↓ ↓↓↓↓	Cancelamento completo
Fe^{2+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	—	↑↑↑↑ ↑↑↑↑

[a]Cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions.

magnético de *spin* líquido diferente de 4; vários estão listados na Tabela 21.4. Dessa forma, pelo ajuste da composição, podem ser produzidos compostos ferrita com uma variedade de propriedades magnéticas. Por exemplo, a ferrita de níquel possui a fórmula $NiFe_2O_4$. Também podem ser produzidos outros compostos que contêm misturas de dois íons metálicos divalentes, tais como o $(Mn,Mg)Fe_2O_4$, no qual a razão Mn^{2+}:Mg^{2+} pode ser variada; esses materiais são conhecidos como ferritas mistas.

Tabela 21.4 Momentos Magnéticos Líquidos para Seis Cátions

Cátion	*Momento Magnético de Spin Líquido (Magnétons de Bohr)*
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

Materiais cerâmicos que não as ferritas cúbicas também são ferrimagnéticos; esses materiais incluem as ferritas hexagonais e as granadas. As ferritas hexagonais possuem uma estrutura cristalina semelhante à estrutura inversa do espinélio, com simetria hexagonal e não cúbica. A fórmula química para esses materiais pode ser representada por $AB_{12}O_{19}$, onde A é um metal divalente tal como o bário, o chumbo ou o estrôncio, e B é um metal trivalente tal como o alumínio, o gálio, o cromo ou o ferro. Os dois exemplos mais comuns de ferritas hexagonais são o $PbFe_{12}O_{19}$ e o $BaFe_{12}O_{19}$.

As granadas possuem uma estrutura cristalina muito complicada, que pode ser representada pela fórmula geral $M_3Fe_5O_{12}$; aqui, M representa um íon terra-rara tal como o samário, o európio, o gadolínio ou o ítrio. A granada de ferro de ítrio ($Y_3Fe_5O_{12}$), algumas vezes representada por YIG, é o material mais comum desse tipo.

As magnetizações de saturação para os materiais ferrimagnéticos não são tão elevadas quanto para os materiais ferromagnéticos. Por outro lado, as ferritas, sendo materiais cerâmicos, são bons isolantes elétricos. Para algumas aplicações magnéticas, como em transformadores de alta freqüência, é mais desejável uma baixa condutividade elétrica.

Problema-Exemplo 21.2

Calcule a magnetização de saturação para o Fe_3O_4 dado que cada célula unitária cúbica contém 8 íons Fe^{2+} e 16 íons Fe^{3+}, e que o comprimento da aresta da célula unitária é de 0,839 nm.

Solução

Esse problema é resolvido de uma maneira semelhante à do Problema-Exemplo 21.1, exceto pelo fato de que nesse caso a base computacional é por célula unitária, e não por átomo ou íon.

A magnetização de saturação será igual ao produto do número N' de magnétons de Bohr por metro cúbico de Fe_3O_4 pelo momento magnético por magnéton de Bohr, μ_B,

$$M_s = N' \mu_B \tag{21.9}$$

Agora, N' é simplesmente o número de magnétons de Bohr por célula unitária, n_B, dividido pelo volume da célula unitária, V_C, ou seja,

$$N' = \frac{n_B}{V_C} \tag{21.10}$$

Novamente, a magnetização líquida resulta somente dos íons Fe^{2+}. Uma vez que existem 8 íons Fe^{2+} por célula unitária e 4 magnétons de Bohr por íon Fe^{2+}, o valor de n_B é 32. Além do mais, a célula unitária é um cubo, e $V_C = a^3$, onde a é o comprimento da aresta da célula unitária. Portanto,

$$M_s = \frac{n_B \mu_B}{a^3} \tag{21.11}$$

$$= \frac{(32 \text{ magnétons de Bohr/célula unitária})(9{,}27 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2/\text{magnéton de Bohr})}{(0{,}839 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{célula unitária}}$$

$$= 5{,}0 \times 10^5 \text{ A/m}$$

Exemplo de Projeto 21.1

Projete um material magnético à base de ferrita mista cúbica com uma magnetização de saturação de $5{,}25 \times 10^5$ A/m.

Solução

De acordo com o Problema-Exemplo 21.2, a magnetização de saturação para o Fe_3O_4 é de $5{,}0 \times 10^5$ A/m. Para aumentar a magnitude de M_s torna-se necessário substituir uma fração dos íons Fe^{2+} por um íon metálico divalente que possua um momento magnético maior do que o Fe^{2+}, como por exemplo o Mn^{2+}; a partir da Tabela 21.4, pode-se observar que existem 5 magnétons de Bohr/íon Mn^{2+}, em comparação a 4 magnétons de Bohr/Fe^{2+}. Em primeiro lugar, vamos empregar a Eq. 21.11 para calcular o número de magnétons de Bohr por célula unitária (n_B), considerando que a adição dos íons Mn^{2+} não altera o comprimento da aresta da célula unitária (0,839 nm). Dessa forma,

$$n_B = \frac{M_s a^3}{\mu_B}$$

$$= \frac{(5{,}25 \times 10^5 \text{ A/m})(0{,}839 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{célula unitária}}{9{,}27 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2/\text{magnéton de Bohr}}$$

$$= 33{,}45 \text{ magnétons de Bohr/célula unitária}$$

Se deixarmos x representar a fração de íons Mn^{2+} que substituiu os íons Fe^{2+}, então a fração de íons Fe^{2+} que não foi substituída corresponde a $(1 - x)$. Além disso, uma vez que existem 8 íons divalentes por célula unitária, podemos escrever a seguinte expressão:

$$8[5x + 4(1 - x)] = 33{,}45$$

que leva a $x = 0{,}181$. Dessa forma, se 18,1% dos átomos de Fe^{2+} no Fe_3O_4 forem substituídos por íons Mn^{2+}, a magnetização de saturação será aumentada para $5{,}25 \times 10^5$ A/m.

21.6 A Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético

A temperatura também pode influenciar as características magnéticas dos materiais. Convém recordar que o aumento da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar; dessa forma, com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados.

Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, os movimentos térmicos atômicos vão ao contrário das forças de pareamento entre os momentos dipolo atômicos adjacentes, causando algum desalinhamento do dipolo, independente do fato de um campo externo estar presente. Isso resulta em uma diminuição na magnetização de saturação tanto para os materiais ferromagnéticos como para os ferrimagnéticos. A magnetização de saturação é máxima à temperatura de 0 K, em cujas condições as vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, e então cai abruptamente para zero, no que é conhecido por **temperatura Curie**, T_c. Os comportamentos magnetização-temperatura para o ferro e o Fe_3O_4 estão representados na Fig. 21.10. Na T_c, as forças mútuas de pareamento de *spin* são completamente destruídas, de modo tal que para temperaturas acima da T_c tanto os materiais ferromagnéticos como os materiais ferrimagnéticos são paramagnéticos. A magnitude da temperatura Curie varia de material para material; por exemplo, para o ferro, cobalto, níquel e Fe_3O_4, os respectivos valores para a temperatura Curie são de 768, 1120, 335 e 585°C.

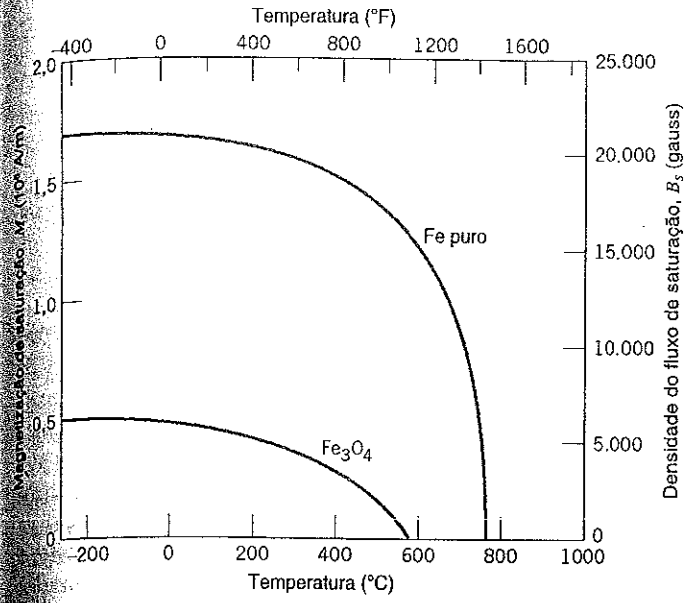


Fig. 21.10 Gráfico da magnetização de saturação como uma função da temperatura para o ferro e o Fe_3O_4. [Adaptado de J. Smit e H. P. J. Wijn, *Ferrites*. Copyright © 1959 por N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland). Reimpresso sob permissão.]

O antiferromagnetismo também é afetado pela temperatura; esse comportamento desaparece no que é conhecido por *temperatura Néel*. A temperaturas acima desse ponto, os materiais antiferromagnéticos também se tornam paramagnéticos.

21.7 Domínios e Histereses

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontre a uma temperatura abaixo da T_c é composto por regiões de pequeno volume onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos dipolo magnéticos na mesma direção, como está ilustrado na Fig. 21.11. Tal região é chamada um domínio,

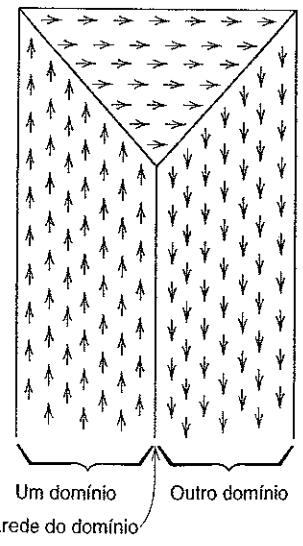


Fig. 21.11 Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. No interior de cada domínio, todos os dipolos estão alinhados, enquanto a direção do alinhamento varia de um domínio para outro.

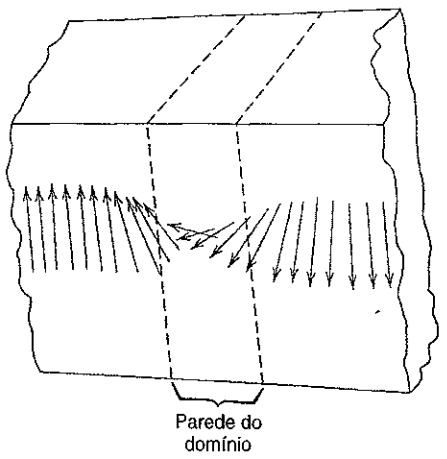


Fig. 21.12 A variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de um domínio. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

e cada um deles está magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios adjacentes estão separados por contornos de domínio ou paredes, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente (Fig. 21.12). Normalmente, os domínios possuem dimensões microscópicas, e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em mais de um único domínio. Dessa forma, em uma peça de material com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios, e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização. A magnitude do campo M para o sólido como um todo é a soma vetorial das magnetizações de todos os domínios, onde a contribuição de cada domínio é ponderada de acordo com a sua fração volumétrica. No caso de uma amostra não magnetizada, a soma vetorial apropriadamente ponderada das magnetizações de todos os domínios é igual a zero.

A densidade do fluxo, B, e a intensidade do campo, H, não são proporcionais para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Se o material estiver inicialmente não magnetizado, então B varia como uma função de H, como está mostrado na Fig. 21.13. A curva começa na origem, e à medida que o valor de H aumenta, o campo B começa a aumentar lentamente, em seguida mais rapidamente, finalmente se nivelando e se tornando independente do valor de H. Esse valor máximo de B é a densidade do fluxo de saturação, B_s, e a magnetização correspondente é a magnetização de saturação, M_s, mencionada anteriormente. Uma vez que a permeabilidade, μ, na Eq. 21.2 é a inclinação da curva de B em função de H, pode-se observar a partir da Fig. 21.13 que a permeabilidade varia e é dependente do valor de H. Ocasionalmente, a inclinação da curva de B em função de H em $H = 0$ é especificada como uma propriedade do material, conhecida por *permeabilidade inicial*, μ_i, como está indicado na Fig. 21.13.

À medida que um campo H é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento dos contornos do domínio. Na Fig. 21.13 estão representadas estruturas esquemáticas do domínio em vários pontos ao longo da curva de B em função de H. Inicialmente, os momentos dos domínios constituintes estão orientados aleatoriamente de tal modo que não existe qualquer campo B (ou M) líquido. À medida que o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favorá-

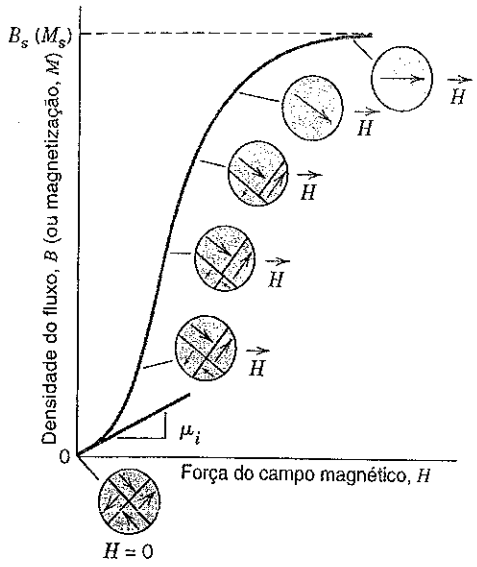


Fig. 21.13 O comportamento de B em função de H para um material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontrava inicialmente não-magnetizado. Estão representadas as configurações dos domínios durante vários estágios da magnetização. A densidade do fluxo da saturação, B_s, a magnetização, M_s, e a permeabilidade inicial, μ_i, também estão indicadas. (Adaptado de O. H. Wyatt e D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.)

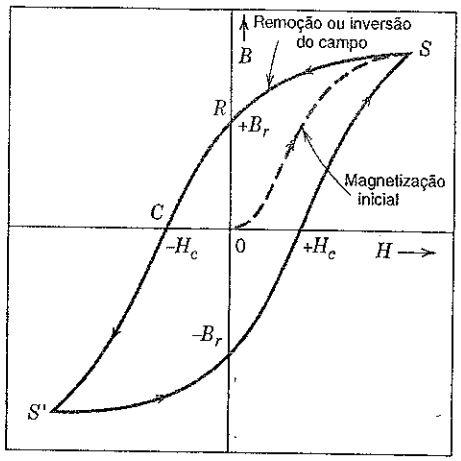


Fig. 21.14 Densidade do fluxo magnético em função da força do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S'). O ciclo da histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência, B_r, e a força coercitiva, H_c, também estão mostradas.

veis (ou que estejam praticamente alinhados) em relação ao campo aplicado crescem à custa daqueles que estão orientados de maneira desfavorável. Esse processo continua com o aumento da força do campo, até que a amostra macroscópica se torne um único domínio, o qual encontra-se praticamente alinhado com o campo. A saturação é atingida quando esse domínio, por meio de rotação, fica orientado com o campo H. A alteração da estrutura do domínio em função do campo magnético para um monocristal de ferro está mostrada na fotografia na página inicial deste capítulo.

A partir da saturação, ponto S na Fig. 21.14, à medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Produz-se um efeito de **histerese**, onde o campo B se defasa em relação ao campo H que é aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. No campo H de zero (ponto R sobre a curva), existe um campo B residual que é chamado de **remanência**, ou densidade do fluxo remanescente ou residual, B_r; o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo.

O comportamento de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados através dos movimentos das paredes dos domínios. Com a reversão da direção do campo da saturação (ponto S na Fig. 21.14), o processo segundo o qual a estrutura do domínio se altera é invertida. Em primeiro lugar, existe uma rotação do único domínio com o campo invertido. Em seguida, domínios que possuem momentos magnéticos alinhados com o novo campo se formam e crescem à custa dos domínios originais. Crítico para essa explicação é a resistência ao movimento de paredes de domínio que ocorre em resposta ao aumento do campo magnético na direção oposta; isso é responsável pela defasagem de B em relação a H, ou a histerese. Quando o campo aplicado atinge zero, existe ainda uma fração volumétrica líquida de domínios que está orientada na direção original, o que explica a existência da remanência B_r.

Para reduzir o campo B no interior da amostra até zero (ponto C na Fig. 21.14), um campo H de magnitude $-H_C$ deve ser aplicado em uma direção oposta à do campo original; H_C é chamado de **coercibilidade**, ou algumas vezes de força coercitiva. Com a continuação do campo aplicado nessa direção inversa, como está indicado na figura, a saturação é finalmente atingida no sentido oposto, correspondendo ao ponto S'. Uma segunda inversão do campo até o ponto da saturação inicial (ponto S) completa o ciclo simétrico da histerese e também produz tanto uma remanência negativa ($-B_r$) como uma coercibilidade positiva ($+H_C$).

A curva de B em função de H na Fig. 21.14 representa um ciclo de histerese que é levado à saturação. Obviamente, não é necessário aumentar o campo H até a saturação antes de inverter a direção do campo; na Fig. 21.15, o ciclo NP mostra uma curva de histerese que corresponde a menos do que a saturação. Ademais, é possível inverter a direção do campo em qualquer ponto da curva e gerar outros ciclos de histerese. Um desses ciclos está indicado na curva de saturação da Fig. 21.15: para o ciclo LM, o campo H é invertido até zero. Um método para desmagnetizar um material ferromagnético ou ferrimagnético consiste em percorrer o ciclo repetidamente com o material em questão, segundo um campo H que alterna direção e diminui em magnitude.

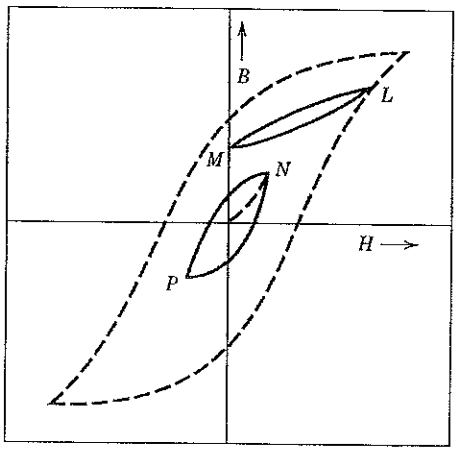


Fig. 21.15 A curva de histerese em condições abaixo das de saturação (curva NP) dentro do ciclo de saturação para um material ferromagnético. O comportamento B-H para a inversão do campo em uma condição que não a de saturação está indicada pela curva LM.

21.8 Materiais Magnéticos Moles

O tamanho e a forma da curva de histerese para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos é de considerável importância prática. A área no interior de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia é manifestada na forma de calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de aumentar a sua temperatura.

Tanto os materiais ferromagnéticos como os materiais ferrimagnéticos são classificados ou como *moles* ou como *duros*, com base nas suas características de histerese. Os **materiais magnéticos moles** são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia têm que ser baixas; um exemplo familiar consiste nos núcleos de transformadores. Por esse motivo, a área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena; ela é caracteristicamente fina e estreita, como está representado na Fig. 21.16. Conseqüentemente, um material magnético mole deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercibilidade. Um material que possui essas propriedades pode atingir a sua magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno (isto é, é facilmente magnetizado e desmagnetizado) e ainda possui baixas perdas de energia por histerese.

O campo de saturação ou magnetização é determinado somente pela composição do material. Por exemplo, em ferritas cúbicas, a substituição de um íon metálico divalente tal como o Ni^{2+} pelo Fe^{2+} no $FeO–Fe_2O_3$ alterará a magnetização de saturação. Contudo, a susceptibilidade e a coercibilidade (H_c), que também influenciam a forma da curva de histerese, são sensíveis a variáveis estruturais, e não à composição. Por exemplo, um baixo valor de coercibilidade corresponde ao movimento fácil das paredes do domínio à medida que o campo magnético muda de magnitude e/ou de direção. Os defeitos estruturais, tais como partículas de uma fase não-magnética ou vazios no material magnético, tendem a restringir o movimento das paredes do domínio, e dessa forma aumentar a coercibilidade. Conseqüentemente, um material magnético mole deve estar isento de tais defeitos estruturais.

Uma outra consideração em relação às propriedades para os materiais magnéticos é a resistividade elétrica. Além das perdas de energia por histerese que foram descritas acima, as perdas de energia podem resultar de correntes elétricas que são induzidas em um material magnético por um campo magnético que varia em magnitude e duração ao longo do tempo; essas são conhecidas por *correntes de turbilhonamento* (*eddy currents*). É sempre desejável minimizar essas perdas de energia nos materiais magnéticos moles pelo aumento da resistividade elétrica. Isso é obtido em materiais ferromagnéticos pela formação de ligas por solução sólida; ligas ferro-silício e ferro-níquel são exemplos. As ferritas cerâmicas são comumente utilizadas para aplicações que exigem materiais magnéticos moles, pois elas são intrinsecamente isolantes elétricos. A sua aplicabilidade é um tanto quanto limitada, contudo, uma vez que possuem susceptibilidades relativamente baixas. As propriedades de uma meia dúzia de materiais magnéticos moles estão apresentadas na Tabela 21.5.

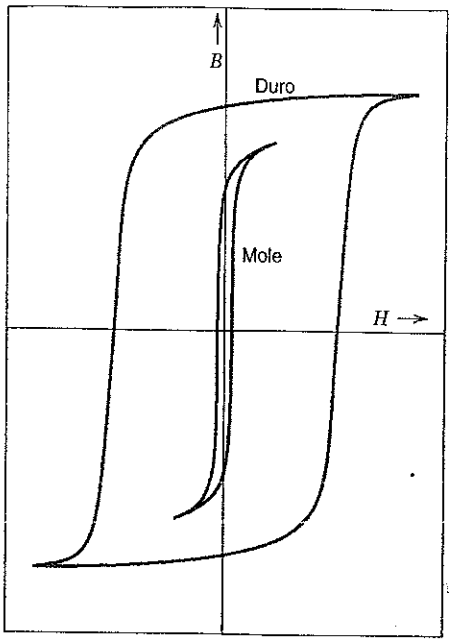


Fig. 21.16 Curvas esquemáticas de magnetização para um material magnético mole e um duro. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Tabela 21.5 Propriedades Típicas para Vários Materiais Magnéticos Moles

Material	*Composição (%p)*	*Permeabilidade Relativa Inicial, μ_i*	*Densidade do Fluxo de Saturação, B_s [tesla (gauss)]*	*Perda por Histerese/Ciclo [J/m³ (erg/cm³)]*	*Resistividade, ρ (Ω-m)*
Lingote de ferro comercial	99,95Fe	150	2,14 (21.400)	270 (2700)	$1,0 \times 10^{-7}$
Ferro-silício (orientado)	97Fe, 3Si	1400	2,01 (20.100)	40 (400)	$4,7 \times 10^{-7}$
Permalloy 45	55Fe, 45Ni	2500	1,60 (16.000)	120 (1200)	$4,5 \times 10^{-7}$
Supermalloy	79Ni, 15Fe, 5Mo, 0,5Mn	75.000	0,80 (8000)	—	$6,0 \times 10^{-7}$
Ferroxcube A	$48MnFe_2O_4$, $52ZnFe_2O_4$	1400	0,33 (3300)	~40 (~400)	2000
Ferroxcube B	$36NiFe_2O_4$, $64ZnFe_2O_4$	650	0,36 (3600)	~35 (~350)	10^7

Fonte: Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, vol. 3, 9th edition, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980.

As características de histerese de materiais magnéticos moles podem ser melhoradas para algumas aplicações através de um tratamento térmico apropriado na presença de um campo magnético. Empregando-se essa técnica, pode-se produzir um ciclo de histerese quadrado, o que é desejável em algumas aplicações envolvendo amplificadores magnéticos e transformadores de pulso. Além disso, os materiais magnéticos moles são usados em geradores, motores, dínamos e circuitos de comutação.

21.9 Materiais Magnéticos Duros

Os materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, que devem possuir uma alta resistência à desmagnetização. Em termos de comportamento de histerese, um **material magnético duro** possui remanência, coercibilidade e fluxo de densidade de saturação elevados, bem como uma baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese. As características de histerese apresentadas por materiais magnéticos duros e materiais magnéticos moles estão comparadas na Fig. 21.16. As duas características mais importantes em relação às aplicações para esses materiais são a coercibilidade e o que é conhecido por "produto da energia", designado por $(BH)_{máx}$. Esse termo $(BH)_{máx}$ corresponde à área do maior retângulo *B-H* que pode ser construído no interior do segundo quadrante da curva de histerese, Fig. 21.17; as suas unidades são kJ/m^3 (MGOe).[3] O valor do produto da energia é representativo da energia exigida para desmagnetizar um ímã permanente; isto é, quanto maior for o valor de $(BH)_{máx}$, mais duro será o material em termos de suas características magnéticas.

Novamente, o comportamento de histerese está relacionado à facilidade com a qual as fronteiras do domínio magnético se movem; pelo impedimento do movimento da parede do domínio, a coercibilidade e a susceptibilidade são melhoradas, de modo tal que um grande campo externo é necessário para que ocorra a desmagnetização. Ainda mais, essas características estão inter-relacionadas à microestrutura do material.

MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS CONVENCIONAIS

Os materiais magnéticos duros se enquadram dento de duas categorias principais, quais sejam: convencional e alta energia. Os materiais convencionais possuem valores de $(BH)_{máx}$ que variam entre aproximadamente 2 e 80 kJ/m^3 (0,25 e 10 MGOe). Esses materiais incluem os materiais ferromagnéticos [aços ímã, ligas cunife (Cu-Ni-Fe), ligas alnico (Al-Ni-Co)], bem como as ferritas hexagonais ($BaO\text{-}6Fe_2O_3$). A Tabela 21.6 apresenta algumas das propriedades críticas de vários destes materiais magnéticos duros.

Os aços magnéticos duros são normalmente ligados com tungstênio e/ou cromo. Sob condições apropriadas de tratamento térmico, esses dois elementos se combinam de imediato com o carbono no aço para formar partículas de precipitado de carbeto de tungstênio e cromo, as quais são particularmente eficazes na obstrução do movimento das paredes dos domínios. Para as outras ligas metálicas, um tratamento térmico apropriado forma,

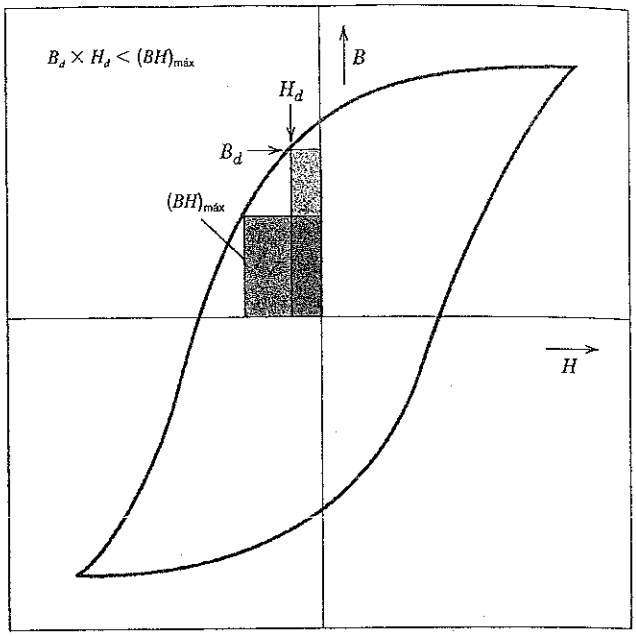


Fig. 21.17 Curva esquemática de magnetização que exibe histerese. Dentro do segundo quadrante estão desenhados dois retângulos do produto da energia *B-H*; a área do retângulo identificado por $(BH)_{máx}$ é a maior possível, e é maior do que a área definida por *Bd-Hd*.

dentro de uma fase matriz não-magnética, pequenas partículas ferro-cobalto altamente magnéticas e de domínio único.

MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS DE ALTA ENERGIA

Os materiais magnéticos permanentes com produtos da energia superiores a aproximadamente 80 kJ/m^3 (10 MGOe) são considerados do tipo de alta energia. Esses são compostos intermetálicos recentemente desenvolvidos que possuem uma variedade de composições; os dois que encontraram exploração comercial são o $SmCo_5$ e o $Nd_2Fe_{14}B$. Suas propriedades magnéticas também estão listadas na Tabela 21.6.

Ímãs Samário-Cobalto

O $SmCo_5$ é um membro de um grupo de ligas que são combinações do cobalto ou ferro com um elemento terra-rara; diversas dessas ligas exibem um comportamento magnético duro de alta energia, porém o $SmCo_5$ é o único que apresenta importância comercial. Os produtos da energia desses materiais $SmCo_5$ [entre 120 e 240 kJ/m^3 (15 e 30 MGOe)] são consideravelmente maiores do que os apresentados pelos materiais magnéticos duros convencionais (Tabela 21.6). Além disso, eles possuem coercibilidades relativamente elevadas. Técnicas de metalurgia do pó são empregadas para fabricar os ímãs $SmCo_5$. O material ligado de forma apropriada é primeiro moído até compor um pó fino; as partículas pulverizadas são alinhadas utilizando-se um campo magnético externo, e são então prensadas no formato desejado. A peça é então sinterizada a uma temperatura elevada, o que é seguido por um outro tratamento térmico que melhora suas propriedades magnéticas.

Ímãs Neodímio-Ferro-Boro

O samário é um material raro e relativamente caro; além disso, o preço do cobalto é variável e as suas fontes não são confiáveis. Conseqüentemente, as ligas $Nd_2Fe_{14}B$ se tornaram os materiais

[3] MGOe é definido como

$$1\ \text{MGOe} = 10^6\ \text{gauss-oersted}$$

Além disso, a conversão de cgs-emu para unidades SI é realizada através da relação

$$1\ \text{MGOe} = 7{,}96\ \text{kJ/m}^3$$

Tabela 21.6 Propriedades Típicas para Vários Materiais Magnéticos Duros

Material	*Composição (%p)*	*Remanência, B_r [tesla (gauss)]*	*Coercibilidade, H_c [amp-volta/m (Oe)]*	*$(BH)_{máx}$ [kJ/m^3 (MGOe)]*	*Temperatura Curie, T_c [°C (°F)]*	*Resistividade, ρ (Ω-m)*
Aço tungstênio	92,8 Fe, 6 W, 0,5 Cr, 0,7 C	0,95 (9500)	5900 (74)	2,6 (0,33)	760 (1400)	$3,0 \times 10^{-7}$
Cunife	20 Fe, 20 Ni, 60 Cu	0,54 (5400)	44.000 (550)	12 (1,5)	410 (770)	$1,8 \times 10^{-7}$
Alnico 8 sinterizado	34 Fe, 7 Al, 15 Ni, 35 Co, 4 Cu, 5 Ti	0,76 (7600)	125.000 (1550)	36 (4,5)	860 (1580)	—
Ferrita 3 sinterizada	$BaO\text{-}6Fe_2O_3$	0,32 (3200)	240.000 (3000)	20 (2,5)	450 (840)	$\sim 10^4$
Terra-rara de cobalto 1	$SmCo_5$	0,92 (9200)	720.000 (9.000)	170 (21)	725 (1340)	$5,0 \times 10^{-7}$
Neodímio-ferro-boro sinterizado	$Nd_2Fe_{14}B$	1,16 (11.600)	848.000 (10.600)	255 (32)	310 (590)	$1,6 \times 10^{-6}$

Fonte: Adaptado de *ASM Handbook*, vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Copyright © 1990 por ASM International. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.

escolhidos para um grande número e uma ampla diversidade de aplicações que exigem materiais magnéticos duros. As coercibilidades e os produtos da energia exibidos por esses materiais são comparáveis com aqueles apresentados pelas ligas samário-cobalto (Tabela 21.6).

O comportamento magnetização-desmagnetização desses materiais é uma função da mobilidade da parede do domínio, a qual, por sua vez, é controlada pela microestrutura final; isto é, tamanho, forma e orientação dos cristalitos ou grãos, bem como natureza e distribuição de quaisquer partículas de segunda fase que estejam presentes. Obviamente, a microestrutura dependerá de como o material é processado. Duas técnicas de processamento diferentes estão disponíveis para a fabricação dos ímãs $Nd_2Fe_{14}B$: metalurgia do pó (sinterização) e solidificação rápida sobre roda girante (*melt spinning*). O procedimento da metalurgia do pó é semelhante àquele utilizado para os materiais à base de $SmCo_5$. Para solidificação rápida, a liga, em sua forma fundida, é temperada muito rapidamente, de modo tal que é produzido ou um material amorfo ou uma fita sólida delgada e com grãos muito finos. Esse material em forma de fita é então pulverizado, compactado de acordo com a forma desejada, e subseqüentemente submetido a um tratamento térmico. A solidificação rápida é o processo mais complexo dentre os dois processos de fabricação; entretanto, este é um processo contínuo, enquanto a metalurgia do pó é um processo em batelada, e por isso possui as suas desvantagens inerentes.

Esses materiais magnéticos duros de alta energia são empregados em uma gama de dispositivos diferentes, em uma variedade de campos tecnológicos. Uma aplicação usual é em motores. Os ímãs permanentes são muito superiores aos eletroímãs no sentido em que os seus campos magnéticos são mantidos continuamente, inclusive sem a necessidade de consumo de energia elétrica; além do mais, nenhum calor é gerado durante a operação. Os motores que usam ímãs permanentes são muito menores do que os seus análogos que empregam eletroímãs, e são largamente utilizados em unidades com potência de frações de cavalo-vapor. As seguintes são aplicações familiares dos ímãs permanentes como motor: em furadeiras e chaves de parafuso sem fio; em automóveis (partida, vidro elétrico, limpador de pára-brisas, esguicho de água e motores de ventiladores); em gravadores de áudio e vídeo; em relógios. Outros dispositivos comuns que empregam esses materiais magnéticos são alto-falantes em sistemas de áudio, pequenos fones de ouvido, aparelhos auditivos e periféricos de computador.

21.10 Armazenamento Magnético

Ao longo dos últimos anos, os materiais magnéticos se tornaram cada vez mais importantes na área de armazenamento de informação; de fato, o arquivamento magnético se tornou uma tecnologia virtualmente universal para o armazenamento de informações eletrônicas. Isso fica evidenciado pela preponderância de fitas de áudio, videocassetes, discos rígidos de computadores, discos flexíveis (*floppy disks*), cartões de crédito etc. Enquanto nos microcomputadores elementos semicondutores servem como memória principal, discos magnéticos são usados como memórias secundárias, pois estes são capazes de armazenar grandes quantidades de informação a um custo menor. Além disso, as indústrias da gravação e da televisão dependem em larga escala de fitas magnéticas para o armazenamento e a reprodução de seqüências de áudio e vídeo.

Essencialmente, os *bytes* de computador, som ou imagens visuais na forma de sinais elétricos são registrados em segmentos muito pequenos do meio de armazenamento magnético — uma fita ou disco. A transferência e a recuperação da fita ou disco é obtida através de um cabeçote indutivo de leitura-gravação, que consiste basicamente em um fio espiral enrolado ao redor de um núcleo de material magnético, no qual um espaçamento é cortado. Os dados são introduzidos (ou "gravados") pelo sinal elétrico no interior do núcleo, e este gera um campo magnético através do espaçamento. Esse campo, por sua vez, magnetiza uma área muito pequena do disco ou fita dentro da proximidade do cabeçote. Com a remoção do campo, a magnetização permanece; isto é, o sinal foi armazenado. As características essenciais desse processo de gravação estão mostradas na Fig. 21.18.

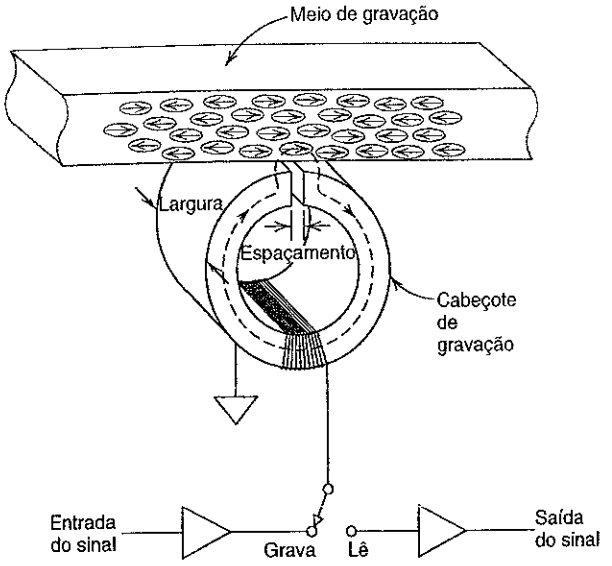


Fig. 21.18 Representação esquemática mostrando como a informação é armazenada e recuperada empregando-se um meio de armazenamento magnético. (De J. U. Lemke, *MRS Bulletin*, Vol. XV, No. 3, p. 31, 1990. Reimpresso com permissão.)

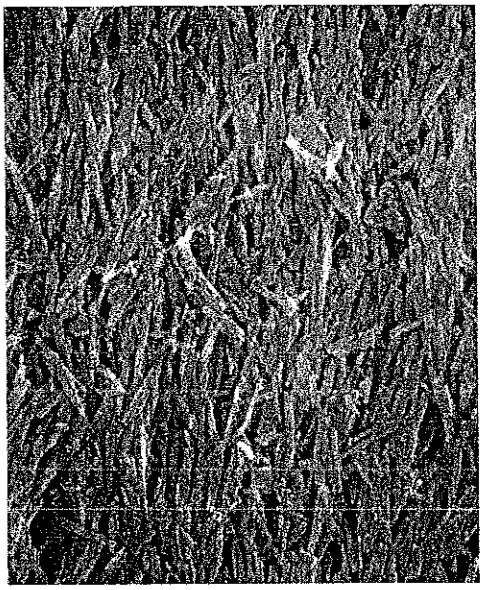


Fig. 21.19 Uma micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura de um disco de armazenamento magnético. As partículas de γ-Fe_2O_3 em forma de agulha estão orientadas e inseridas no interior de uma resina fenólica epóxi. Ampliação de 8000×. (Esta fotografia é uma cortesia de P. Rayner e N. L. Head, IBM Corporation.)

Ainda mais, o mesmo cabeçote pode ser utilizado para recuperar (ou "ler") a informação armazenada. Uma voltagem é induzida quando existe uma mudança no campo magnético à medida que a fita ou disco passa pelo espaçamento da espiral do cabeçote; este campo pode ser amplificado e então convertido novamente na sua forma ou caráter original. Esse processo também está representado na Fig. 21.18.

Recentemente, foram introduzidos cabeçotes híbridos, que consistem em um cabeçote com gravação indutiva e um cabeçote com leitura magneto-resistiva em uma única unidade. No cabeçote magneto-resistivo, a resistência elétrica do elemento magneto-resistivo em forma de película delgada é alterada como resultado de mudanças no campo magnético, no momento em que a fita ou disco passa pelo cabeçote de leitura. Maiores sensibilidades e maiores taxas de transferência de dados tornam os cabeçotes magneto-resistivos muito atraentes.

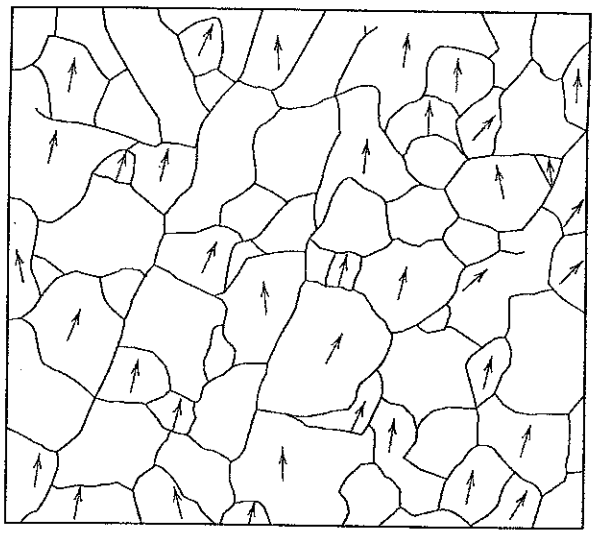
Existem dois tipos principais de meios magnéticos: *particulado* e *película delgada*. Os meios particulados consistem em partículas muito pequenas em forma de agulha, ou acicular, normalmente de ferrita γ-Fe_2O_3 ou CrO_2; estas são aplicadas e ligadas a uma película polimérica (para fitas magnéticas) ou a um disco metálico ou polimérico. Durante a fabricação, essas partículas são alinhadas com os seus eixos mais longos posicionados em uma direção paralela à direção do movimento de passagem em frente ao cabeçote (ver Figs. 21.18 e 21.19). Cada partícula é um único domínio que pode ser magnetizado somente com o seu momento magnético posicionado ao longo desse eixo. São possíveis dois estados magnéticos, que correspondem à magnetização de saturação em uma das direções axiais e na sua direção oposta. Esses dois estados tornam possível o armazenamento de informações em formato digital, como 1 ou 0. Em um sistema, um 1 é representado por uma reversão da direção do campo magnético de uma pequena área do meio de armazenamento para outra à medida que numerosas partículas aciculares de cada uma dessas regiões passam pelo cabeçote. Uma ausência de reversão entre regiões adjacentes é indicada por um 0.

A tecnologia de armazenamento em película delgada é relativamente nova e proporciona maiores capacidades de armazenamento a menores custos. Ela é empregada principalmente em *drives* de disco rígido e consiste em uma estrutura em múltiplas camadas. Uma camada magnética na forma de uma película delgada é o verdadeiro componente de armazenamento (ver Fig. 21.20). Essa película é normalmente uma liga CoPtCr ou CoCrTa, com uma espessura entre 10 e 50 nm (100 a 500 Å). Uma camada de substrato abaixo e acima daquela em que a película delgada se encontra é de cromo puro ou de uma liga de cromo. A película delgada propriamente dita é policristalina, com um tamanho médio do grão situado geralmente entre 10 e 30 nm (100 e 300 Å). Cada grão dentro da película delgada é um único domínio magnético, e é altamente desejável que a forma e o tamanho do grão sejam relativamente uniformes. Para discos de armazenamento magnético que empregam essas películas delgadas, a direção cristalográfica de fácil magnetização para cada grão está alinhada com a direção do movimento do disco (ou a direção oposta) (ver Fig. 21.20). O mecanismo de armazenamento magnético dentro desses grãos de domínio único é o mesmo que para as partículas em forma de agulhas, como foi descrito acima, isto é, os dois estados magnéticos correspondem à magnetização do domínio em uma direção ou na direção do seu equivalente antiparalelo.

A densidade de armazenamento de películas delgadas é maior do que para meios particulados, pois a eficiência de empacotamento de domínios de película delgada é maior do que para as partículas aciculares; as partículas estarão sempre separadas por espaços vazios entre elas. No momento em que este livro estava sendo escrito, as densidades de armazenamento por área para meios particulados eram da ordem de 1×10^8 bit/pol.^{2} ($1{,}5 \times 10^5$ bit/mm^2); para as películas delgadas, as densidades de armazenamento são maiores aproximadamente uma ordem de grandeza [isto é, $\sim 2 \times 10^9$ bit/pol.^{2} (3×10^6 bit/mm^2)].

Com relação às propriedades magnéticas específicas, os ciclos de histerese para esses meios de armazenamento magnético devem ser relativamente grandes e quadrados. Essas características asseguram que o armazenamento será permanente e, além disso, a reversão da magnetização irá resultar ao longo de uma

(a)



(b)

Fig. 21.20 (*a*) Uma micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a microestrutura de uma película delgada de cobalto-cromo-platina usada como meio de armazenamento magnético de alta densidade. A seta na parte superior indica a direção do movimento do meio. Ampliação de 500.000×. (*b*) Uma representação da estrutura do grão para a micrografia eletrônica mostrada em (*a*); as setas em alguns dos grãos indicam a textura ou a direção de fácil magnetização. (De M. R. Kim, S. Guruswamy e K. E. Johnson, *J. Appl. Phys.*, Vol. 74, No. 7, p. 4646, 1993. Reimpresso com permissão.)

faixa estreita de forças do campo aplicado. Para meios de gravação particulados, a densidade do fluxo de saturação varia normalmente na faixa entre 0,4 e 0,6 tesla (4000 e 6000 gauss); para as películas delgadas, B_s está entre 0,6 e 1,2 tesla (6000 e 12.000 gauss). Os valores para a coercibilidade encontram-se normalmente na faixa entre $1,5 \times 10^5$ e $2,5 \times 10^5$ A/m (2000 e 3000 Oe).

21.11 Supercondutividade

A supercondutividade é basicamente um fenômeno elétrico; contudo, a sua discussão foi adiada até esse ponto porque existem implicações magnéticas relacionadas ao estado supercondutor e, além do mais, os materiais supercondutores são usados principalmente nos ímãs capazes de gerar grandes campos.

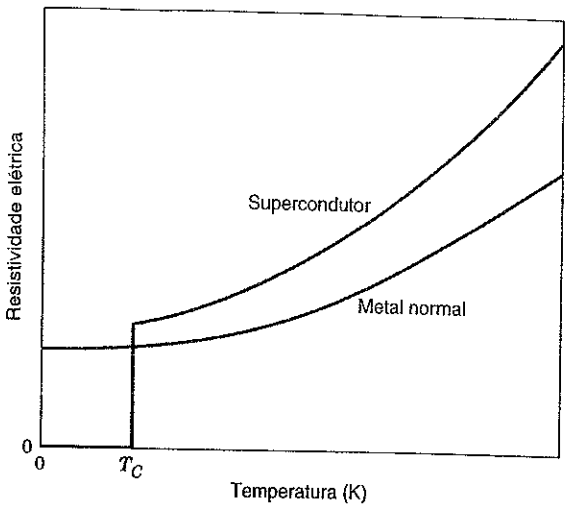


Fig. 21.21 Dependência da resistividade elétrica em relação à temperatura para materiais normalmente condutores e supercondutores, na vizinhança de 0 K.

À medida que a maioria dos metais de alta pureza é resfriada até temperaturas próximas a 0 K, a resistividade elétrica diminui gradualmente, tendendo a um valor pequeno, porém finito, característico de cada metal específico. Existem uns poucos materiais, entretanto, para os quais a resistividade a uma temperatura muito baixa cai abruptamente, desde um valor finito até um valor virtualmente igual a zero, permanecendo neste ponto após um resfriamento adicional. Os materiais que exibem esse último comportamento são chamados *supercondutores*, e a temperatura na qual eles atingem a **supercondutividade** é conhecida por temperatura crítica, T_C.[4] Os comportamentos resistividade-temperatura para materiais supercondutivos e não supercondutivos estão comparados na Fig. 21.21. A temperatura crítica varia de supercondutor para supercondutor, mas encontra-se entre menos de 1 K e aproximadamente 20 K para metais e ligas metálicas. Recentemente, foi demonstrado que alguns óxidos cerâmicos complexos apresentam temperaturas críticas que são superiores a 100 K.

A temperaturas abaixo de T_C, o estado supercondutor irá cessar com a aplicação de um campo magnético relativamente grande, conhecido por campo crítico, H_C, que depende da temperatura e diminui com o aumento da temperatura. O mesmo pode ser dito para a densidade de corrente; isto é, existe uma densidade de corrente aplicada crítica, J_C, abaixo da qual um material é supercondutivo. A Fig. 21.22 mostra esquematicamente a fronteira no espaço temperatura-campo magnético-densidade de corrente que separa os estados normal e supercondutor. A posição dessa fronteira irá, obviamente, depender do material. Para valores de temperatura, campo magnético e densidade de corrente localizados entre a origem e essa fronteira, o material será supercondutivo; fora da fronteira, a condução é normal.

O fenômeno da supercondutividade tem sido explicado de maneira satisfatória através de uma teoria consideravelmente complexa. Essencialmente, o estado supercondutivo resulta das

[4]Na literatura científica, o símbolo T_c é usado para representar tanto a temperatura Curie (Seção 21.6) como a temperatura crítica supercondutora. Estas são entidades totalmente independentes e não devem ser confundidas. Nessa discussão, elas são representadas por T_c e T_C, respectivamente.

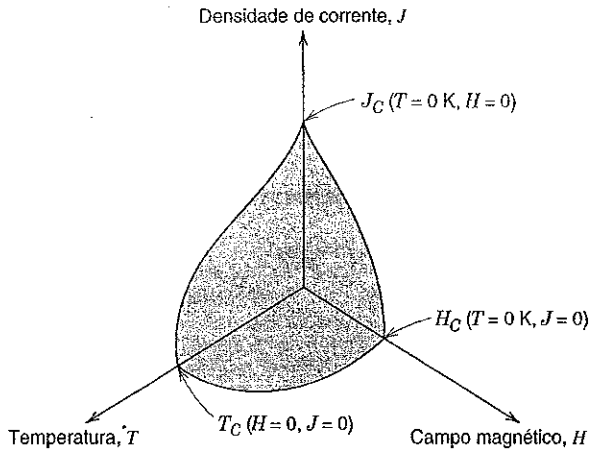


Fig. 21.22 Fronteiras críticas da temperatura, densidade de corrente e campo magnético, que separam os estados supercondutor e condutor normal (esquemático).

interações de atração entre pares de elétrons condutores. Os movimentos desses elétrons pareados se tornam coordenados de modo tal que a dispersão por vibrações térmicas e átomos de impurezas é altamente ineficiente. Dessa forma, a resistividade, sendo proporcional à incidência da dispersão dos elétrons, é igual a zero.

. Com base na resposta magnética, os materiais supercondutores podem ser divididos entre duas classificações, designadas como do tipo I e do tipo II. Os materiais do tipo I, enquanto no estado supercondutor, são completamente diamagnéticos; isto é, a totalidade de um campo magnético aplicado será excluída do corpo do material, um fenômeno conhecido por *efeito Meissner*, que está ilustrado na Fig. 21.23. À medida que o valor de H aumenta, o material permanece diamagnético até ser atingido o campo magnético crítico, H_C. Nesse ponto, a condução se torna normal, e ocorre uma penetração completa do fluxo magnético. Diversos elementos metálicos, incluindo o alumínio, o chumbo, o estanho e o mercúrio, pertencem ao grupo do tipo I.

Os supercondutores do tipo II são completamente diamagnéticos sob campos aplicados baixos, e a exclusão do campo é total. Contudo, a transição do estado supercondutor para o estado normal é gradual e ocorre entre o campo crítico inferior e o campo crítico superior, designados por H_{C1} e H_{C2}, respectivamente. As linhas do fluxo magnético começam a penetrar no interior do corpo do material em H_{C1}, e com o aumento do campo magnético aplicado, essa penetração continua; em H_{C2}, a penetração do campo é completa. Para campos entre H_{C1} e H_{C2}, o material existe no que é chamado um estado misto, onde estão presentes tanto regiões normais como supercondutoras.

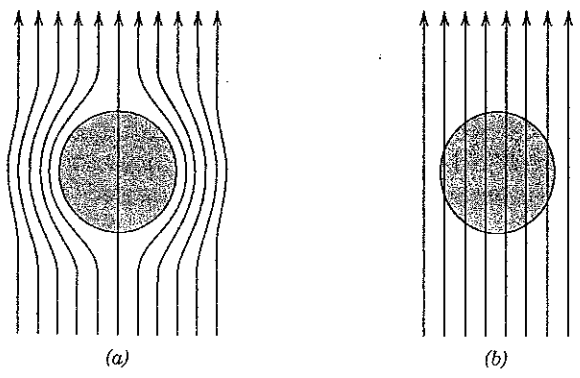


Fig. 21.23 Representação do efeito Meissner. (*a*) Enquanto no estado supercondutor, um corpo de um material (círculo) exclui um campo magnético (setas) do seu interior. (*b*) O campo magnético penetra no mesmo corpo de material uma vez que ele se torna um condutor normal.

Os supercondutores do tipo II são preferidos em relação aos supercondutores do tipo I para a maioria das aplicações práticas em razão das suas temperaturas críticas e de seus campos magnéticos críticos mais elevados. No presente, os três supercondutores mais comumente utilizados são o nióbio-zircônio (Nb-Zr), as ligas nióbio-titânio (Nb-Ti), e o composto intermetálico nióbio-estanho, Nb_3Sn. A Tabela 21.7 lista diversos supercondutores dos tipos I e II, suas temperaturas críticas e as suas densidades críticas do fluxo magnético.

Recentemente, descobriu-se que uma família de materiais cerâmicos que são normalmente isolantes elétricos são supercondutores com temperaturas críticas excessivamente elevadas. A pesquisa inicial concentrou-se no óxido de ítrio bário cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, que possui uma temperatura crítica de aproximadamente 92 K. Esse material tem uma estrutura cristalina complexa do tipo da perovskita (Seção 13.2), e a sua microestrutura está mostrada na Prancha Colorida G. Novos materiais cerâmicos supercondutores aos quais se atribuíram temperaturas críticas ainda mais altas foram e estão sendo atualmente desenvolvidos.

Tabela 21.7 Temperaturas Críticas e Fluxos Magnéticos para Materiais Supercondutores Selecionados

Material	*Temperatura Crítica, T_C (K)*	*Densidade Crítica do Fluxo Magnético, B_C (tesla)*[a]
Elementos[b]		
Tungstênio	0,02	0,0001
Titânio	0,40	0,0056
Alumínio	1,18	0,0105
Estanho	3,72	0,0305
Mercúrio (α)	4,15	0,0411
Chumbo	7,19	0,0803
Compostos e Ligas[b]		
Liga Nb-Ti	10,2	12
Liga Nb-Zr	10,8	11
$PbMo_6S_8$	14,0	45
V_3Ga	16,5	22
Nb_3Sn	18,3	22
Nb_3Al	18,9	32
Nb_2Ge	23,0	30
Compostos Cerâmicos		
$YBa_2Cu_3O_7$	92	—
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	—
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	—
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	153	—

[a]A densidade crítica do fluxo magnético ($\mu_0 H_C$) para os elementos foi medida a 0 K. Para as ligas e compostos, o fluxo é tomado como $\mu_0 H_{C2}$ (em tesla), medido a 0 K.

[b]**Fonte:** Adaptado com permissão de *Materials at Low Temperatures*, R. P. Reed and A. F. Clark, Editors, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1983.

Vários desses materiais, bem como suas temperaturas críticas, estão listados na Tabela 21.7. O potencial tecnológico desses materiais é extremamente promissor, uma vez que as suas temperaturas críticas são superiores a 77 K, o que permite o uso de nitrogênio líquido, um refrigerante muito barato em comparação ao hidrogênio líquido e ao hélio líquido. Esses novos supercondutores cerâmicos não estão isentos de desvantagens, sendo a principal dessas a sua natureza frágil. Essa característica limita a habilidade desses materiais em serem fabricados em formas úteis, tais como fios.

O fenômeno da supercondutividade possui muitas implicações práticas importantes. Ímãs supercondutores capazes de gerar campos fortes com pequeno consumo de energia estão sendo atualmente empregados em equipamentos de pesquisa e testes científicos. Além disso, eles também são usados para equipamentos de imagem por ressonância magnética (MRI — *Magnetic Resonance Imaging*) em medicina, como ferramenta de diagnóstico. Anormalidades em tecidos e órgãos do corpo podem ser detectadas com base na produção de imagens em corte. A análise química de tecidos do corpo também é possível com o emprego da espectroscopia de ressonância magnética (MRS — *Magnetic Resonance Spectroscopy*). Também existem inúmeras outras aplicações potenciais para os materiais supercondutores. Algumas das áreas em exploração incluem (1) a transmissão de energia elétrica através de materiais supercondutores (as perdas de energia seriam extremamente baixas e os equipamentos iriam operar a baixos níveis de tensão); (2) ímãs para aceleradores de partículas de alta energia; (3) mais rápida comutação e transmissão de sinais para computadores; e (4) trens magneticamente levitados de alta velocidade, onde a levitação resulta de repulsão gerada por campo magnético. O principal obstáculo à aplicação ampla desses materiais supercondutores está, obviamente, na dificuldade em se atingir e manter temperaturas extremamente baixas. Espera-se que esse problema venha a ser superado com o desenvolvimento de uma nova geração de supercondutores que apresentem temperaturas críticas razoavelmente elevadas.

RESUMO

As propriedades magnéticas macroscópicas de um material são uma conseqüência de interações entre um campo magnético externo e os momentos dipolo magnéticos dos átomos constituintes. Momentos magnéticos orbital e de *spin* estão associados a cada elétron individual. O momento magnético líquido para um átomo é simplesmente a soma das contribuições de cada um dos seus elétrons, onde existirá um cancelamento dos momentos de *spin* e orbital dos pares eletrônicos.

O diamagnetismo resulta de alterações no movimento orbital dos elétrons que são induzidas por um campo externo. O efeito é extremamente pequeno e se dá em oposição ao campo aplicado. Todos os materiais são diamagnéticos. Os materiais paramagnéticos são aqueles que possuem dipolos atômicos permanentes, os quais são atuados individualmente e estão alinhados na direção de um campo externo. Uma vez que as magnetizações são relativamente pequenas e persistem somente enquanto um campo aplicado está presente, considera-se que os materiais diamagnéticos e paramagnéticos são não-magnéticos.

Magnetizações grandes e permanentes podem ser estabelecidas dentro dos metais ferromagnéticos (Fe, Co, Ni). Os momentos dipolo magnéticos atômicos são de origem de *spin*, os quais estão pareados e mutuamente alinhados com os momentos dos átomos adjacentes.

O pareamento antiparalelo de momentos de *spin* de cátions adjacentes é encontrado em alguns materiais iônicos. Aqueles em que existe um cancelamento total dos momentos de *spin* são conhecidos por antiferromagnéticos. Com o ferrimagnetismo, a magnetização permanente é possível, pois o cancelamento do momento de *spin* é incompleto. Para as ferritas cúbicas, a magnetização resulta dos íons divalentes (por exemplo, Fe^{2+}) que estão localizados em sítios octaédricos do retículo, cujos momentos de *spin* estão todos mutuamente alinhados.

Com o aumento da temperatura, maiores vibrações térmicas tendem a contrabalançar as forças de pareamento do dipolo em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Conseqüentemente, a magnetização de saturação diminui gradualmente com a temperatura, até a temperatura Curie, em cujo ponto ela cai para próximo de zero; acima de T_c, esses materiais são paramagnéticos.

Abaixo da sua temperatura Curie, um material ferromagnético ou ferrimagnético é composto por domínios — regiões com pequeno volume onde todos os momentos dipolo líquidos estão mutuamente alinhados e a magnetização está saturada. A magnetização total do sólido é simplesmente a soma vetorial apropriadamente ponderada das magnetizações de todos esses domínios. À medida que um campo magnético externo é aplicado, domínios com vetores de magnetização orientados na direção do campo crescem à custa de domínios que possuem orientações de magnetização desfavoráveis. Sob condições de saturação total, o sólido inteiro consiste em um único domínio, e a magnetização está alinhada com a direção do campo. A alteração na estrutura do domínio com o aumento ou a inversão de um campo magnético é obtida através do movimento das paredes do domínio. Tanto a histerese (o retardo do campo B em relação ao campo aplicado H) como a magnetização permanente (ou remanência) resultam da resistência ao movimento dessas paredes de domínio.

Para os materiais magnéticos moles, o movimento das paredes dos domínios é fácil durante os processos de magnetização e desmagnetização. Conseqüentemente, eles possuem pequenos ciclos de histerese, assim como pequenas perdas de energia. O movimento das paredes do domínio é muito mais difícil no caso dos materiais magnéticos duros, o que resulta em maiores ciclos de histerese; uma vez que campos maiores são exigidos para desmagnetizar esses materiais, a magnetização é mais permanente.

O armazenamento de informações é obtido com o emprego de materiais magnéticos nas formas tanto de particulados com formato de agulhas, como de películas delgadas.

A supercondutividade tem sido observada em uma variedade de materiais, onde, mediante resfriamento e na vizinhança da temperatura do zero absoluto, a resistividade elétrica desaparece. O estado supercondutor cessa sua existência caso a temperatura, o campo magnético ou a densidade de corrente excedam o valor crítico. Para supercondutores do tipo I, a exclusão do campo magnético é completa abaixo de um campo crítico, e a penetração do campo é completa uma vez que H_C seja excedido. Essa penetração é gradual em função do aumento do campo magnético no caso de materiais do tipo II. Estão sendo desenvolvidos novos óxidos cerâmicos complexos com temperaturas críticas relativamente elevadas, os quais permitem o uso de nitrogênio líquido, de baixo custo, como refrigerante.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Antiferromagnetismo
Coercibilidade
Densidade do fluxo magnético
Diamagnetismo
Domínio
Ferrimagnetismo
Ferrita (cerâmica)
Ferromagnetismo
Força do campo magnético
Histerese
Indução magnética
Magnetização
Magnetização de saturação
Magnéton de Bohr
Material magnético duro
Material magnético mole
Paramagnetismo
Permeabilidade
Remanência
Supercondutividade
Susceptibilidade magnética
Temperatura Curie

REFERÊNCIAS

Azaroff, L. V. and J. J. Brophy, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, Chapter 13. Reprinted by TechBooks, Marietta, OH.

Brockman, F. G., "Magnetic Ceramics—A Review and Status Report," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 47, No. 2, February 1968, pp. 186–194.

Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1972.

Keffer, F., "The Magnetic Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 222–234.

Rose, R. M., L. A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1966, Chapters 9–11.

Teeble, R. S. and D. J. Craik, *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, New York, 1969. Reprinted by Books on Demand, Ann Arbor, MI.

Wert, C. A. and R. M. Thomson, *Physics of Solids*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, Chapters 20–22.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

21.1 Uma bobina de arame com 0,20 m de comprimento e que possui 200 voltas carrega uma corrente de 10 A.

(a) Qual é a magnitude da força do campo magnético, H?
(b) Calcule a densidade do fluxo, B, se a bobina encontra-se no vácuo.
(c) Calcule a densidade do fluxo dentro de uma barra de titânio que está posicionada no interior da bobina. A susceptibilidade para o titânio pode ser encontrada na Tabela 21.2.
(d) Calcule a magnitude da magnetização, M.

21.2 Uma bobina de arame com 0,10 m de comprimento e que possui 15 voltas carrega uma corrente de 1,0 A.

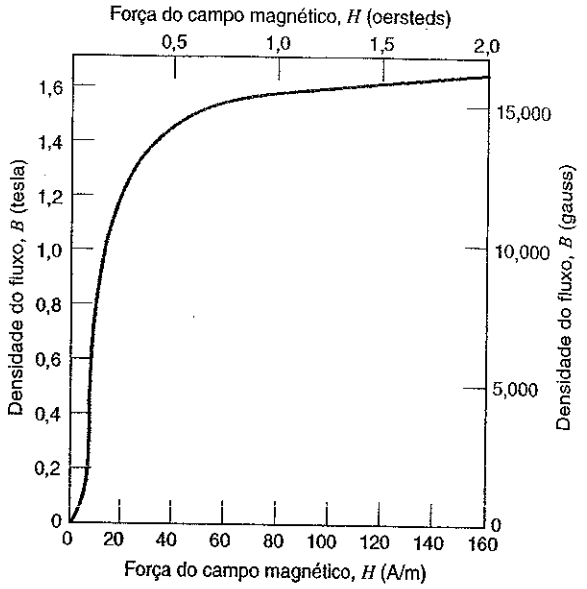


Fig. 21.24 Curva da magnetização inicial B em função de H para uma liga ferro-silício.

(a) Calcule a densidade do fluxo se a bobina encontra-se no vácuo.
(b) Uma barra de uma liga ferro-silício, para a qual o comportamento B-H está mostrado na Fig. 21.24, está posicionada no interior da bobina. Qual é a densidade do fluxo no interior desta barra?
(c) Suponha que uma barra de molibdênio esteja agora localizada no interior da bobina. Qual corrente deve ser usada para produzir o mesmo campo B no Mo que foi produzido na liga ferro-silício (parte b) usando 1,0 A?

21.3 Demonstre que a permeabilidade relativa e a susceptibilidade magnética estão relacionadas de acordo com a Eq. 21.7.

21.4 É possível expressar a susceptibilidade magnética, χ_m, em diversas unidades diferentes. Para a discussão deste capítulo, χ_m foi usado para designar a susceptibilidade volumétrica em unidades SI, isto é, a grandeza que dá a magnetização por unidade de volume (m^3) de material quando multiplicada por H. A susceptibilidade mássica, χ_m(kg), fornece o momento magnético (ou magnetização) por quilograma de material quand o multiplicado por H; e, de maneira semelhante, a susceptibilidade atômica, χ_m(a), fornece a magnetização por quilograma-mol. As duas últimas grandezas estão relacionadas a χ_m através das relações

$$\chi_m = \chi_m(\text{kg}) \times \text{densidade mássica (em kg/m}^3\text{)}$$

$$\chi_m(\text{a}) = \chi_m(\text{kg}) \times \text{peso atômico (em kg)}$$

Quando se usa o sistema cgs-uem, existem parâmetros comparáveis, os quais podem ser designados por χ'_m, χ'_m(g), e χ'_m(a); χ'_m os valores de χ_m e χ'_m estão relacionados de acordo com a Tabela 21.1. De acordo com a Tabela 21.2, o valor de χ_m para a prata é de $-2{,}38 \times 10^{-5}$; converta esse valor nas outras cinco susceptibilidades.

21.5 **(a)** Explique as duas fontes de momentos magnéticos para os elétrons.
(b) Todos os elétrons possuem um momento magnético líquido? Por que sim, ou por que não?

(c) Todos os átomos possuem um momento magnético líquido? Por que sim, ou por que não?

21.6 A densidade do fluxo magnético no interior de uma barra de um dado material é de 0,435 tesla para um campo H de $3,44 \times 10^5$ A/m. Calcule o seguinte para esse material: **(a)** a permeabilidade magnética, e **(b)** a susceptibilidade magnética. **(c)** Qual(is) o(s) tipo(s) de magnetismo você sugeriria estar(em) sendo exibido(s) por esse material? Por quê?

21.7 A magnetização no interior de uma barra de uma dada liga metálica é de $3,2 \times 10^5$ A/m para um campo H de 50 A/m. Calcule o seguinte: **(a)** a susceptibilidade magnética, **(b)** a permeabilidade, e **(c)** a densidade do fluxo magnético no interior desse material. **(d)** Qual(is) o(s) tipo(s) de magnetismo você sugeriria estar(em) sendo exibido(s) por esse material? Por quê?

21.8 Calcule **(a)** a magnetização de saturação e **(b)** a densidade do fluxo de saturação para o cobalto, que possui um momento magnético líquido por átomo de 1,72 magnétons de Bohr e uma densidade de 8,90 g/cm^3.

21.9 Confirme que existem 2,2 magnétons de Bohr associados com cada átomo de ferro, dada uma magnetização de saturação de $1,70 \times 10^6$ A/m, que o ferro possui uma estrutura cristalina CCC, e que o comprimento da aresta da célula unitária é de 0,2866 nm.

21.10 Admita que exista algum metal hipotético que exibe comportamento ferromagnético e que possui (1) uma estrutura cristalina cúbica simples (Fig. 3.22), (2) um raio atômico de 0,153 nm, e (3) uma densidade do fluxo de saturação de 0,76 tesla. Determine o número de magnétons de Bohr por átomo para este material.

21.11 Existe um momento magnético líquido associado a cada átomo nos materiais paramagnéticos e ferromagnéticos. Explique por que os materiais ferromagnéticos podem ser magnetizados permanentemente enquanto os materiais paramagnéticos não podem.

21.12 Cite as principais semelhanças e diferenças entre os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

21.13 Qual é a diferença entre a estrutura cristalina do espinélio e a estrutura cristalina inversa do espinélio?

21.14 Consulte uma outra referência onde a regra de Hund seja citada, e com base nesta explique os momentos magnéticos líquidos para cada um dos cátions que estão listados na Tabela 21.4.

21.15 Estime **(a)** a magnetização de saturação, e **(b)** a densidade do fluxo de saturação da ferrita de níquel [$(NiFe_2O_4)_8$], a qual possui um comprimento da aresta da célula unitária de 0,8337 nm.

21.16 A fórmula química para a ferrita de manganês pode ser escrita como $(MnFe_2O_4)_8$, pois existem oito unidades de fórmula por célula unitária. Se este material possui uma magnetização de saturação de $5,6 \times 10^5$ A/m e uma densidade de 5,00 g/cm^3, estime o número de magnétons de Bohr que estão associados com cada íon Mn^{2+}.

21.17 A fórmula para a granada de ferro de ítrio ($Y_3Fe_5O_{12}$) pode ser escrita na forma $Y_3^c Fe_2^a Fe_3^d O_{12}$, onde os índices sobrescritos a, c e d representam diferentes sítios onde os íons Y^{3+} e Fe^{3+} estão localizados. Os momentos magnéticos de *spin* para os íons Y^{3+} e Fe^{3+} posicionados nos sítios a e c estão orientados paralelos uns aos outros, e antiparalelos aos íons Fe^{3+} nos sítios d. Calcule o número de magnétons de Bohr que estão associados com cada íon Y^{3+}, dadas as seguintes informações: (1) cada célula unitária consiste em oito unidades da fórmula ($Y_3Fe_5O_{12}$); (2) a célula unitária é cúbica com um comprimento de aresta de 1,2376 nm; (3) a magnetização de saturação para este material é de $1,0 \times 10^4$ A/m; e (4) considere que existem 5 magnétons de Bohr associados com cada íon Fe^{3+}.

21.18 Explique por que repetidas quedas de um ímã permanente sobre o chão irão fazer com que ele se torne desmagnetizado.

21.19 Explique sucintamente por que a magnitude da magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura para materiais ferromagnéticos, e por que o comportamento ferromagnético cessa acima da temperatura Curie.

21.20 Descreva sucintamente o fenômeno da histerese magnética, e por que ela ocorre para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

21.21 Esboce esquematicamente em um único gráfico o comportamento de B em função de H para um material ferromagnético **(a)** a 0 K, **(b)** a uma temperatura imediatamente abaixo da sua temperatura Curie, e **(c)** a uma temperatura imediatamente acima da sua temperatura Curie. Explique sucintamente por que essas curvas possuem formas diferentes.

21.22 Esboce esquematicamente o comportamento de histerese para um material ferromagnético que é gradualmente desmagnetizado sendo submetido a ciclos em um campo H que muda de direção e diminui de magnitude.

21.23 Cite as diferenças entre os materiais magnéticos duros e os materiais magnéticos moles, em termos tanto de seus comportamentos de histerese como das suas aplicações típicas.

21.24 Admita que o ferro comercial (99,95%p Fe) na Tabela 21.5 atinja exatamente o ponto de saturação quando inserido no interior da bobina do Problema 21.1. Calcule a magnetização de saturação.

21.25 A Fig. 21.25 mostra a curva de B em função de H para uma liga de aço.

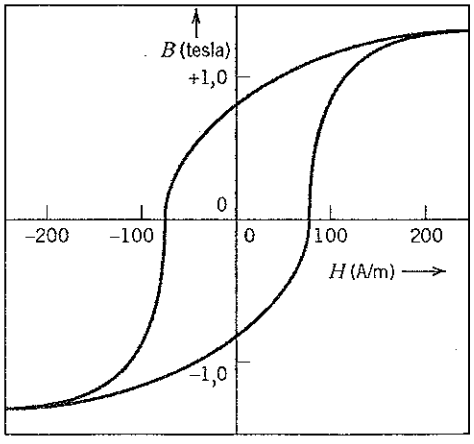


Fig. 21.25 Ciclo completo de histerese magnética para uma liga de aço.

(a) Qual é a densidade do fluxo de saturação?
(b) Qual é a magnetização de saturação?
(c) Qual é a remanência?
(d) Qual é a coercibilidade?
(e) Com base nos dados nas Tabelas 21.5 e 21.6, você classificaria esse material como um material magnético mole ou um material magnético duro? Por quê?

21.26 Um material ferromagnético possui uma remanência de 1,25 tesla e uma coercibilidade de 50.000 A/m. A saturação é obtida a uma intensidade do campo magnético de 100.000 A/m, na qual a densidade do fluxo magnético é de 1,50 tesla. Usando esses dados, esboce toda a curva de histerese na região entre $H = -100.000$ e $+100.000$ A/m. Certifique-se de botar em escala e identificar ambos os eixos coordenados.

21.27 Os seguintes dados aplicam-se para um aço de transformador:

H (A/m)	*B* (teslas)	*H* (A/m)	*B* (teslas)
0	0	200	1,04
10	0,03	400	1,28
20	0,07	600	1,36
50	0,23	800	1,39
100	0,70	1000	1,41
150	0,92		

(a) Construa um gráfico de *B* em função de *H*.
(b) Quais são os valores da permeabilidade inicial e da permeabilidade relativa inicial?
(c) Qual é o valor da permeabilidade máxima?
(d) Em aproximadamente qual campo *H* essa permeabilidade máxima ocorre?
(e) A que susceptibilidade magnética essa permeabilidade máxima corresponde?

21.28 Um ímã em barra de ferro com uma coercibilidade de 4000 A/m deve ser desmagnetizado. Se a barra for inserida no interior de uma bobina de arame cilíndrica, com 0,15 m de comprimento e 100 voltas, qual será a corrente elétrica exigida para gerar o campo magnético necessário?

21.29 Uma barra feita a partir de uma liga ferro-silício e que exibe o comportamento *B-H* que está mostrado na Fig. 21.24 é inserida no interior de uma bobina de arame com 0,20 m de comprimento e 60 voltas, através da qual passa uma corrente de 0,1 A.

(a) Qual é o campo *B* no interior desta barra?
(b) Neste campo magnético,
(i) Qual é a permeabilidade?
(ii) Qual é a permeabilidade relativa?
(iii) Qual é a susceptibilidade?
(iv) Qual é a magnetização?

21.30 É possível, de diversas maneiras (por exemplo, através de alterações na microestrutura e de adições de impurezas), controlar a facilidade com que as paredes de domínio se movem em função de modificações no campo magnético para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Esboce um ciclo esquemático de histerese de *B* em função de *H* para um material ferromagnético, e superponha neste gráfico as alterações no ciclo que iriam ocorrer se os movimentos das fronteiras dos domínios fossem impedidos.

21.31 Explique sucintamente a maneira segundo a qual as informações são armazenadas magneticamente.

21.32 Para um material supercondutor a uma temperatura T abaixo da sua temperatura crítica T_C, o campo crítico $H_C(T)$ depende da temperatura de acordo com a relação

$$H_C(T) = H_C(0)\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right) \qquad (21.12)$$

onde $H_C(0)$ é o campo crítico a 0 K.

(a) Usando os dados na Tabela 21.7, calcule os campos magnéticos críticos para o estanho a 1,5 e 2,5 K.
(b) Até qual temperatura o chumbo deve ser resfriado em um campo magnético de 20.000 A/m para que se torne supercondutor?

21.33 Usando a Eq. 21.12, determine quais dos elementos supercondutores listados na Tabela 21.7 são supercondutores a 3 K e em um campo magnético de 15.000 A/m.

21.34 Cite as diferenças entre os supercondutores do tipo I e do tipo II.

21.35 Descreva sucintamente o efeito Meissner.

21.36 Cite a principal limitação exibida pelos novos materiais supercondutores que possuem temperaturas críticas relativamente elevadas.

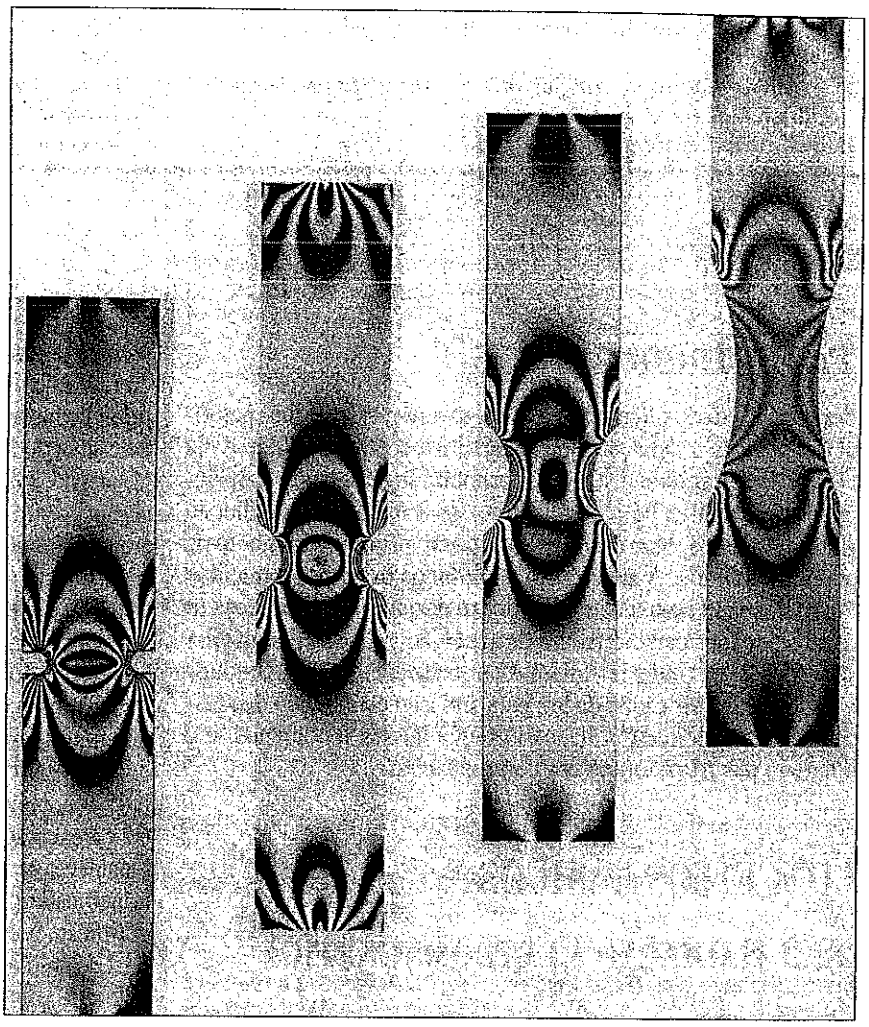
Problemas de Projeto

21.P1 Deseja-se uma liga cobalto-níquel que possua uma magnetização de saturação de $1,3 \times 10^6$ A/m. Especifique a sua composição em porcentagem em peso de níquel. O cobalto possui uma estrutura cristalina HC com uma razão *c/a* de 1,623, enquanto a solubilidade máxima do Ni no Co à temperatura ambiente é de aproximadamente 35%p. Considere que o volume da célula unitária para essa liga seja o mesmo do Co puro.

21.P2 Projete um material magnético cúbico de ferrita mista que tenha uma magnetização de saturação de $4,6 \times 10^5$ A/m.

Capítulo 22 / Propriedades Óticas

Os quatro bastões entalhados e transparentes mostrados nessa fotografia demonstram o fenômeno da *fotoelasticidade*. Quando deformada elasticamente, as propriedades óticas (por exemplo, o índice de refração) de uma amostra fotoelástica se tornam anisotrópicas. Usando um sistema ótico especial e luz polarizada, a distribuição de tensões no interior da amostra pode ser deduzida a partir das bordas de interferência que são produzidas. Essas bordas no interior das quatro amostras fotoelásticas mostradas na fotografia indicam como a concentração e a distribuição de tensões mudam em função da geometria do entalhe para uma tensão de tração axial. (Esta fotografia é uma cortesia de Measurements Group, Inc., Raleigh, North Carolina, U.S.)



Por que Estudar as *Propriedades Óticas* dos Materiais?

Quando os materiais são expostos a radiação eletromagnética, às vezes é importante ser capaz de prever e alterar as respostas desses materiais. Isso é possível quando estamos familiarizados com as suas propriedades óticas e compreendemos os mecanismos responsáveis pelos seus comportamentos óticos. Por exemplo, na Seção 22.14, relacionada aos materiais das fibras óticas, observamos que o desempenho das fibras óticas é aumentado pela introdução de uma variação gradual do índice de refração (isto é, um índice em grau) na superfície exterior da fibra. Isso é obtido através da adição de impurezas específicas sob concentrações controladas.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. **Calcular a energia de um fóton dada a sua freqüência e o valor da constante de Planck.**
2. **Descrever sucintamente a polarização eletrônica que resulta das interações entre a radiação eletromagnética e os átomos. Citar duas conseqüências da polarização eletrônica.**
3. **Explicar sucintamente por que os materiais metálicos são opacos à luz visível.**
4. **Definir *índice de refração*.**
5. **Descrever o mecanismo da absorção de fótons para (a) isolantes e semicondutores de alta pureza e (b) isolantes e semicondutores que contêm defeitos eletricamente ativos.**
6. **Para materiais dielétricos inerentemente transparentes, observar três fontes de espalhamento interno que podem levar à translucidez e à opacidade.**
7. **Descrever sucintamente a construção e a operação de lasers de rubi e semicondutores.**

22.1 INTRODUÇÃO

Por "propriedade ótica" subentende-se a resposta de um material à exposição à radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível. Esse capítulo discute, em primeiro lugar, alguns dos princípios e conceitos básicos relacionados à natureza da radiação eletromagnética, bem como as suas possíveis interações com os materiais sólidos. A seguir, são explorados os comportamentos óticos dos materiais metálicos e dos materiais não-metálicos em termos das suas características de absorção, reflexão e transmissão. As seções finais resumem a luminescência, a fotocondutividade e a amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação (laser), além da utilização prática desses fenômenos, e o emprego das fibras óticas em comunicações.

CONCEITOS BÁSICOS

22.2 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

No sentido clássico, a radiação eletromagnética é considerada como sendo ondulatória, consistindo em componentes de campo elétrico e de campo magnético, os quais são perpendiculares um ao outro e também à direção da propagação (Fig. 22.1). A luz, o calor (ou energia radiante), o radar, as ondas de rádio e os raios x são todos formas de radiação eletromagnética. Cada uma dessas formas é caracterizada principalmente por uma faixa específica de comprimentos de onda e também de acordo com a técnica segundo a qual ela é gerada. O *espectro eletromagnético* da radiação abrange a larga faixa que vai desde os raios γ (emitidos pelos materiais radioativos), com comprimentos de onda da ordem de 10^{-12} m (10^{-3} nm), e passa pelos raios x, ultravioleta, visível, infravermelho e, finalmente, as ondas de rádio, com comprimentos de onda tão longos quanto 10^5 m. Esse espectro, em uma escala logarítmica, está mostrado na Fig. 22.2.

A luz visível está localizada dentro de uma região muito estreita do espectro, em comprimentos de onda que variam entre aproximadamente 0,4 μm (4×10^{-7} m) e 0,7 μm. A cor percebida é determinada pelo comprimento de onda; por exemplo, a radiação com comprimento de onda de aproximadamente 0,4 μm tem uma aparência violeta, enquanto as cores verde e vermelha ocorrem em comprimentos de onda de aproximadamente 0,5 e 0,65 μm, respectivamente. As faixas espectrais para as diferentes cores estão incluídas na Fig. 22.2. A luz branca consiste simplesmente na mistura de todas as cores. A discussão a seguir está relacionada principalmente a essa radiação visível, que é, por definição, a única radiação à qual a vista humana é sensível.

Toda radiação eletromagnética atravessa um vácuo à mesma velocidade, a da luz, qual seja, 3×10^8 m/s (186.000 milhas/s). Essa velocidade, c, está relacionada à permissividade elétrica do vácuo, ϵ_0, e à permeabilidade magnética do vácuo, μ_0, através da relação

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \tag{22.1}$$

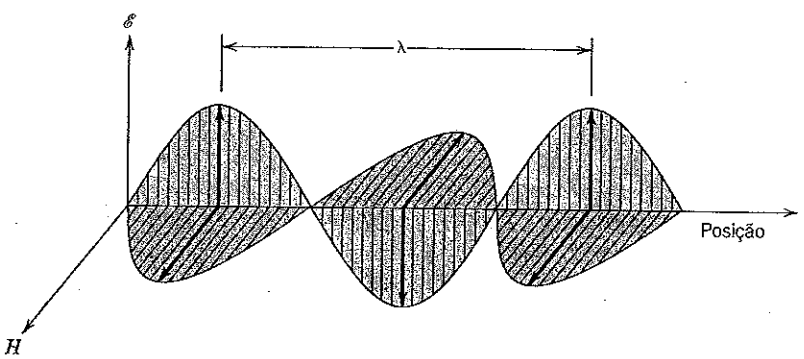


Fig. 22.1 Uma onda eletromagnética mostrando as componentes do campo elétrico $\mathscr{E}$ e do campo magnético H, bem como o comprimento de onda λ.

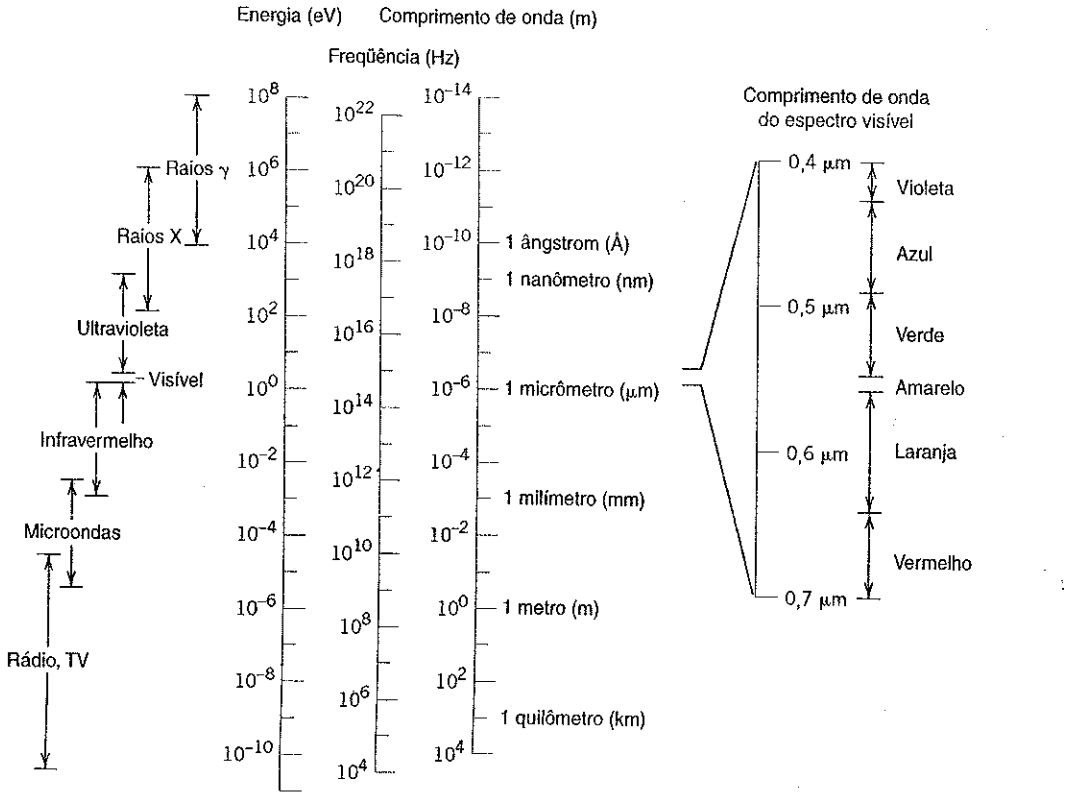


Fig. 22.2 O espectro da radiação eletromagnética, incluindo as faixas de comprimentos de onda para as várias cores no espectro visível.

Dessa forma, existe uma associação entre a constante eletromagnética, c, e essas constantes elétrica e magnética.

Além disso, a freqüência, υ, e o comprimento de onda, λ, da radiação eletromagnética são uma função da velocidade, conforme a relação

$$c = \lambda \upsilon \tag{22.2}$$

A freqüência é expressa em termos de hertz (Hz), e 1 Hz = 1 ciclo por segundo. As faixas de freqüência para as várias formas de radiação eletromagnética também estão incluídas no espectro (Fig. 22.2).

Algumas vezes, torna-se mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética a partir de uma perspectiva quântico-mecânica, no sentido em que a radiação, em vez de consistir em ondas, é composta por grupos ou pacotes de energia, chamados **fótons**. Diz-se que a energia E de um fóton está quantizada, isto é, pode assumir apenas alguns valores específicos, definidos pela relação

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{22.3}$$

onde h representa uma constante universal conhecida por **constante de Planck**, que tem valor de $6{,}63 \times 10^{-34}$ J-s. Dessa forma, a energia do fóton é proporcional à freqüência da radiação ou inversamente proporcional ao comprimento de onda. As energias dos fótons também estão incluídas no espectro eletromagnético (Fig. 22.2).

Ao descrever os fenômenos óticos que envolvem as interações entre a radiação e a matéria, a explicação normalmente fica facilitada se a luz for tratada em termos de fótons. Em outras ocasiões, um tratamento ondulatório é mais apropriado; dependendo da situação, ambos os procedimentos são adotados na discussão nesse capítulo.

22.3 Interações da Luz com Sólidos

Quando a luz segue de um meio para outro (por exemplo, do ar para uma substância sólida), várias coisas acontecem. Uma parte da radiação luminosa pode ser transmitida através do meio, uma parte será absorvida, e uma parte será refletida na interface entre os dois meios. A intensidade, I_0, do feixe incidente sobre a superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitido, absorvido e refletido, representados como I_T, I_A e I_R, respectivamente; ou seja,

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \tag{22.4}$$

A intensidade da radiação, expressa em watts por metro quadrado, corresponde à energia que está sendo transmitida por unidade de tempo através de uma área unitária que é perpendicular à direção da propagação.

Uma forma alternativa para a Eq. 22.4 é

$$T + A + R = 1 \tag{22.5}$$

onde T, A e R representam, respectivamente, a transmissividade (I_T/I_0), a absortividade (I_A/I_0) e a refletividade (I_R/I_0) ou as frações da luz incidente que é transmitida, absorvida e refletida por um material; a soma dessas frações deve ser igual à unidade, uma vez que toda a luz incidente é ou transmitida, ou absorvida, ou refletida.

Os materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são **transparentes** (materiais através dos quais se pode ver). Os materiais **translúcidos** são aqueles através dos quais a luz é transmitida de uma maneira difusa; isto é, a luz é dispersa no interior do material, num grau em que os objetos não são claramente distinguíveis quando observados através de uma amostra desse material. Aqueles materiais que são impenetráveis à transmissão da luz visível são conhecidos por **opacos**.

Os metais brutos são opacos ao longo de todo o espectro visível; isto é, toda a radiação luminosa é absorvida ou refletida. Por outro lado, os materiais isolantes elétricos podem ser tornados transparentes. Além disso, alguns materiais semicondutores são transparentes, enquanto outros são opacos.

22.4 Interações Atômicas e Eletrônicas

Os fenômenos óticos que ocorrem dentro dos materiais sólidos envolvem interações entre a radiação eletromagnética e os átomos, íons e/ou elétrons. Duas das mais importantes dessas interações são a polarização eletrônica e as transições de energia dos elétrons.

POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA

Um componente de uma onda eletromagnética é simplesmente um campo elétrico que oscila rapidamente (Fig. 22.1). Para a faixa de freqüências do espectro visível, esse campo elétrico interage com a nuvem eletrônica que circunda cada átomo dentro da sua trajetória, de modo tal a induzir a polarização eletrônica ou a deslocar a nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo com cada mudança de direção do componente do campo elétrico, como está demonstrado na Fig. 19.30*a*. Duas conseqüências dessa polarização são: (1) uma parte da energia de radiação pode ser absorvida, e (2) as ondas de luz têm as suas velocidades retardadas à medida que passam através do meio. A segunda conseqüência é manifestada na forma de refração, fenômeno que será discutido na Seção 22.5.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

A absorção e a emissão de radiação eletromagnética pode envolver transições eletrônicas de um estado de energia para outro. Para o propósito dessa discussão, considere um átomo isolado, cujo diagrama de energia dos elétrons está representado na Fig. 22.3. Um elétron pode ser excitado de um estado ocupado com energia E_2 para um estado vazio e de maior energia, representado por E_4, pela absorção de um fóton de energia. A variação de energia experimentada pelo elétron, ΔE, depende da freqüência da radiação de acordo com a seguinte relação:

$$\Delta E = h\nu \tag{22.6}$$

onde, novamente, h representa a constante de Planck. Neste ponto, é importante que vários conceitos sejam compreendidos. Em primeiro lugar, uma vez que os estados de energia para os átomos são discretos, existem apenas valores de ΔE específicos entre os níveis de energia; dessa forma, apenas os fótons com freqüências que correspondem aos possíveis valores de ΔE para o átomo podem ser absorvidos pelas transições eletrônicas. Além do mais, a totalidade da energia de um fóton é absorvida em cada evento de excitação.

Um segundo conceito importante é o de que um elétron estimulado não pode permanecer indefinidamente em um **estado excitado**; após um curto intervalo de tempo, ele cai ou decai novamente para o seu **estado fundamental**, ou nível não excitado, como uma reemissão de radiação eletromagnética. Várias trajetórias de decaimento são possíveis, e estas serão discutidas posteriormente. Em qualquer caso, deve haver uma conservação de energia para as transições eletrônicas de absorção e emissão.

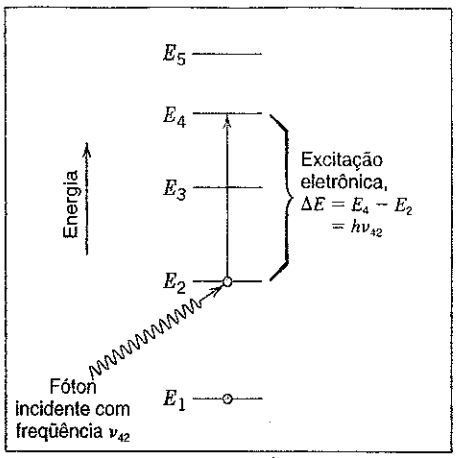


Fig. 22.3 Para um átomo isolado, uma ilustração esquemática da absorção de um fóton pela excitação de um elétron de um estado de energia para outro. A energia do fóton ($h\nu_{42}$) deve ser exatamente igual à diferença em energia entre os dois estados ($E_4 - E_2$).

Como as discussões subseqüentes mostram, as características óticas dos materiais sólidos que estão relacionadas à absorção e à emissão de radiação eletromagnética são explicadas em termos da estrutura da banda eletrônica do material (possíveis estruturas de bandas foram discutidas na Seção 19.5) e dos princípios que estão relacionados às transições eletrônicas, conforme descrito nos dois parágrafos anteriores.

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS METAIS

Considere os esquemas da banda de energia dos elétrons para os metais, como ilustrado nas Figs. 19.4*a* e 19.4*b*; em ambos os casos, uma banda de alta energia está apenas parcialmente preenchida com elétrons. Os metais são opacos, pois a radiação incidente, com freqüências dentro do espectro visível, excita os elétrons para estados de energia não ocupados acima da energia de Fermi, como está demonstrado na Fig. 22.4*a*; como conseqüência, a radiação incidente é absorvida, de acordo com a Eq. 22.6. A absorção total se dá dentro de uma camada exterior muito fina, geralmente com uma espessura inferior a 0,1 μm; dessa forma, apenas películas metálicas mais finas que 0,1 μm são capazes de transmitir a luz visível.

Todas as freqüências da luz visível são absorvidas pelos metais devido aos estados eletrônicos vazios continuamente disponíveis, os quais permitem transições eletrônicas como a que está mostrada na Fig. 22.4*a*. De fato, os metais são opacos para toda a radiação eletromagnética na extremidade inferior do espectro de freqüências, desde as ondas de rádio, passando pelas radiações infravermelha e visível, até aproximadamente a metade da radiação ultravioleta. Os metais são transparentes às radiações de alta freqüência (raios x e γ).

A maior parte da radiação absorvida é reemitida a partir da superfície na forma de luz visível com o mesmo comprimento

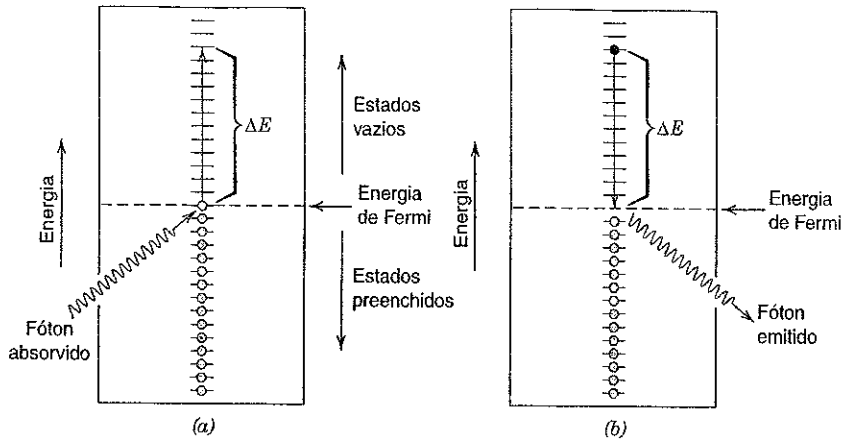


Fig. 22.4 (*a*) Representação esquemática do mecanismo de absorção de um fóton para materiais metálicos em que um elétron é excitado para um estado de energia não ocupado de maior energia. A variação na energia do elétron, ΔE, é igual à energia do fóton. (*b*) A reemissão de um fóton de luz pela transição direta de um elétron de um estado de alta energia para um estado de baixa energia.

de onda, a qual aparece como luz refletida; uma transição eletrônica acompanhada de re-radiação está mostrada na Fig. 22.4*b*. A refletividade para a maioria dos metais encontra-se entre 0,90 e 0,95; uma pequena fração da energia dos processos de decaimento eletrônico é dissipada na forma de calor.

Uma vez que os metais são opacos e altamente refletivos, a cor percebida é determinada pela distribuição de comprimentos de onda da radiação que é refletida e não absorvida. Uma aparência prateada brilhante quando o material é exposto à luz branca indica que o metal é altamente refletivo ao longo de toda a faixa do espectro visível. Em outras palavras, para o feixe refletido, a composição desses fótons reemitidos, em termos de freqüência e de quantidade, é aproximadamente a mesma que para o feixe incidente. O alumínio e a prata são dois metais que exibem esse comportamento refletivo. O cobre e o ouro possuem aparência vermelho-alaranjada e amarela, respectivamente, pois uma parte da energia que está associada aos fótons de luz com menores comprimentos de onda não é reemitida na forma de luz visível.

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS NÃO-METAIS

Em virtude das suas estruturas da banda de energia dos elétrons, os materiais não-metálicos podem ser transparentes à luz visível. Portanto, além da reflexão e da absorção, os fenômenos da refração e da transmissão também precisam ser considerados.

22.5 Refração

A luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes experimenta uma diminuição de velocidade e, como resultado disso, é "dobrada" na interface do material; esse fenômeno é conhecido por **refração**. O **índice de refração**, n, de um material é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c, e a velocidade da luz no meio, v, ou seja,

$$n = \frac{c}{v} \tag{22.7}$$

A magnitude de n (ou o grau de "dobra") irá depender do comprimento de onda da luz. Esse efeito pode ser demonstrado graficamente pela dispersão ou separação familiar de um feixe de luz branca nas suas cores componentes quando passa através de um prisma de vidro. Cada cor é defletida segundo uma intensidade diferente na medida em que a luz passa para dentro e para fora do vidro, o que resulta em uma separação das cores. Não apenas o índice de refração afeta a trajetória ótica da luz, mas também, como será explicado abaixo, ele influencia a fração da luz incidente que é refletida na superfície do material.

Da mesma forma que a Eq. 22.1 define a magnitude de c, uma expressão equivalente fornece a velocidade da luz v em um meio, conforme

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \tag{22.8}$$

onde ϵ e μ representam, respectivamente, a permissividade e a permeabilidade da substância em questão. A partir da Eq. 22.7, temos

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \tag{22.9}$$

onde ϵ_r e μ_r representam, respectivamente, a constante dielétrica e a permeabilidade magnética relativa. Uma vez que a maioria das substâncias é apenas ligeiramente magnética, $\mu_r \cong 1$, e

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \tag{22.10}$$

Dessa forma, para materiais transparentes, existe uma relação entre o índice de refração e a constante dielétrica. Como já foi mencionado, o fenômeno da refração está relacionado à polarização eletrônica (Seção 22.4) nas freqüências relativamente elevadas da luz visível; dessa forma, o componente eletrônico da constante dielétrica pode ser determinado a partir de medições do índice de refração empregando-se a Eq. 22.10.

Uma vez que o retardo da radiação eletromagnética em um meio resulta da polarização eletrônica, o tamanho dos átomos ou íons constituintes possui uma influência considerável sobre a

Tabela 22.1 Índices de Refração para Alguns Materiais Transparentes

Material	*Índice de Refração Médio*
Cerâmicas	
Vidro de sílica	1,458
Vidro borossilicato (Pyrex)	1,47
Vidro de cal de soda	1,51
Quartzo (SiO_2)	1,55
Vidro ótico de sílex denso	1,65
Espinélio ($MgAl_2O_4$)	1,72
Periclase (MgO)	1,74
Corundum (Al_2O_3)	1,76
Polímeros	
Politetrafluoroetileno	1,35
Polimetil metacrilato	1,49
Polipropileno	1,49
Polietileno	1,51
Poliestireno	1,60

magnitude desse efeito — em geral, quanto maior for um átomo ou íon, maior será a polarização eletrônica, menor será a velocidade, e maior será o índice de refração. O índice de refração para um vidro de cal de soda típico é de aproximadamente 1,5. As adições dos íons bário e chumbo (na forma de BaO e PbO) ao vidro, que são íons grandes, irão aumentar significativamente o valor de n. Por exemplo, vidros com alto teor de chumbo, contendo 90%p PbO, possuem um índice de refração de aproximadamente 2,1.

Para as cerâmicas cristalinas com estruturas cristalinas cúbicas, bem como para os vidros, o índice de refração é independente da direção cristalográfica (isto é, ele é isotrópico). Os cristais não-cúbicos, por outro lado, possuem um valor de n que é anisotrópico; isto é, o índice é maior ao longo das direções que possuem a maior densidade de íons. A Tabela 22.1 fornece os índices de refração para vários vidros, cerâmicas transparentes e polímeros. No caso das cerâmicas cristalinas, em que o valor de n é anisotrópico, são fornecidos valores médios.

22.6 Reflexão

Quando a radiação luminosa passa de um meio para outro com índice de refração diferente, uma parte da luz é dispersada na interface entre os dois meios, mesmo se ambos os materiais forem transparentes. A refletividade, R, representa aquela fração da luz incidente que é refletida na interface, ou seja,

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{22.11}$$

onde I_0 e I_R representam as intensidades dos feixes incidente e refletido, respectivamente. Se a luz incide em direção normal (ou perpendicular) à interface, então

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \tag{22.12}$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos dois meios. Se a luz incidente não incide em direção normal à interface, o valor de R irá depender do ângulo de incidência. Quando a luz é transmitida de um vácuo ou do ar para o interior de um sólido, s, tem-se

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1}\right)^2 \tag{22.13}$$

uma vez que o índice de refração do ar é muito próximo à unidade. Dessa forma, quanto maior é o índice de refração de um sólido, maior é a sua refletividade. Para vidros de silicato típicos, a refletividade é de aproximadamente 0,05. Da mesma forma que o índice de refração de um sólido depende do comprimento de onda da luz incidente, a refletividade também varia em função do comprimento de onda. As perdas por reflexão para lentes e outros instrumentos óticos são minimizadas de maneira significativa pela aplicação, à superfície refletora, de camadas muito finas de revestimentos à base de materiais dielétricos, tais como o fluoreto de magnésio (MgF_2).

22.7 Absorção

Os materiais não-metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível; e, no caso de eles serem transparentes, com freqüência exibem uma aparência colorida. Em princípio, a radiação luminosa é absorvida nesse grupo de materiais segundo dois mecanismos básicos, os quais também influenciam as características de transmissão desses não-metais. Um desses mecanismos é a polarização eletrônica (Seção 22.4). A absorção por polarização eletrônica é importante somente para freqüências da luz na vizinhança da freqüência de relaxação dos átomos constituintes. O outro mecanismo envolve transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, as quais dependem da estrutura da banda de energia dos elétrons do material; as estruturas das bandas para materiais semicondutores e materiais isolantes foram discutidas na Seção 19.5.

A absorção de um fóton de luz pode ocorrer pela promoção ou excitação de um elétron de uma banda de valência praticamente preenchida, através do espaçamento entre bandas, para um estado vazio dentro da banda de condução, como está demonstrado na Fig. 22.5*a*; são criados um elétron livre na banda de condução e um buraco na banda de valência. Novamente, a energia de excitação, ΔE, está relacionada à freqüência do fóton absorvido, de acordo com a Eq. 22.6. Essas excitações com suas conseqüentes absorções de energia podem ocorrer somente se a energia do fóton for maior do que a energia do espaçamento entre bandas, E_e, isto é, se

$$h\nu > E_e \tag{22.14}$$

ou, em termos do comprimento de onda,

$$\frac{hc}{\lambda} > E_e \tag{22.15}$$

O comprimento de onda mínimo para a luz visível, λ (mín), é de aproximadamente 0,4 μm, e uma vez que $c = 3 \times 10^8$ m/s e $h = 4{,}13 \times 10^{-15}$ eV-s, a energia máxima do espaçamento entre bandas, E_e(máx), para a qual é possível a absorção da luz visível, é simplesmente de

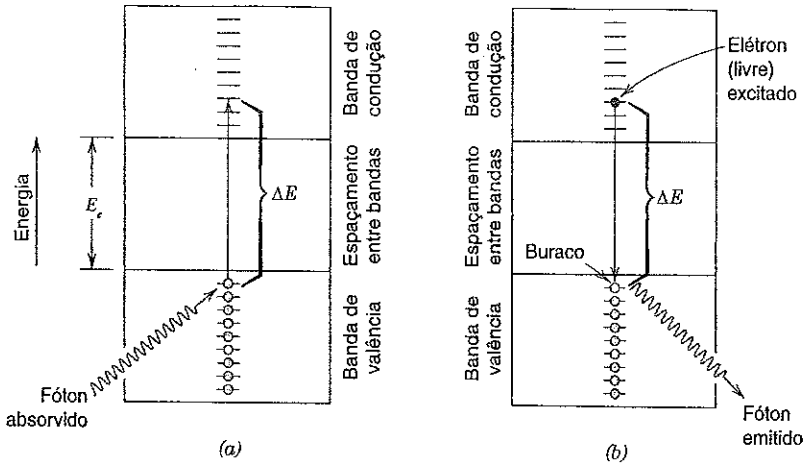


Fig. 22.5 (*a*) Mecanismo de absorção de fótons para materiais não-metálicos em que um elétron é excitado através do espaçamento entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é de ΔE, a qual é necessariamente maior do que a energia do espaçamento entre bandas, E_e. (*b*) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas.

$$E_e(\text{máx}) = \frac{hc}{\lambda(\text{mín})}$$

$$= \frac{(4{,}13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{4 \times 10^{-7}\ \text{m}} \qquad (22.16a)$$

$$= 3{,}1\ \text{eV}$$

Ou, nenhuma luz visível é absorvida por materiais não-metálicos que possuem energias do espaçamento entre bandas maiores do que aproximadamente 3,1 eV; esses materiais, se forem de alta pureza, terão aparência transparente e incolor.

Por outro lado, o comprimento de onda máximo para a luz visível, λ(máx), é de aproximadamente 0,7 μm; o cálculo da energia mínima do espaçamento entre bandas, E_e(mín), para a qual existe absorção da luz visível se dá conforme

$$E_e(\text{mín}) = \frac{hc}{\lambda(\text{máx})} \qquad (22.16b)$$

$$= \frac{(4{,}13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{7 \times 10^{-7}\ \text{m}} = 1{,}8\ \text{eV}$$

Esse resultado significa que toda a luz visível é absorvida por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução naqueles materiais semicondutores que possuem energias do espaçamento entre bandas menores do que aproximadamente 1,8 eV; dessa forma, esses materiais são opacos. Apenas uma fração do espectro visível é absorvida pelos materiais que possuem energias do espaçamento entre bandas entre 1,8 e 3,1 eV; conseqüentemente, esses materiais podem exibir uma aparência colorida.

Todo material não-metálico se torna opaco em algum comprimento de onda, o qual depende da magnitude da sua E_e. Por exemplo, o diamante, que possui um espaçamento entre bandas de 5,6 eV, é opaco para radiações com comprimentos de onda menores do que aproximadamente 0,22 μm.

Também podem ocorrer interações com a radiação luminosa nos sólidos dielétricos que possuem espaçamentos entre bandas mais largos, envolvendo transições eletrônicas que não aquelas da banda de valência para a banda de condução. Se estiverem presentes impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos, podem ser introduzidos níveis eletrônicos dentro do espaçamento entre bandas, tais como os níveis doador e receptor (Seção 19.11), exceto pelo fato de eles se localizarem mais próximos ao centro do espaçamento entre bandas. Uma radiação luminosa com comprimentos de onda específicos pode ser emitida como resultado de transições eletrônicas que envolvem esses níveis dentro do espaçamento entre bandas. Por exemplo, considere a Fig. 22.6*a*, que mostra a excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução em um material que possui um nível de impureza deste tipo. Novamente, a energia eletromagnética que foi absorvida por essa excitação eletrônica deve ser dissipada de alguma maneira; diversos mecanismos são possíveis. Para um deles, essa dissipação pode ocorrer através de uma recombinação direta de elétrons e buracos, de acordo com a reação

$$\text{elétron} + \text{buraco} \longrightarrow \text{energia}\ (\Delta E) \qquad (22.17)$$

que está representada esquematicamente na Fig. 22.5*b*. Além disso, podem ocorrer transições eletrônicas em múltiplas etapas, as quais envolvem níveis de impurezas localizados dentro do espaçamento entre bandas. Uma possibilidade, como indicado na Fig. 22.6*b*, é a emissão de dois fótons; um é emitido à medida que o elétron decai de um estado na banda de condução para o nível da impureza, e o outro à medida que ele decai novamente para a banda de valência. Ou, alternativamente, uma das transições pode envolver a geração de um fônon (Fig. 22.6*c*), enquanto a energia associada é dissipada na forma de calor.

A intensidade da radiação líquida absorvida depende da natureza do meio, bem como do comprimento da trajetória no seu interior. A intensidade da radiação transmitida ou não absorvida, I_T', decresce continuamente em função da distância x que a luz atravessa:

$$I_T' = I_0' e^{-\beta x} \qquad (22.18)$$

onde I_0' representa a intensidade da radiação incidente não refletida e β, o *coeficiente de absorção* (em mm^{-1}), é característico de cada material específico; ademais, β varia em função do comprimento de onda da radiação incidente. O parâmetro da distância, x, é medido da superfície incidente para dentro do

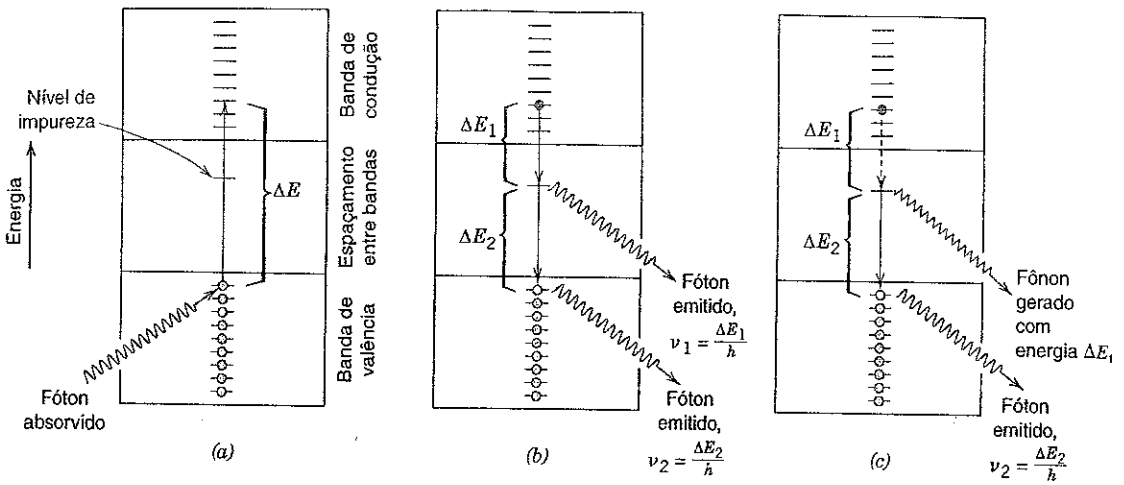


Fig. 22.6 (*a*) Absorção de um fóton através de uma excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução para um material que possui um nível de impureza que está localizado dentro do espaçamento entre bandas. (*b*) Emissão de dois fótons envolvendo o decaimento do elétron, primeiro, para um estado de impureza, e finalmente para o estado fundamental. (*c*) Geração tanto de um fônon como de um fóton na medida em que um elétron excitado decai primeiro para um nível de impureza e finalmente de volta ao seu estado fundamental.

material. Os materiais que possuem grandes valores de β são considerados altamente absorventes.

22.8 Transmissão

Os fenômenos da absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados à passagem de luz através de um sólido transparente, como está mostrado na Fig. 22.7. Para um feixe incidente com intensidade I_0 que cai sobre a superfície anterior de uma amostra com espessura l e com um coeficiente de absorção β, a intensidade transmitida na face posterior, I_T, é de

$$I_T = I_0(1-R)^2 e^{-\beta l} \tag{22.19}$$

onde R representa a refletância; para essa expressão, considera-se que o mesmo meio exista tanto fora da face anterior como fora da face posterior. A derivação da Eq. 22.19 é deixada como exercício.

Dessa forma, a fração de luz incidente que é transmitida através de um material transparente depende das perdas que são incorridas pela absorção e reflexão. Novamente, a soma da refletividade R, da absortividade A e da transmissividade T é unitária, de acordo com a Eq. 22.5. Ainda, cada uma das variáveis R, A e T depende do comprimento de onda da luz. Isso está demonstrado na Fig. 22.8 para a região visível do espectro, para o caso de um vidro verde. Por exemplo, para a luz que possui um comprimento de onda de 0,4 μm, as frações transmitidas, absorvidas e refletidas são de aproximadamente 0,90, 0,05 e 0,05, respectivamente. Contudo, para um comprimento de onda de 0,55 μm, as respectivas frações foram deslocadas para aproximadamente 0,50, 0,48 e 0,02.

22.9 Cor

Os materiais transparentes têm uma aparência colorida como conseqüência da absorção seletiva de faixas específicas de comprimentos de onda da luz; a **cor** observada é um resultado da combinação dos comprimentos de onda que são transmitidos. Se a absorção da luz é uniforme para todos os comprimentos de onda visíveis, o material tem uma aparência incolor; exemplos dessa situação são os vidros inorgânicos de alta pureza e os monocristais de alta pureza de diamantes e safiras.

Geralmente, qualquer absorção seletiva se dá pela excitação de elétrons. Uma dessas situações envolve os materiais semicondutores que possuem espaçamentos entre bandas dentro da fai-

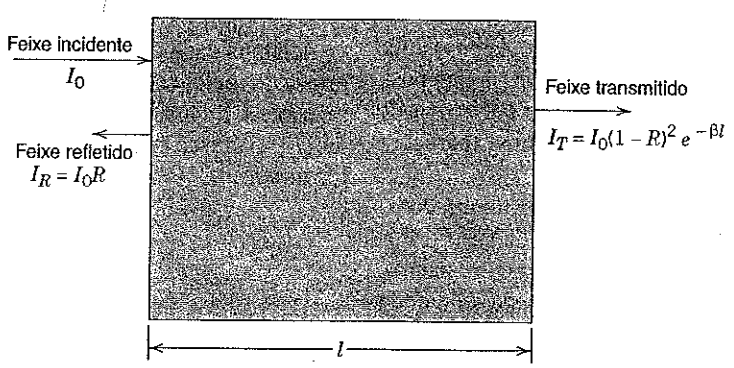


Fig. 22.7 A transmissão de luz através de um meio transparente para o qual existe reflexão nas faces anterior e posterior, bem como absorção dentro do meio. (Adaptado de R. M. Rose, L. A. Shepard, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

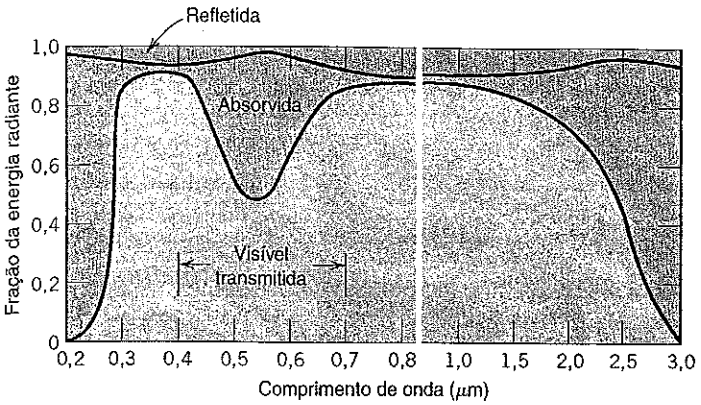


Fig. 22.8 A variação das frações da luz incidente que são transmitidas, absorvidas e refletidas através de um vidro verde em função do comprimento de onda. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

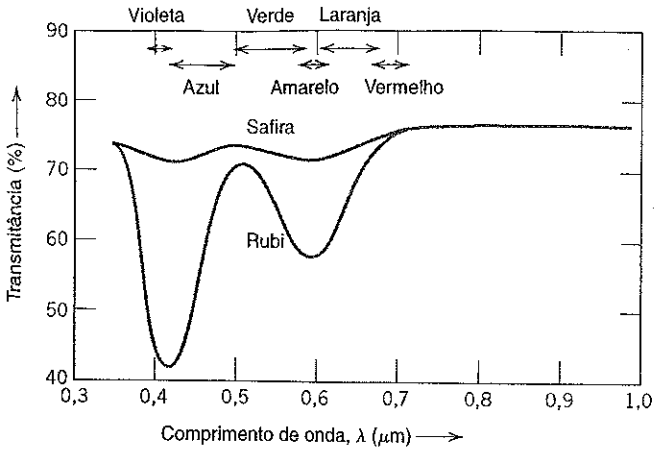


Fig. 22.9 Transmissão da radiação luminosa como função do comprimento de onda para a safira (monocristal de óxido de alumínio) e o rubi (óxido de alumínio contendo algum óxido de cromo). A safira tem aparência incolor, enquanto o rubi apresenta uma coloração vermelha devido à absorção seletiva ao longo de faixas específicas de comprimentos de onda. (Adaptado de "The Optical Properties of Materials", por A. Javan. Copyright © 1967 de Scientific American, Inc. All rights reserved.)

xa de energia dos fótons para a luz visível (1,8 a 3,1 eV). Dessa forma, a fração da luz visível que possui energias maiores do que E_e é absorvida seletivamente por meio de transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Obviamente, uma parte dessa radiação absorvida é reemitida à medida que os elétrons excitados decaem novamente para o seu estado original, de menor energia. Não é necessário que essa reemissão ocorra a uma mesma freqüência que a absorção. Como resultado, a cor depende da distribuição de freqüências tanto dos feixes de luz transmitidos como dos feixes de luz reemitidos.

Por exemplo, o sulfeto de cádmio (CdS) possui um espaçamento entre bandas de aproximadamente 2,4 eV; assim, ele absorve fótons que possuem energias maiores do que aproximadamente 2,4 eV, o que corresponde às frações azul e violeta do espectro visível; uma parte dessa energia é reirradiada na forma de luz com outros comprimentos de onda. A luz visível não absorvida consiste em fótons que possuem energias entre aproximadamente 1,8 e 2,4 eV. O sulfeto de cádmio adquire uma coloração amarelo-alaranjada devido à composição do feixe transmitido.

Com as cerâmicas isolantes, impurezas específicas também introduzem níveis eletrônicos dentro do espaçamento entre bandas proibido, como foi discutido acima. Fótons com energias menores do que a do espaçamento entre bandas podem ser emitidos como conseqüência de processos de decaimento dos elétrons envolvendo átomos ou íons de impurezas, como está demonstrado nas Figs. 22.6*b* e 22.6*c*. Novamente, a cor do material é uma função das distribuições de comprimentos de onda que são encontradas no feixe transmitido.

Por exemplo, o monocristal de alta pureza de óxido de alumínio ou safira é incolor. O rubi, que possui uma coloração vermelha brilhante, é simplesmente a safira à qual foi adicionado um teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) de 0,5 a 2%. O íon Cr^{3+} substitui o íon Al^{3+} na estrutura cristalina do Al_2O_3 e, além disso, introduz níveis de impureza dentro do largo espaçamento entre bandas de energia da safira. A radiação luminosa é absorvida pelas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, uma parte da qual é então reemitida em comprimentos de onda específicos em conseqüência das transições eletrônicas para esses níveis de impureza e a partir deles. A transmitância em função do comprimento de onda, tanto para a safira como para o rubi, está apresentada na Fig. 22.9.

Para a safira, a transmitância é relativamente constante em função do comprimento de onda ao longo do espectro visível, o que é responsável pela ausência de cor exibida por esse material. Contudo, ocorrem fortes picos de absorção (ou mínimos) para o rubi, um na região azul-violeta (em aproximadamente 0,4 μm) e outro para a luz amarelo-verde (em aproximadamente 0,6 μm). Aquela luz não absorvida ou transmitida, misturada com a luz reemitida, confere ao rubi uma coloração vermelha intensa.

Os vidros inorgânicos são coloridos pela incorporação de íons de transição ou terras-raras enquanto o vidro ainda se encontra no estado fundido. São pares cor-íon representativos: Cu^{2+}, azul-verde; Co^{2+}, azul-violeta; Cr^{3+}, verde; Mn^{2+}, amarelo; Mn^{3+}, púrpura. Esses vidros coloridos também são usados como esmaltes, revestimentos decorativos sobre peças cerâmicas.

22.10 Opacidade e Translucidez em Materiais Isolantes

O grau de translucidez e opacidade para materiais dielétricos inerentemente transparentes depende em grande parte das suas características internas de refletância e transmitância. Muitos materiais dielétricos intrinsecamente transparentes podem ser tornados translúcidos ou mesmo opacos devido à reflexão e à refração no interior dos materiais. Um feixe de luz transmitida tem sua direção defletida e exibe uma aparência difusa como resultado de múltiplos eventos de espalhamento. A opacidade advém quando o espalhamento é tão intenso que virtualmente nenhuma fração do feixe incidente é transmitida, sem deflexão, para a superfície posterior.

Esse espalhamento interno pode resultar de várias fontes diferentes. As amostras policristalinas em que o índice de refração é anisotrópico têm normalmente aparência translúcida. Tanto a reflexão como a refração ocorrem nos contornos dos grãos, o que causa um desvio no feixe incidente. Isso resulta de uma ligeira diferença no índice de refração, n, entre grãos adjacentes que não possuem a mesma orientação cristalográfica.

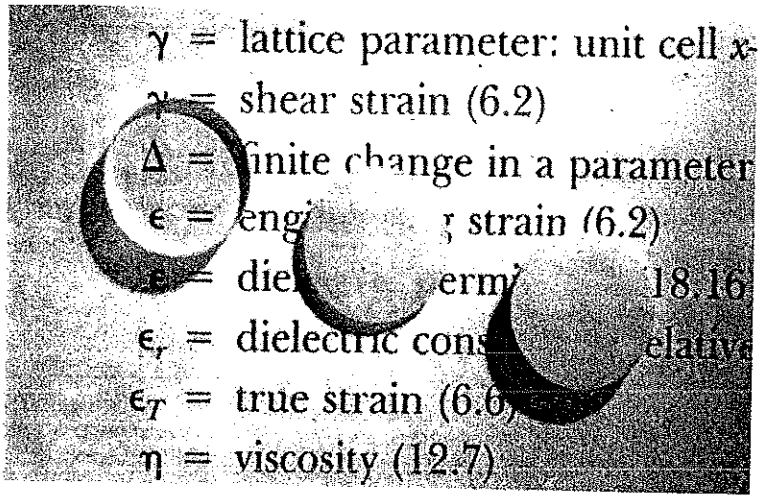


Fig. 22.10 Fotografia mostrando a transmitância da luz exibida por três amostras de óxido de alumínio. Da esquerda para a direita: um material monocristalino (safira), o qual é transparente; um material policristalino e totalmente denso (não poroso), o qual é translúcido; e um material policristalino que contém aproximadamente 5% de porosidade, o qual é opaco. (Preparação das amostras, P. A. Lessing; fotografia por J. Telford.)

O espalhamento da luz também ocorre em materiais bifásicos em que uma fase está finamente dispersa no interior da outra. Novamente, a dispersão do feixe ocorre através dos contornos entre as fases quando existe uma diferença no índice de refração para as duas fases; quanto maior for essa diferença, mais eficiente será o espalhamento.

Como conseqüência da fabricação ou do processamento, muitas peças cerâmicas contêm uma porosidade residual na forma de poros finamente dispersos. Esses poros também espalham a radiação luminosa de maneira efetiva.

A Fig. 22.10 demonstra a diferença nas características do0t•ênsmissão ótica exibida por amostras de monocristais policristalinos totalmente densos e porosos (~5% porosidade) de óxido de alumínio. Enquanto o monocristal é totalmente transparente, os materiais policristalino e poroso são, respectivamente, translúcido e opaco.

No caso dos polímeros intrínsecos (sem aditivos e impurezas), o grau de translucidez é influenciado principalmente pelo grau de cristalinidade. Ocorre algum espalhamento da luz visível nas fronteiras entre as regiões cristalinas e amorfas, novamente como resultado de diferentes índices de refração. Para amostras altamente cristalinas, esse grau de espalhamento é intenso, o que leva à translucidez e, em alguns casos, até mesmo à opacidade. Os polímeros altamente amorfos são completamente transparentes.

APLICAÇÕES DOS FENÔMENOS ÓTICOS

22.11 Luminescência

Alguns materiais são capazes de absorver energia e depois reemitir luz visível em um fenômeno que é conhecido por **luminescência**. Os fótons de luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido. Há absorção de energia quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado; há emissão de luz visível quando o elétron decai para um estado de menor energia e se 1,8 eV $< h\nu <$ 3,1 eV. A energia absorvida pode ser suprida na forma de radiação eletromagnética de maior energia (causando transições da banda de valência para a banda de condução, Fig. 22.6*a*), tal como luz ultravioleta, ou por outras fontes, tais como elétrons de alta energia, ou através de energia calorífica, mecânica ou química. Além disso, a luminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e reemissão. Se a reemissão ocorre para tempos muito menores que um segundo, o fenômeno é conhecido por **fluorescência**; para tempos mais longos, esse fenômeno é conhecido por **fosforescência**. Pode-se fazer vários materiais fluorescerem ou fosforescerem; dentre esses estão alguns sulfetos, óxidos, tungstatos e uns poucos materiais orgânicos. Normalmente, os materiais puros não exibem esses fenômenos, e para que estes sejam induzidos, devem ser adicionadas impurezas em concentrações controladas.

A luminescência possui uma variedade de aplicações comerciais. As lâmpadas fluorescentes consistem em um invólucro de vidro revestido pelo seu lado de dentro com tungstatos ou silicatos especialmente preparados. Luz ultravioleta é gerada no interior do tubo a partir de uma descarga incandescente de mercúrio, o que faz com que o revestimento fluoresça e emita luz branca. A imagem que é vista em uma tela de televisão é o produto da luminescência. O lado interno da tela é revestido com um material que fluoresce à medida que um feixe de elétrons dentro do tubo de imagem atravessa muito rapidamente a tela. A detecção de raios x e de raios γ também é possível; certas substâncias fosforescentes emitem luz visível ou brilham quando são introduzidas dentro de um feixe da radiação que de outra forma seria invisível.

Algumas junções retificadoras *p-n*, como as que foram descritas na Seção 19.14, também podem ser usadas para gerar luz visível segundo um processo conhecido por **eletroluminescência**. Quando um potencial com fluxo para frente é aplicado através do dispositivo, elétrons e buracos irão se aniquilar mutuamente dentro da região de recombinação, de acordo com a Eq. 22.17. Sob algumas circunstâncias, a energia produzida irá aparecer como uma luz visível. Tais diodos que emitem luz visível são os familiares *light-emitting diodes* (*LED*), usados em mostradores digitais. A cor característica de um LED depende do material semicondutor específico que é usado.

22.12 Fotocondutividade

A condutividade dos materiais semicondutores depende do número de elétrons livres na banda de condução e também do nú-

mero de buracos na banda de valência, de acordo com a Eq. 19.13. A energia térmica associada com as vibrações do retículo pode promover excitações eletrônicas em que são criados elétrons livres e/ou buracos, como está descrito na Seção 19.6. Portadores de carga adicionais podem ser gerados como conseqüência de transições eletrônicas induzidas por fótons onde existe uma absorção de luz; o conseqüente aumento na condutividade é conhecido por **fotocondutividade**. Dessa forma, quando uma amostra de um material fotocondutivo é iluminada, a condutividade aumenta.

Esse fenômeno é usado em fotômetros fotográficos. Uma corrente fotoinduzida é medida, e a sua magnitude é uma função direta da intensidade da radiação da luz incidente, ou seja, da taxa segundo a qual os fótons de luz atingem o material fotocondutivo. Obviamente, a radiação de luz visível deve induzir transições eletrônicas no material fotocondutor; o sulfeto de cádmio é usado com freqüência em fotômetros.

A luz do sol pode ser convertida diretamente em energia elétrica nas células solares, as quais também empregam semicondutores. A operação desses dispositivos é, em um sentido, o inverso daquela que é exibida pelos diodos emissores de luz. É usada uma junção *p-n* em que os elétrons fotoexcitados e os buracos são afastados da junção, em direções opostas, e se tornam parte de uma corrente externa.

22.13 LASERS

Todas as transições eletrônicas radiativas discutidas até aqui são espontâneas; isto é, um elétron decai de um estado de alta energia para um estado de menor energia sem qualquer provocação externa. Esses eventos de transição ocorrem independentemente uns dos outros e em momentos aleatórios, produzindo uma radiação que é incoerente; isto é, as ondas de luz estão fora de fase umas com as outras. Com os lasers, no entanto, uma luz coerente é gerada por transições eletrônicas que são iniciadas por um estímulo externo; de fato, "**laser**" significa simplesmente o acrônimo em inglês para amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (*light amplification by stimulated emission of radiation*).

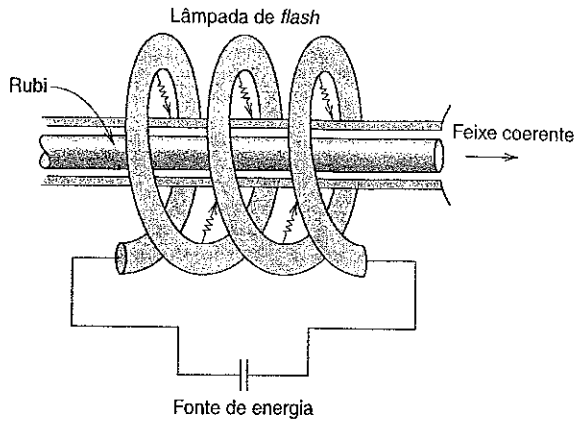


Fig. 22.11 Diagrama esquemático do laser de rubi e da lâmpada de *flash* de xenônio. (De R. M. Rose, L. A. Shepard, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 de John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Embora existam vários tipos diferentes de laser, os princípios de operação serão explicados utilizando-se como referência um laser de rubi em estado sólido. O rubi é simplesmente um monocristal de Al_2O_3 (safira) ao qual foi adicionado um teor de íons Cr^{3+} de aproximadamente 0,05%. Como explicado anteriormente (Seção 22.9), esses íons conferem ao rubi a sua coloração vermelha característica; ainda mais importante, eles proporcionam estados eletrônicos essenciais para o funcionamento do laser. O laser de rubi encontra-se na forma de um bastão, cujas extremidades são planas, paralelas, e altamente polidas. Ambas as extremidades são feitas prateadas, de modo tal que uma das extremidades é totalmente refletiva, enquanto a outra extremidade é parcialmente transmissora.

O rubi é iluminado com a luz proveniente de uma lâmpada de *flash* de xenônio (Fig. 22.11). Antes dessa exposição, virtualmente todos os íons Cr^{3+} encontram-se em seus estados fundamentais; isto é, os elétrons preenchem os níveis de energia mais baixos, como está representado esquematicamente na Fig. 22.12. Entretanto, os fótons da lâmpada de xenônio, com comprimento

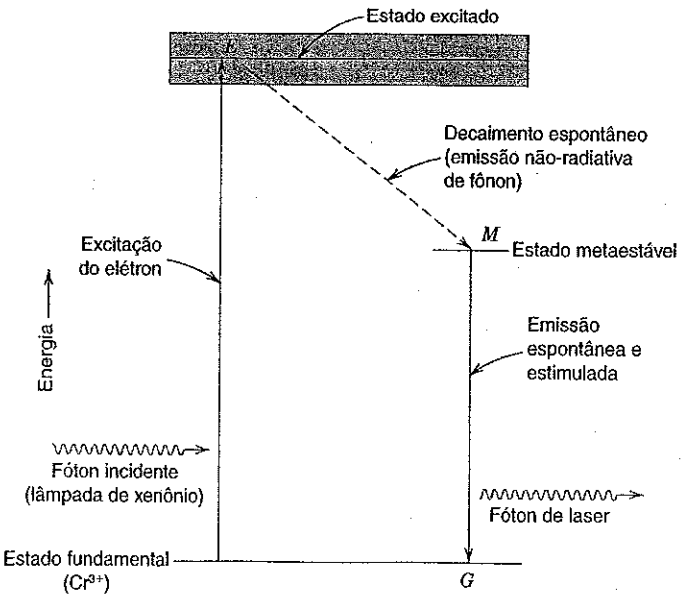


Fig. 22.12 Diagrama esquemático da energia para o laser de rubi, mostrando as trajetórias para a excitação e o decaimento dos elétrons.

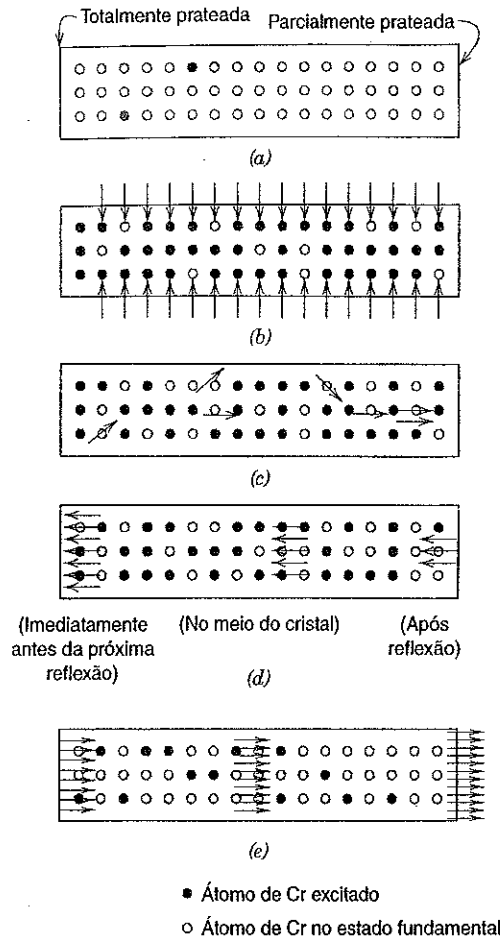


Fig. 22.13 Representações esquemáticas da emissão estimulada e da amplificação da luz para um laser de rubi. (*a*) Os íons cromo antes da excitação. (*b*) Os elétrons em alguns átomos de cromo são excitados para estados de energia mais elevados pela luz de *flash* de xenônio. (*c*) A emissão dos estados eletrônicos metaestáveis é iniciada ou estimulada por fótons que são emitidos espontaneamente. (*d*) Com a reflexão das extremidades prateadas, os fótons continuam a estimular emissões à medida que eles atravessam o comprimento do bastão. (*e*) O feixe coerente e intenso é finalmente emitido através da extremidade parcialmente prateada. (De R. M. Rose, L. A. Shepard, e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso sob permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

de onda de 0,56 μm, excitam os elétrons dos íons Cr^{3+} para estados de energia mais altos. Esses elétrons podem decair novamente para o seu estado fundamental conforme duas trajetórias diferentes. Alguns decaem diretamente; as emissões de fótons que estão associadas com esse tipo de decaimento não fazem parte do feixe de laser. Outros elétrons decaem para um estado intermediário metaestável (trajetória *EM*, na Fig. 22.12), onde eles podem ficar por até 3 ms antes de haver uma emissão espontânea (trajetória *MG*). Em termos de processos eletrônicos, 3 ms é um tempo relativamente longo, o que significa que grandes números desses estados metaestáveis podem ficar ocupados. Essa situação está indicada na Fig. 22.13*b*.

A emissão espontânea inicial de fótons por uns poucos desses elétrons é o estímulo que dispara uma avalanche de emissões dos demais elétrons no estado metaestável (Fig. 22.13*c*). Dos fótons direcionados paralelamente ao longo do eixo do bastão de rubi, alguns são transmitidos através da extremidade parcialmente prateada; outros, que incidem contra a extremidade totalmente prateada, são refletidos. Os fótons que não são emitidos nessa direção axial são perdidos. O feixe de luz viaja repetidamente para frente e para trás ao longo do comprimento do bastão, e a sua intensidade aumenta na medida em que mais emissões são estimuladas. Ao final, um feixe de alta intensidade, coerente e altamente colimado de luz laser, de curta duração, é transmitido através da extremidade parcialmente prateada do bastão (Fig. 22.13*e*). Esse feixe monocromático de luz vermelha possui um comprimento de onda de 0,6943 μm.

Os materiais semicondutores, tais como o arseneto de gálio, também podem ser usados como lasers que são empregados em reprodutores de CD e na moderna indústria de telecomunicações. Uma exigência para esses materiais semicondutores é a de que o comprimento de onda, λ, que está associado à energia do espaçamento entre bandas, E_e, deve corresponder à luz visível; isto é, a partir de uma modificação da Eq. 22.3, qual seja,

$$\lambda = \frac{hc}{E_e} \tag{22.20}$$

o valor de λ deve estar entre 0,4 e 0,7 μm. A aplicação de uma voltagem ao material excita os elétrons a partir da banda de valência, através do espaçamento entre bandas, e para dentro da banda de condução; como conseqüência, são criados buracos na banda de valência. Esse processo está demonstrado na Fig. 22.14*a*, que mostra o esquema da banda de energia ao longo de uma região do material semicondutor, juntamente com vários buracos e elétrons excitados. Subseqüentemente, uns poucos desses elétrons excitados e buracos se recombinam espontaneamente. Para cada evento de recombinação, é emitido um fóton de luz com um comprimento de onda dado pela Eq. 22.20 (Fig. 22.14*a*). Um desses fótons irá estimular a recombinação de outros pares elétron excitado-buraco, Figs. 22.14*b-f*, bem como a produção de fótons adicionais que possuem o mesmo comprimento de onda, todos os quais em fase uns com os outros e com o fóton original; dessa forma, tem-se como resultado um feixe monocromático e coerente. Como acontece com o laser de rubi (Fig. 22.13), uma extremidade do laser semicondutor é totalmente refletora; nessa extremidade, o feixe é refletido de volta para dentro do material, de modo que serão estimuladas recombinações adicionais. A outra extremidade do laser é parcialmente refletora, o que permite que parte do feixe escape. Além do mais, com esse tipo de laser é produzido um feixe contínuo, uma vez que a aplicação de uma tensão constante assegura a existência a todos os momentos de uma fonte estável de buracos e elétrons excitados.

O laser semicondutor é composto por várias camadas de materiais semicondutores com diferentes composições e que são colocados em "sanduíche" entre um sorvedouro de calor e um condutor metálico; um arranjo típico está representado esquematicamente na Fig. 22.15. As composições das camadas são escolhidas de modo tal a confinar tanto os elétrons excitados e os buracos como o feixe de laser dentro da camada central de arseneto de gálio.

Uma variedade de outras substâncias pode ser usada para lasers, incluindo alguns gases e vidros. A Tabela 22.2 lista vários lasers comuns e as suas características. As aplicações dos lasers são diversas. Uma vez que os feixes de lasers podem ser focados para produzir um aquecimento localizado, eles são utilizados em alguns procedimentos cirúrgicos e também para corte, solda e usinagem de metais. Os lasers também são usados como fonte de luz para sistemas de comunicação ótica. Ademais, como o feixe é altamente coerente, ele pode ser utilizado para fazer medições de distância muito precisas.

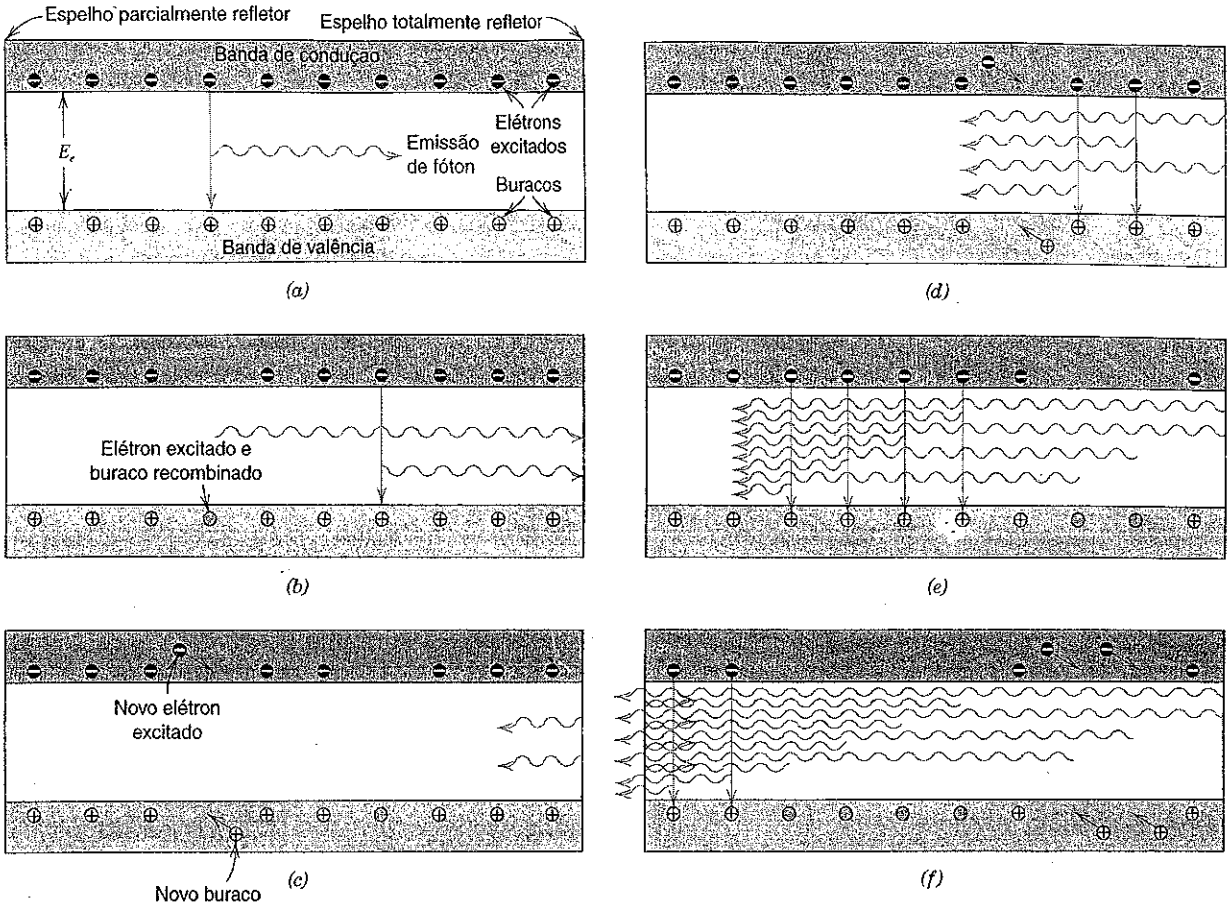


Fig. 22.14 Para o laser semicondutor, representações esquemáticas da recombinação estimulada de elétrons excitados na banda de condução com buracos na banda de valência, o que dá origem a um feixe de laser. (*a*) Um elétron excitado se recombina com um buraco; a energia que está associada com essa recombinação é emitida como um fóton de luz. (*b*) O fóton emitido em (*a*) estimula a recombinação de um outro par elétron excitado-buraco, resultando na emissão de um outro fóton de luz. (*c*) Os dois fótons emitidos em (*a*) e (*b*), que possuem o mesmo comprimento de onda e estão em fase um com o outro, são refletidos pelo espelho totalmente refletor, novamente para o interior do semicondutor laser. Adicionalmente, novos elétrons excitados e novos buracos são gerados por uma corrente que passa através do semicondutor. (*d*) e (*e*) Ao prosseguir através do semicondutor, mais recombinações elétron excitado-buraco são estimuladas, o que dá origem a fótons de luz adicionais que também se tornam parte do feixe de laser monocromático e coerente. (*f*) Uma parte desse feixe de laser escapa através do espelho parcialmente refletor em uma das extremidades do material semicondutor. (Adaptado de "Photonic Materials", por J. M. Rowell. Copyright © 1986 de Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

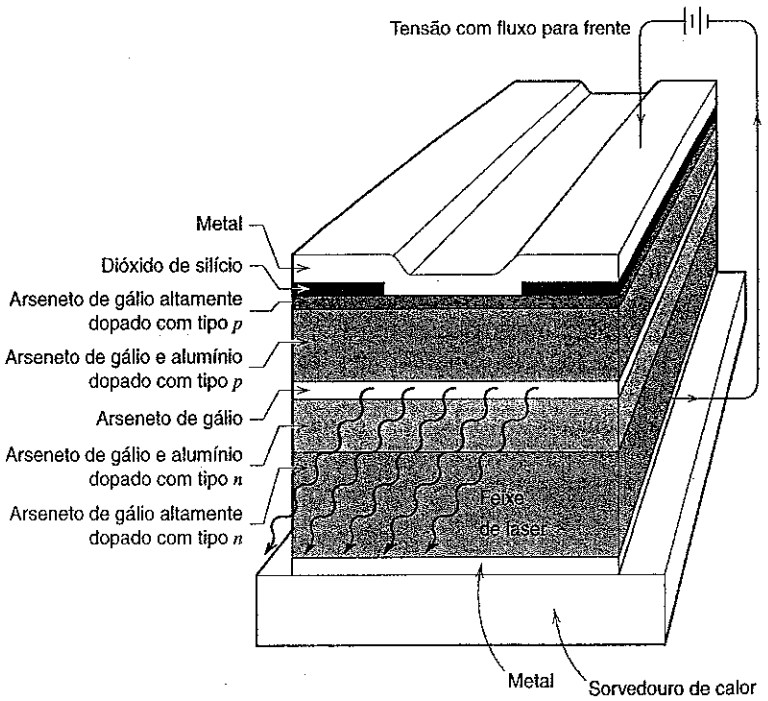


Fig. 22.15 Diagrama esquemático mostrando a seção transversal em camadas de um laser semicondutor de GaAs. Os buracos, os elétrons excitados e o feixe de laser estão confinados à camada de GaAs pelas camadas adjacentes dos tipos n e p de GaAlAs. (Adaptado de "Photonic Materials", por J. M. Rowell. Copyright © 1986 de Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.)

Tabela 22.2 Características e Aplicações de Vários Tipos de Lasers

Laser	*Tipo*	*Comprimentos de Onda Usuais (μm)*	*Potência Máxima de Saída (W)*[a]	*Aplicações*
He-Ne	Gás	0,6328, 1,15, 3,39	0,0005-0,05 (WC)	Comunicações em linha de visada, gravação/reprodução de hologramas
CO_2	Gás	9,6, 10,6	500-15.000 (WC)	Tratamento térmico, solda, corte, escritura, marcação
Argônio	Gás iônico	0,488, 0,5145	0,005-20 (WC)	Cirurgia, medições de distância, holografia
HeCd	Vapor metálico	0,441, 0,325	0,05-0,1	Espetáculos de luzes, espectroscopia
Corante	Líquido	0,38-1,0	0,01 (WC) 1×10^6 (P)	Espectroscopia, detecção de poluição
Rubi	Estado sólido	0,694	(P)	Holografia em pulsos, perfuração de buracos
Nd-YAG	Estado sólido	1,06	1000 (WC) 2×10^8 (P)	Solda, perfuração de buracos, corte
Vidro de neodímio	Estado sólido	1,06	5×10^{14} (P)	Solda em pulsos, perfuração de buracos
Diodo	Semicondutor	0,33-40	0,6 (WC) 100 (P)	Leitura de código de barras, CDs e videodiscos, comunicações óticas

[a]"WC" representa "contínuo"; "P" representa "em pulsos".

22.14 Fibras Óticas nas Comunicações

O campo das comunicações experimentou recentemente uma revolução com o desenvolvimento da tecnologia de fibras óticas; atualmente, virtualmente todas as telecomunicações são transmitidas através deste meio, e não através de fios de cobre. A transmissão de sinais através de um fio condutor metálico é eletrônica (isto é, através de elétrons), enquanto quando são usadas fibras oticamente transparentes, a transmissão do sinal é *fotônica*, isto é, utiliza fótons de radiação eletromagnética ou luminosa. O uso de sistemas de fibras óticas possui velocidade de transmissão, densidade de informação e distância de transmissão melhoradas, com redução na taxa de erros; ainda mais, não existe qualquer interferência eletromagnética com as fibras óticas. Em relação à velocidade, as fibras óticas podem transmitir, em um segundo, a informação equivalente a três episódios do seu programa de televisão favorito. Ou em relação à densidade de informação, duas pequenas fibras óticas podem transmitir simultaneamente o equivalente a 24.000 chamadas telefônicas. Ainda: seriam necessários 30.000 kg (30 toneladas) de cobre para transmitir a mesma quantidade de informação que apenas 0,1 kg (1/4 lb_m) de um material de fibra ótica é capaz de transmitir.

A presente abordagem se concentrará nas características das fibras óticas; entretanto, considera-se importante, em primeiro lugar, discutir sucintamente os componentes e a operação do sistema de transmissão. Um diagrama esquemático mostrando esses componentes está apresentado na Fig. 22.16. A informação (isto é, a conversa telefônica) em formato eletrônico deve primeiro ser digitalizada em bits, isto é, em números 1 e 0; isso é realizado no codificador. Em seguida, torna-se necessário converter esse sinal elétrico em um sinal ótico (fotônico), o que ocorre no conversor elétrico para ótico (Fig. 22.16). Esse conversor é normalmente um laser semicondutor, como aquele que foi descrito na seção anterior, que emite luz monocromática e coerente. O comprimento de onda fica normalmente entre 0,78 e 1,6 μm, o que está dentro da região infravermelha do espectro eletromagnético; as perdas por absorção dentro dessa região de comprimentos de onda são pequenas. A saída desse conversor laser se dá na forma de pulsos de luz; um binário 1 é representado por um pulso de alta potência (Fig. 22.17*a*), enquanto um 0 corresponde a um pulso de baixa potência (ou à ausência de um pulso), Fig. 22.17*b*. Esses sinais fotônicos em pulso são então alimentados e conduzidos através do cabo de fibra ótica (algumas vezes chamado de "guia de ondas") até a extremidade receptora. No caso de transmissões de longa distância, podem ser exigidas estações repetidoras; essas estações consistem em dispositivos que amplificam e regeneram o sinal. Finalmente, na extremidade receptora, o sinal fotônico é reconvertido em um sinal eletrônico, e é então decodificado ("desdigitalizado").

O coração desse sistema de comunicações é a fibra ótica. Ela deve guiar esses pulsos de luz ao longo de longas distâncias sem que ocorra uma perda significativa da potência do sinal (isto é, atenuação) ou a distorção do pulso. Os componentes da fibra são o núcleo, o recobrimento e o revestimento; esses estão representados no perfil da seção reta de uma fibra ótica, Fig. 22.18. O sinal passa através do núcleo, enquanto o recobrimento que envolve o núcleo restringe a trajetória dos raios de luz dentro do núcleo; o revestimento externo protege o núcleo e o recobrimento contra danos que possam resultar da abrasão e de pressões externas.

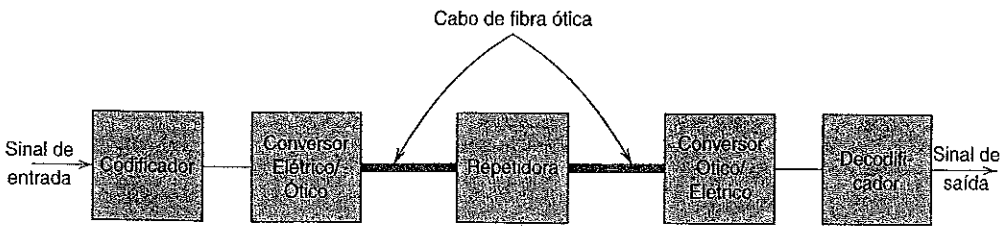


Fig. 22.16 Diagrama esquemático mostrando os componentes de um sistema de comunicações por fibra ótica.

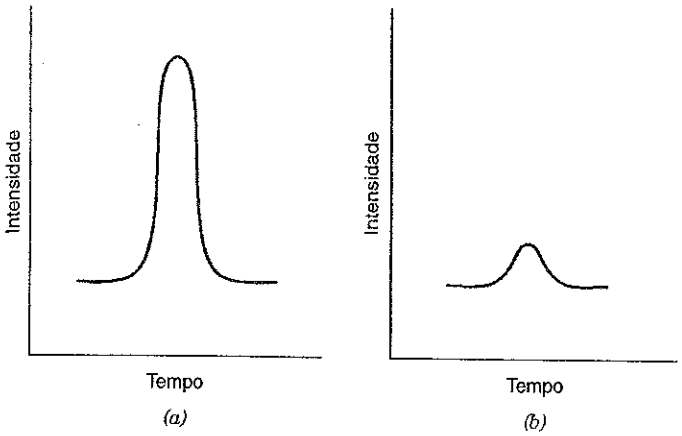


Fig. 22.17 Esquema de codificação digital para comunicações óticas. (*a*) Um pulso de fótons de alta potência corresponde a um "um" no formato binário. (*b*) Um pulso de fótons de baixa potência representa um "zero".

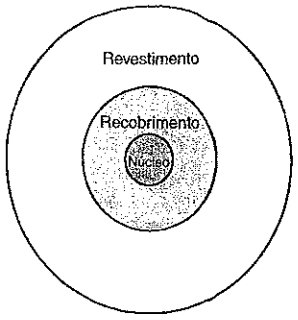


Fig. 22.18 Seção reta esquemática de uma fibra ótica.

Vidro de sílica de alta pureza é usado como o material da fibra; os diâmetros das fibras variam normalmente entre aproximadamente 5 e 100 μm. As fibras são relativamente isentas de defeitos e, dessa forma, significativamente fortes e resistentes; durante a produção, as fibras contínuas são testadas para assegurar que elas atendam a padrões mínimos de resistência.

A contenção da luz no interior do núcleo da fibra é possibilitada por reflexão interna total; isto é, quaisquer raios de luz que estejam se deslocando em ângulos oblíquos ao eixo da fibra são refletidos novamente para o interior do núcleo. A reflexão interna é obtida variando-se o índice de refração dos materiais de vidro do núcleo e do seu recobrimento. Nesse sentido, dois tipos de concepção de projeto são empregados. Em um desses tipos (conhecido por "índice em degrau"), o índice de refração do recobrimento é ligeiramente menor do que aquele do núcleo; o perfil do índice e a maneira como se procede a reflexão interna estão mostrados nas Figs. 22.19*b* e 22.19*d*, respectivamente. Para essa concepção de projeto, o pulso de saída será mais largo do que o pulso de entrada (Fig. 22.19*c* e Fig. 22.19*e*), um fenômeno que é indesejável, uma vez que limita a taxa de transmissão. O alargamento do pulso ocorre porque os vários raios de luz, embora estejam sendo injetados aproximadamente ao mesmo instante, chegam no ponto de saída depois de transcorridos intervalos de tempo diferentes; eles seguem trajetórias diferentes e, dessa forma, possuem vários comprimentos de percurso.

O alargamento dos pulsos é evitado em grande parte pela utilização da outra concepção de projeto, ou do "índice em grau". Neste caso, impurezas, tais como o óxido de boro (B_2O_3) ou o dióxido de germânio (GeO_2), são adicionadas ao vidro de sílica, de modo tal que o índice de refração varia de forma parabólica ao longo da seção reta da fibra (Fig. 22.20*b*). Dessa forma, a velocidade da luz no interior do núcleo varia de acordo com a posição radial, sendo maior na periferia do que no centro. Conseqüentemente, os raios de luz que atravessam percursos mais longos através da periferia mais externa do núcleo se deslocam a uma maior velocidade no material com menor índice de refração, chegando no ponto de saída aproximadamente ao mesmo tempo em que os raios não desviados que passam através da parte central do núcleo.

Fibras excepcionalmente puras e de alta qualidade são fabricadas com o emprego de técnicas de processamento avançadas e sofisticadas, as quais não serão discutidas neste livro. As impurezas e outros defeitos que absorvem, dispersam e, dessa forma, atenuam o feixe de luz devem ser eliminados. As presenças de cobre, ferro e vanádio são especialmente negativas; as suas concentrações são reduzidas até a ordem de algumas partes por bilhão. Da mesma forma, os teores de água e de contaminantes à base de hidroxila são extremamente pequenos. A uniformidade das dimensões da seção reta da fibra e o grau de arredondamento do núcleo são fatores críticos; são possíveis tolerâncias desses parâmetros da ordem de um micrômetro ao longo de 1 km (0,6 milha) de comprimento da fibra. Além disso, bolhas dentro do vidro e defeitos de superfície devem ser virtualmente eliminados. A atenuação da luz neste material de vidro deve ser imperceptivelmente pequena. Por exemplo, a perda de potência através de uma espessura do vidro da fibra ótica de dezesseis quilômetros (dez milhas) deve ser equivalente à perda de potência através de uma espessura de um vidro de janelas comum de vinte e cinco milímetros (uma polegada)!

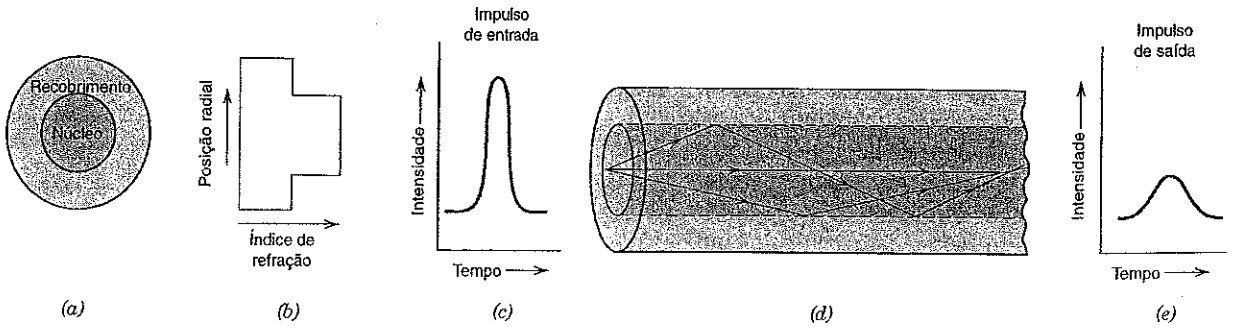


Fig. 22.19 Concepção de projeto de fibra ótica com índice em degrau. (*a*) Seção reta da fibra. (*b*) Perfil radial do índice de refração da fibra. (*c*) Pulso de luz na entrada. (*d*) Reflexão interna dos raios de luz. (*e*) Pulso de luz na saída. (Adaptado de S. R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, No. 4, p. 34, 1987.)

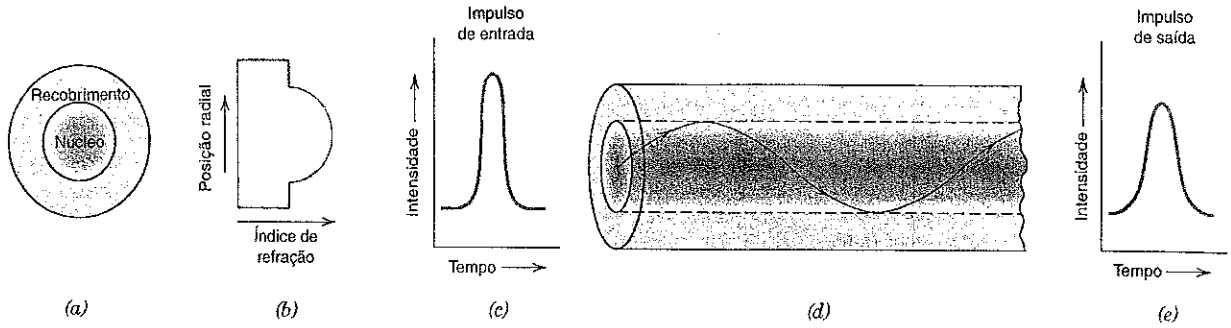


Fig. 22.20 Concepção de projeto de fibra ótica com índice em grau. (*a*) Seção reta da fibra. (*b*) Perfil radial do índice de refração da fibra. (*c*) Pulso de luz na entrada. (*d*) Reflexão interna de um raio de luz. (*e*) Pulso de luz na saída. (Adaptado de S. R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, No. 4, p. 34, 1987.)

RESUMO

O comportamento ótico de um material sólido é uma função das suas interações com a radiação eletromagnética com comprimentos de onda dentro da região visível do espectro. Possíveis fenômenos interativos incluem a refração, a reflexão, a absorção e a transmissão da luz incidente.

Os metais têm aparência opaca como resultado da absorção e em seguida da reemissão da radiação luminosa dentro de uma fina camada superficial externa. A absorção ocorre através da excitação dos elétrons de estados de energia ocupados para estados não ocupados acima do nível da energia de Fermi. A reemissão ocorre através de transições de decaimento dos elétrons na direção inversa. A cor percebida de um metal é determinada pela composição espectral da luz refletida.

Os materiais não-metálicos são intrinsecamente transparentes ou opacos. A opacidade resulta em materiais que possuem espaçamentos entre bandas relativamente estreitos, como conseqüência de uma absorção onde a energia de um fóton é suficiente para promover transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Os não-metais transparentes possuem espaçamentos entre bandas maiores do que aproximadamente 3 eV.

Para os materiais isolantes que possuem um amplo espaçamento entre bandas e que contêm impurezas, são possíveis processos de decaimento envolvendo a excitação de elétrons para estados dentro do espaçamento entre bandas, onde há uma emissão de fótons com energias menores do que a energia do espaçamento entre bandas. Esses materiais têm uma aparência colorida, e a cor depende da distribuição de faixas de comprimentos de onda no feixe transmitido.

A radiação luminosa experimenta a refração em materiais transparentes; isto é, a sua velocidade é retardada e o feixe de luz se "dobra" na interface. O índice de refração é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em questão. O fenômeno da refração é uma conseqüência da polarização eletrônica dos átomos ou íons, a qual é induzida pelo componente do campo elétrico da onda de luz.

Quando a luz passa de um meio transparente para outro que possui um índice de refração diferente, parte da luz é refletida na interface. O grau de refletância depende dos índices de refração de ambos os meios, bem como do ângulo de incidência.

Alguma absorção de luz ocorre mesmo nos materiais transparentes como conseqüência da polarização eletrônica.

Os materiais normalmente transparentes podem se tornar translúcidos ou mesmo opacos se o feixe de luz incidente experimentar reflexão e/ou refração interna. A translucidez e a opacidade podem ocorrer como resultado do espalhamento interno (1) em materiais policristalinos que possuem um índice de refração anisotrópico, (2) em materiais bifásicos, (3) em materiais que contêm pequenos poros e (4) em polímeros altamente cristalinos.

Três outros fenômenos óticos importantes foram discutidos: luminescência, fotocondutividade e amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação (lasers). Com a luminescência, a energia é absorvida como conseqüência de excitações dos elétrons, a qual é reemitida na forma de luz visível. A condutividade elétrica de alguns semicondutores pode ser melhorada por transições eletrônicas fotoinduzidas, onde são gerados elétrons livres e buracos adicionais. Feixes de luz coerentes e de alta intensidade são produzidos nos lasers através de transições eletrônicas estimuladas.

Este capítulo terminou com uma discussão do uso das fibras óticas em nossas telecomunicações modernas. Com o emprego da tecnologia de fibra ótica, a transmissão de informações fica livre de interferências e é rápida e intensa.

TERMOS E CONCEITOS IMPORTANTES

Absorção
Constante de Planck
Cor
Eletroluminescência
Estado excitado
Estado fundamental
Fluorescência
Fosforescência
Fotocondutividade
Fóton
Índice de refração
Laser
Luminescência
Opaco
Reflexão
Refração
Translúcido
Transmissão
Transparente

REFERÊNCIAS

Azaroff, L. V. and J. J. Brophy, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, Chapter 14. Reprinted by TechBooks, Marietta, OH.

Javan, A., "The Optical Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 238–248.

Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John

Wiley & Sons, New York, 1976, Chapter 13.

Ralls, K. M., T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1976, Chapter 27.

Rowell, J. M., "Photonic Materials," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 146–157.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

22.1 Discuta sucintamente as semelhanças e as diferenças entre os fótons e os fônons.

22.2 A radiação eletromagnética pode ser tratada a partir da perspectiva clássica ou da perspectiva quântico-mecânica. Compare sucintamente esses dois pontos de vista.

22.3 Luz visível com um comprimento de onda de 6×10^{-7} m possui aparência alaranjada. Calcule a freqüência e a energia de um fóton dessa luz.

22.4 Faça a distinção entre os materiais opacos, translúcidos e transparentes em termos das suas aparências e da transmitância da luz.

22.5 **(a)** Descreva sucintamente o fenômeno da polarização eletrônica pela radiação eletromagnética. **(b)** Quais são as duas conseqüências da polarização eletrônica em materiais transparentes?

22.6 **(a)** Nos materiais iônicos, como o tamanho dos íons componentes afeta a extensão da polarização eletrônica? **(b)** Qual dos seguintes materiais óxidos, quando adicionado à sílica fundida (SiO_2), irá aumentar o seu índice de refração: Al_2O_3, TiO_2, NiO, MgO? Por quê? A Tabela 13.3 pode ser útil.

22.7 **(a)** Explique sucintamente por que os metais são opacos às radiações eletromagnéticas que possuem energias do fóton dentro da região visível do espectro. **(b)** Por que os metais são transparentes às radiações de alta freqüência de raios x e de raios γ?

22.8 Pode um material possuir um índice de refração menor do que a unidade? Por que sim, ou por que não?

22.9 Calcule a velocidade da luz no fluoreto de cálcio (CaF_2), o qual possui uma constante dielétrica ϵ_r de 2,056 (em freqüências dentro da faixa visível) e uma suscetibilidade magnética de $-1{,}43 \times 10^{-5}$.

22.10 Os índices de refração da sílica fundida e do vidro de cal de soda dentro do espectro visível são de 1,458 e 1,51, respectivamente. Para cada um desses materiais, determine a fração da constante dielétrica relativa a 60 Hz que é devida à polarização eletrônica, utilizando os dados contidos na Tabela 19.4. Despreze quaisquer efeitos da polarização de orientação.

22.11 Usando os dados na Tabela 22.1, estime as constantes dielétricas para o vidro de sílica (sílica fundida), vidro de cal de soda, politetrafluoroetileno, polietileno e poliestireno, e compare esses valores com aqueles que foram citados na Tabela 19.4. Explique sucintamente quaisquer discrepâncias.

22.12 Descreva sucintamente o fenômeno da dispersão em um meio transparente.

22.13 Deseja-se que a refletividade da luz sob condições de incidência normal com a superfície de um meio transparente seja de menos de 5,0%. Quais dos seguintes materiais na Tabela 22.1 são possíveis candidatos para tal: vidro de cal de soda, vidro Pyrex, periclase, espinélio, poliestireno e polipropileno? Justifique as suas seleções.

22.14 Explique sucintamente como as perdas por reflexão nos materiais transparentes são minimizadas pela introdução de finos revestimentos de superfície.

22.15 Descreva sucintamente os três mecanismos de absorção nos materiais não-metálicos.

22.16 Os elementos semicondutores silício e germânio serão transparentes à luz visível? Por que sim, ou por que não? As energias dos espaçamentos entre bandas para esses materiais são dadas na Tabela 19.2.

22.17 O telureto de zinco possui um espaçamento entre bandas de 2,26 eV. Ao longo de qual faixa de comprimentos de onda da luz visível esse material é transparente?

22.18 Explique sucintamente por que a magnitude do coeficiente de absorção (β na Eq. 22.18) depende do comprimento de onda da radiação.

22.19 A fração da radiação não refletida que é transmitida através de uma espessura de 10 mm de um material transparente é de 0,90. Se a espessura for aumentada para 20 mm, qual fração da luz será transmitida?

22.20 Derive a Eq. 22.19, partindo de outras expressões fornecidas neste capítulo.

22.21 A transmissividade T de um material transparente com 20 mm de espessura a uma luz que incide na posição normal à superfície é de 0,85. Se o índice de refração desse material é de 1,6, calcule a espessura de material que irá produzir uma transmissividade de 0,75. Todas as perdas por reflexão devem ser consideradas.

22.22 Explique sucintamente o que determina a cor característica de **(a)** um metal, e **(b)** de um não-metal transparente.

22.23 Explique sucintamente por que alguns materiais transparentes têm aparência colorida enquanto outros são incolores.

22.24 O índice de refração do quartzo é anisotrópico. Suponha que a luz visível esteja passando de um grão para outro com diferente orientação cristalográfica e com incidência normal em relação ao contorno do grão. Calcule a refletividade no contorno se os índices de refração para os dois grãos são de 1,544 e 1,553.

22.25 Explique sucintamente por que os polímeros amorfos são transparentes, enquanto os polímeros predominantemente cristalinos têm aparência opaca ou, na melhor das hipóteses, translúcida.

22.26 **(a)** Com suas próprias palavras, descreva sucintamente o fenômeno da luminescência. **(b)** Qual é a distinção entre a fluorescência e a fosforescência?

22.27 **(a)** Com suas próprias palavras, descreva sucintamente o fenômeno da fotocondutividade. **(b)** O semicondutor seleneto de zinco, que possui um espaçamento entre bandas de 2,58 eV, seria fotocondutivo quando exposto à radiação de luz visível? Por que sim, ou por que não?

22.28 Explique sucintamente a operação de um fotômetro fotográfico.

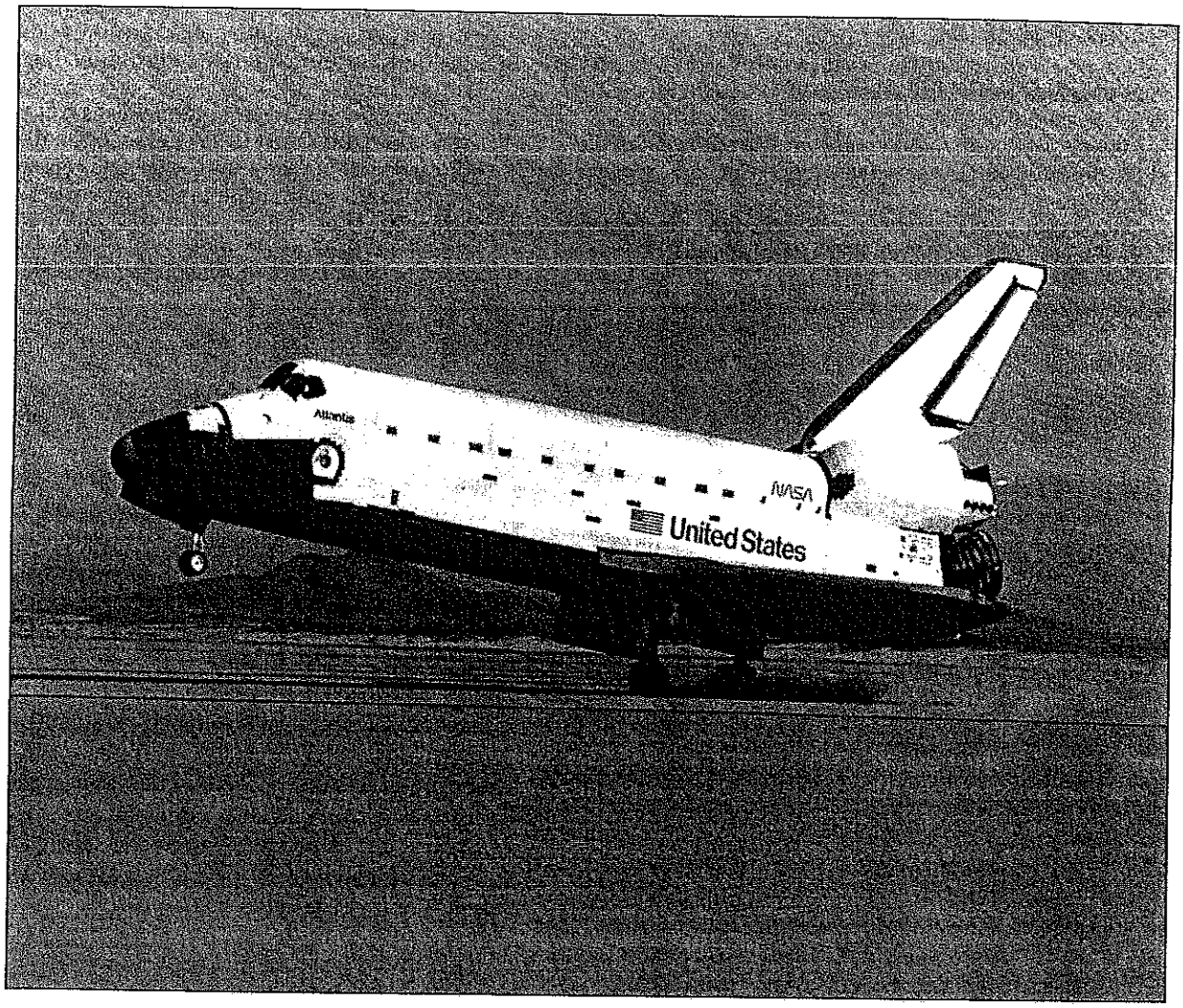
22.29 Com suas próprias palavras, descreva como opera um laser de rubi.

22.30 Calcule a diferença em energia entre os estados eletrônicos metaestável e fundamental para o laser de rubi.

Problemas de Projeto

22.P1 O arseneto de gálio (GaAs) e o fosfeto de gálio (GaP) são semicondutores compostos que possuem energias do espaçamento entre bandas à temperatura ambiente de 1,42 e 2,25 eV, respectivamente, e que formam soluções sólidas em todas as proporções. Além disso, o espaçamento entre bandas da liga aumenta aproximadamente de forma linear com as adições de GaP (em %mol). As ligas desses dois materiais são usadas em diodos emissores de luz, onde a luz é gerada pelas transições eletrônicas da banda de condução para a banda de valência. Determine a composição de uma liga GaAs-GaP que irá emitir uma luz cor de laranja com um comprimento de onda de 0,60 μm.

Capítulo 23 / Seleção de Materiais e Considerações de Projeto



*N*essa fotografia está mostrado o pouso do Ônibus Espacial *Atlantis*. Este capítulo discute os materiais que são usados no sistema de proteção térmica da sua fuselagem externa. [Essa fotografia é uma cortesia da National Aeronautics and Space Administration (NASA).]

Por que Estudar a *Seleção de Materiais e Considerações de Projeto*?

Talvez uma das tarefas mais importantes para cuja execução um engenheiro possa ser chamado seja a da seleção de materiais em relação ao projeto de componentes. Decisões não apropriadas ou inadequadas podem ser desastrosas, tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista de segurança.

Portanto, é essencial que o estudante de engenharia se familiarize com os procedimentos e os protocolos normalmente empregados nesse processo e que se torne versado neles. Esse capítulo discute questões relativas à seleção de materiais em diversos contextos e a partir de várias perspectivas.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. Descrever como é determinado o índice de desempenho da resistência para um eixo cilíndrico sólido.
2. Descrever a maneira segundo a qual os diagramas de seleção de materiais são empregados no processo de seleção de materiais.
3. Descrever sucintamente as etapas usadas para verificar se uma liga metálica específica é ou não adequada para uso em uma mola de válvula de automóvel.
4. Listar e explicar sucintamente seis considerações de biocompatibilidade relativas a materiais empregados em próteses de bacia.
5. Citar os quatro componentes encontrados nas próteses de bacia e, para cada um deles, listar as suas exigências específicas em relação a materiais.
6. (a) Citar os três componentes do sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial. (b) Descrever a composição, a microestrutura e as propriedades gerais das placas cerâmicas utilizadas no Ônibus Espacial.
7. Descrever os componentes e as suas respectivas funções para uma barra de terminais de um circuito integrado.
8. (a) Citar e descrever sucintamente os três processos que são conduzidos durante a compactação de um circuito integrado. (b) Observar as exigências em termos de propriedades para cada um desses processos e, adicionalmente, citar pelo menos dois materiais que sejam empregados.

23.1 Introdução

Virtualmente, todo o livro até este ponto tratou das propriedades dos vários materiais, de como as propriedades de um material específico são dependentes da sua estrutura e, em muitos casos, de como a estrutura pode ser moldada pela técnica de processamento empregada durante a produção. Recentemente, tem havido uma tendência em se enfatizar o elemento de *projeto* na pedagogia da engenharia. Para um cientista de materiais ou para um engenheiro de materiais, o projeto pode ser considerado segundo vários contextos. Em primeiro lugar, pode significar o projeto de novos materiais que possuam combinações únicas de suas propriedades. Sob outro aspecto, projeto pode envolver a seleção de um novo material que possua uma melhor combinação de características para uma aplicação específica; a escolha de um material não pode ser feita sem se levar em consideração os processos de fabricação exigidos (por exemplo, conformação, solda etc.), os quais também dependem das propriedades dos materiais. Ou, finalmente, projeto pode significar o desenvolvimento de um processo para a produção de um material que possua melhores propriedades.

Uma técnica particularmente efetiva para ensinar os princípios da execução de um projeto consiste no método do estudo de casos. Com essa técnica, as soluções para problemas de engenharia da vida real são analisadas cuidadosamente, em detalhes, de modo que o aluno possa observar os procedimentos e o raciocínio que estão envolvidos no processo de tomada de decisões. Optamos por realizar cinco estudos de casos, os quais exigem a adoção dos princípios que foram introduzidos nos capítulos anteriores. Esses cinco estudos de caso envolvem materiais que são usados para os seguintes fins: (1) um eixo cilíndrico tensionado em torção; (2) uma mola de válvula de automóvel; (3) a prótese total da bacia; (4) o sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial; e (5) pacotes de circuitos integrados.

SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA UM EIXO CILÍNDRICO TENSIONADO EM TORÇÃO

Começamos pela abordagem do processo de projeto a partir de uma perspectiva da seleção de materiais; isto é, para uma dada aplicação, a seleção de um material que apresente uma propriedade ou uma combinação de propriedades que seja desejável ou ótima. Os elementos desse processo de seleção de materiais envolvem a decisão dos limites e das restrições do problema e, a partir desses limites, o estabelecimento de critérios que possam ser utilizados na seleção de materiais para maximizar o desempenho destes.

O componente ou elemento estrutural que escolhemos para discutir consiste em um eixo cilíndrico sólido que está sujeito a uma tensão de torção. A resistência do eixo será considerada em detalhes, e serão desenvolvidos critérios para a maximização da resistência em relação tanto a um mínimo de massa de material como a um custo mínimo. Outros parâmetros e propriedades que possam ser importantes nesse processo de seleção também são discutidos sucintamente.

23.2 Resistência

Para essa parte do problema, vamos estabelecer um critério para a seleção de materiais leves e resistentes para esse eixo. Será considerado que o momento de torção e o comprimento do eixo estão especificados, enquanto o raio (ou a área da seção reta) pode ser variado. Desenvolvemos uma expressão para a massa de material que é exigida em termos do momento de torção, do comprimento do eixo e da densidade e resistência do material. Usando essa expressão, será possível avaliar o desempenho, isto é, maximizar a resistência desse eixo tensionado em torção em relação à sua massa e, além disso, em relação ao custo do material.

Considere o eixo cilíndrico com comprimento L e raio r, como está mostrado na Fig. 23.1. A aplicação de um momento de torção (ou torque), M_t, produz um ângulo de torção ϕ. A tensão de cisalhamento, τ, no raio r é definida pela equação

$$\tau = \frac{M_t r}{J} \tag{23.1}$$

Aqui, J representa o momento de inércia polar, que para um cilindro sólido é dado por

$$J = \frac{\pi r^4}{2} \tag{23.2}$$

Dessa forma,

$$\tau = \frac{2M_t}{\pi r^3} \tag{23.3}$$

Um projeto seguro exige que o eixo seja capaz de sustentar um dado momento de torção sem que haja a ocorrência de uma fratura. Com o objetivo de estabelecer um critério que leve à seleção de materiais que sejam leves e resistentes, substituímos a tensão de cisalhamento na Eq. 23.3 pela resistência ao cisalhamento do material, τ_f, dividida por um fator de segurança N, conforme

$$\frac{\tau_f}{N} = \frac{2M_t}{\pi r^3} \tag{23.4}$$

Torna-se agora necessário levar em consideração a massa do material. A massa, m, de uma dada quantidade de material é simplesmente o produto da densidade desse material (ρ) pelo seu volume. Uma vez que o volume de um cilindro é simplesmente $\pi r^2 L$, então,

$$m = \pi r^2 L \rho \tag{23.5}$$

Ou, o raio do eixo em termos da sua massa é simplesmente

$$r = \sqrt{\frac{m}{\pi L \rho}} \tag{23.6}$$

A substituição dessa expressão para r na Eq. 23.4 leva a

$$\frac{\tau_f}{N} = \frac{2M_t}{\pi \left(\sqrt{\frac{m}{\pi L \rho}}\right)^3}$$

$$= 2M_t \sqrt{\frac{\pi L^3 \rho^3}{m^3}} \tag{23.7}$$

Resolvendo essa expressão para a massa, m, obtém-se

$$m = (2NM_t)^{2/3}(\pi^{1/3}L)\left(\frac{\rho}{\tau_f^{2/3}}\right) \tag{23.8}$$

Os parâmetros no lado direito dessa equação estão agrupados em três conjuntos de parênteses. Aqueles que estão contidos dentro do primeiro conjunto (isto é, N e M_t) estão relacionados ao funcionamento seguro do eixo. Dentro do segundo conjunto de parênteses está L, um parâmetro geométrico. E, finalmente, as propriedades do material — densidade e resistência — estão contidas dentro do último conjunto.

A conclusão tirada da Eq. 23.8 é que os melhores materiais para serem utilizados para que se obtenha um eixo leve e que possa sustentar com segurança um momento de torção especificado são aqueles que possuem baixas razões $\rho/\tau_f^{2/3}$. Em termos de adequação de um material, algumas vezes é preferível trabalhar com o que é conhecido por *índice de desempenho* (ou índice de performance), P, que é simplesmente o inverso dessa razão; isto é,

$$P = \frac{\tau_f^{2/3}}{\rho} \tag{23.9}$$

Nesse contexto, queremos utilizar um material que possua um alto índice de desempenho.

Nesse ponto, torna-se necessário examinar os índices de desempenho de uma variedade de materiais potenciais. Esse procedimento é acelerado pela utilização do que são conhecidos por *diagramas de seleção de materiais*.[1] Estes são gráficos que contêm os valores de uma propriedade do material em função dos valores de uma outra propriedade. Ambos os eixos estão em escala logarítmica e abrangem, em geral, aproximadamente cinco ordens de grandeza, de modo a incluir as propriedades de virtualmente todos os materiais. Por exemplo, para o nosso problema, o diagrama de interesse é o logaritmo da resistência em função do logaritmo da densidade, que está mostrado na Fig. 23.2.[2] Pode-se observar neste gráfico que os materiais de um tipo específico (por exemplo, madeiras, polímeros de engenharia etc.) encontram-se agrupados, estando encerrados dentro de um envelope que está delineado por uma linha em negrito. As subclasses dentro desses grupos estão encerradas dentro de linhas mais finas.

Agora, tomando o logaritmo de ambos os lados da Eq. 23.9 e rearranjando, obtém-se

$$\log \tau_f = \tfrac{3}{2} \log \rho + \tfrac{3}{2} \log P \tag{23.10}$$

Essa expressão nos diz que um gráfico do log τ_f em função do log ρ irá produzir uma família de linhas retas e paralelas, todas com uma inclinação de 3/2; cada linha na família corresponde a um índice de desempenho, P, diferente. Essas linhas são conhecidas por *linhas-guia de projeto*, e quatro dessas linhas foram incluídas na Fig. 23.2 para valores de P de 3, 10, 30 e 100 $(\text{MPa})^{2/3}\ \text{m}^3/\text{Mg}$. Todos os materiais que estão localizados sobre uma dessas linhas irão apresentar um desempenho semelhante em termos de resistência por massa; os materiais cujas posições estão acima de uma linha particular irão apresentar índices de desempenho mais altos, enquanto aqueles que estão localizados abaixo dessa linha irão exibir desempenhos piores. Por exemplo, um material localizado sobre a linha $P = 30$ irá exibir uma mesma resistência, porém necessitando de apenas um terço da massa que um outro material que esteja localizado ao longo da linha $P = 10$.

O processo de seleção envolve agora a escolha de uma dessas linhas, uma "linha de seleção" que inclui alguns subconjuntos desses materiais. Com o objetivo de proporcionar uma argumentação, vamos escolher $P = 10\ (\text{MPa})^{2/3}\ \text{m}^3/\text{Mg}$, o que está representado na Fig. 23.3. Os materiais que estão localizados ao longo ou acima dessa linha encontram-se na "região de busca" do diagrama e são possíveis candidatos para esse eixo rotativo. Nesses materiais estão incluídos produtos de madeira, alguns plásticos, uma variedade de ligas de engenharia, os compósitos de engenharia e os vidros e as cerâmicas de engenharia. Com base em considerações relacionadas à dutilidade à fratura, as cerâmicas de engenharia e os vidros são eliminados como possíveis alternativas.

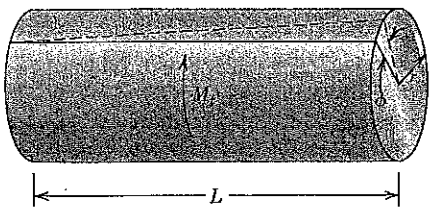


Fig. 23.1 Um eixo cilíndrico sólido que experimenta um ângulo de torção ϕ em resposta à aplicação de um momento de torção M_t.

[1] Uma coletânea abrangente desses diagramas pode ser encontrada em M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, Pergamon Press, Oxford, 1992.

[2] A resistência de metais e de polímeros é tomada como sendo o limite de escoamento; para as cerâmicas e os vidros, é usada a resistência à compressão; para os elastômeros, a resistência à ruptura; e para os compósitos, o limite de resistência à falha por tração.

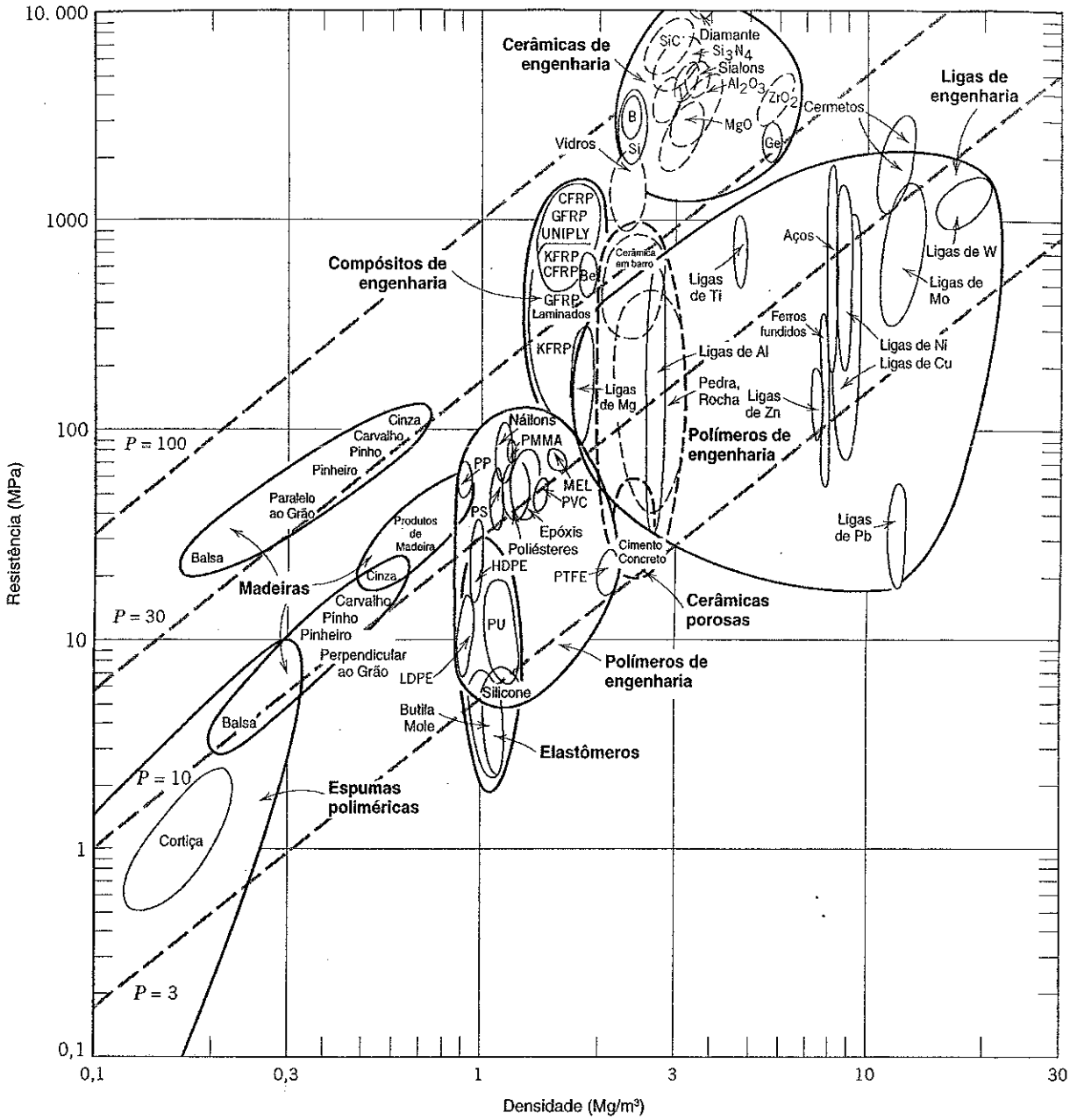


Fig. 23.2 Diagrama de seleção de materiais baseado na resistência em função da densidade. Foram construídas linhas-guia para os índices de desempenho de 3, 10, 30 e 100 $(MPa)^{2/3}$ m^3/Mg, todas com uma inclinação de 3/2. (Adaptado de M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. Copyright © 1992. Reimpresso sob permissão de Butterworth-Heinemann Ltd.)

Vamos agora impor uma restrição adicional ao problema, ou seja, a de que a resistência do eixo deve ser igual ou superior a 300 MPa (43.500 psi). Isso pode ser representado sobre o diagrama de seleção de materiais através de uma linha horizontal construída a 300 MPa, Fig. 23.3. Agora, a região de busca fica ainda mais restrita, somente àquela área acima de ambas essas linhas. Dessa forma, todos os produtos à base de madeira, todos os polímeros de engenharia, e outras ligas de engenharia (por exemplo, as ligas de Mg e algumas ligas de Al), bem como alguns compósitos de engenharia são eliminados como candidatos; os aços, as ligas de titânio, as ligas de alumínio de alta resistência e os compósitos de engenharia permanecem como possibilidades.

Neste ponto, estamos em posição de avaliar e comparar o comportamento de desempenho da resistência de materiais específicos. A Tabela 23.1 apresenta a densidade, a resistência e o índice de desempenho da resistência para três ligas de engenharia e dois compósitos de engenharia, os quais são considerados candidatos aceitáveis a partir da análise que utiliza o diagrama de seleção de materiais. Nessa tabela, a resistência foi tomada como sendo de 0,6 vezes o limite de escoamento em tração (no caso das ligas) e de 0,6 vezes o limite de resistência à tração (no caso dos compósitos); essas aproximações foram necessárias, uma vez que estamos preocupados com a resistência em condições de torção e as resistências torcionais não estão facilmente disponíveis. Além disso, para os dois compósitos de engenharia, considera-se que as fibras de vidro e de carbono, contínuas e alinhadas, estejam enroladas de uma maneira helicoidal (Fig. 17.14) e a um ângulo de 45° em relação à linha de centro do eixo. Os cinco materiais na Tabela 23.1 estão classificados de acordo com os seus índices de desempenho da resistência, em ordem decrescente: compósito reforçado com fibras de carbono e compó-

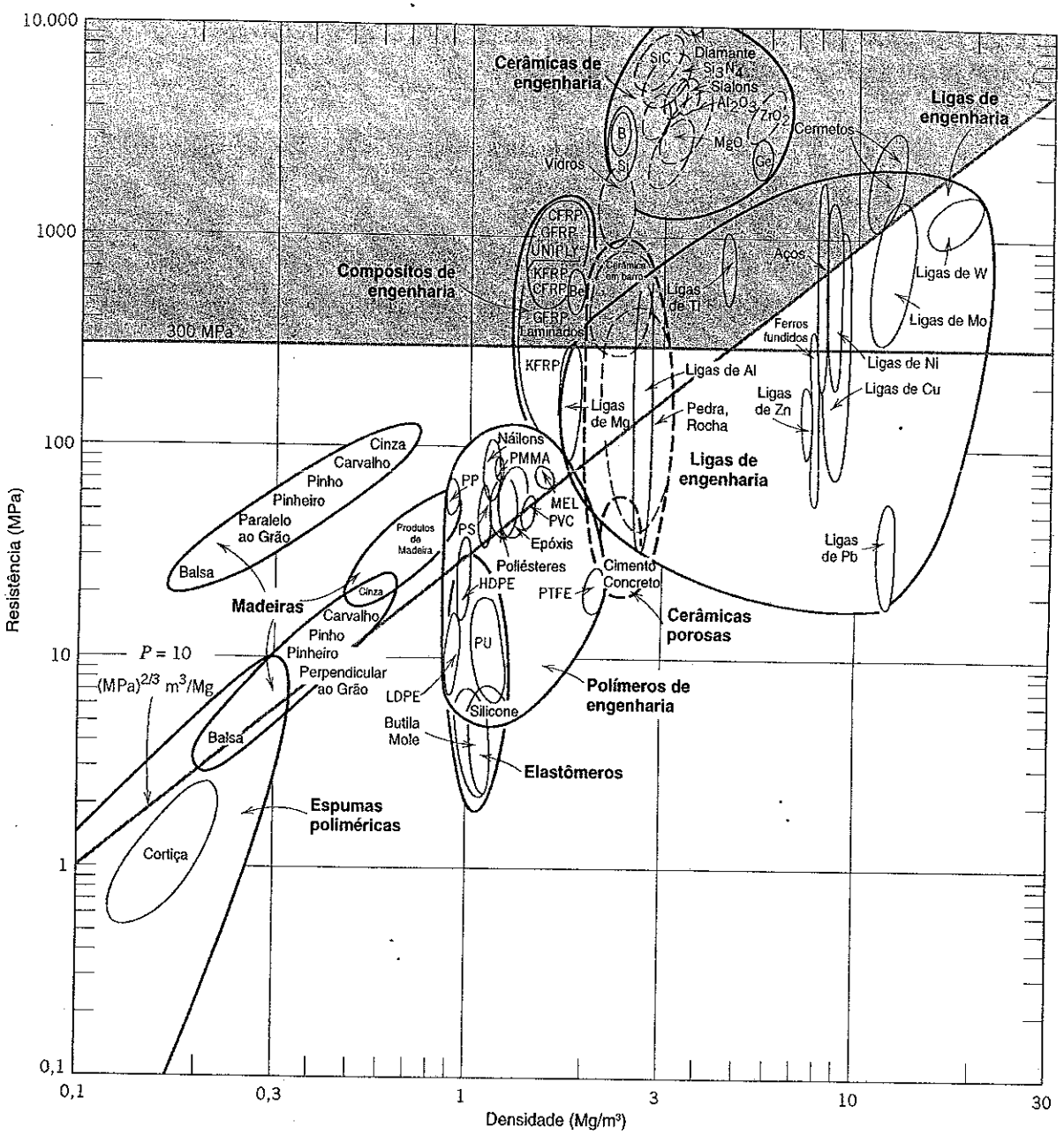


Fig. 23.3 Diagrama de seleção de materiais baseado na resistência em função da densidade. Aqueles materiais localizados dentro da região sombreada são candidatos aceitáveis para um eixo cilíndrico sólido, com um índice de desempenho massa-resistência acima de 10 $(MPa)^{2/3}$ m^3/Mg, além de uma resistência de pelo menos 300 MPa (43.500 psi). (Adaptado de M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. Copyright © 1992. Reimpresso sob permissão de Butterworth-Heinemann Ltd.)

Tabela 23.1 Densidade (ρ), Resistência (τ_f), e Índice de Desempenho (P) para Cinco Materiais de Engenharia

Material	ρ (Mg/m^3)	τ_f (MPa)	$\tau_f^{2/3} / \rho = P$ $[(MPa)^{2/3}m^3/Mg]$
Compósito reforçado com fibras de carbono (fração de fibras de 0,65)[a]	1,5	1140	72,8
Compósito reforçado com fibras de vidro (fração de fibras de 0,65)[a]	2,0	1060	52,0
Liga de alumínio (2024-T6)	2,8	300	16,0
Liga de titânio (Ti-6Al-4V)	4,4	525	14,8
Aço 4340 (temperado em óleo e revenido)	7,8	780	10,9

[a]As fibras nesses compósitos são contínuas, alinhadas, e estão enroladas de maneira helicoidal em um ângulo de 45° em relação à linha de centro do eixo.

Tabela 23.2 Tabulação da Razão $\rho / \tau_f^{2/3}$, do Custo Relativo ($\bar{c}$), e do Produto entre $\rho / \tau_f^{2/3}$ e $\bar{c}$ para Cinco Materiais de Engenharia[a]

Material	$\rho / \tau_f^{2/3}$ $[10^{-2}\ \{Mg/(MPa)^{2/3}m^3\}]$	$\bar{c}$ (\$/\$)	$\bar{c}(\rho / \tau_f^{2/3})$ $[10^{-2}(\$/\$)\{Mg/(MPa)^{2/3}m^3\}]$
Aço 4340 (temperado em óleo e revenido)	9,2	5	46
Compósito reforçado com fibras de vidro (fração de fibras de 0,65)[b]	1,9	40	76
Liga de alumínio (2024-T6)	6,2	15	93
Compósito reforçado com fibras de carbono (fração de fibras de 0,65)[b]	1,4	80	112
Liga de titânio (Ti-6Al-4V)	6,8	110	748

[a]O custo relativo é a razão entre os preços por unidade de massa do material e de um aço baixo carbono.
[b]As fibras nesses compósitos são contínuas, alinhadas, e estão enroladas de maneira helicoidal em um ângulo de 45° em relação à linha de centro do eixo.

sito reforçado com fibras de vidro, seguidos pelas ligas de alumínio, titânio e aço 4340.

O custo do material é uma outra consideração importante no processo de seleção. Em situações de engenharia da vida real, o aspecto econômico da aplicação é com freqüência a questão preponderante, e irá normalmente ditar qual material será selecionado. Uma maneira de determinar o custo do material é através do produto do preço do material (com base em uma massa unitária) pela massa de material necessária.

As considerações referentes ao custo para esses cinco materiais candidatos restantes — ligas de aço, alumínio e titânio, e dois compósitos de engenharia — estão apresentadas na Tabela 23.2. Na primeira coluna está tabulado o valor de $\rho/\tau_f^{2/3}$. A próxima coluna lista o custo relativo aproximado, representado como $\bar{c}$; esse parâmetro é simplesmente o custo por unidade de massa do material dividido pelo custo por unidade de massa de aço com baixo teor de carbono, que é um dos materiais usualmente utilizados em engenharia. O raciocínio por trás do uso de $\bar{c}$ é o de que enquanto o preço de um material específico possa variar ao longo do tempo, a razão entre os preços daquele material e de um outro, muito provavelmente, irá variar mais lentamente.

Finalmente, a coluna da direita na Tabela 23.2 mostra o produto de $\rho/\tau_f^{2/3}$ e $\bar{c}$. Esse produto fornece uma comparação entre esses vários materiais com base no custo dos materiais para um eixo cilíndrico que irá resistir à fratura quando submetido a um momento de torção M_t. Usamos esse produto uma vez que $\rho/\tau_f^{2/3}$ é proporcional à massa de material que é necessária (Eq. 23.8), enquanto $\bar{c}$ representa o custo relativo com base em uma massa unitária do material. Agora, o mais econômico é o aço 4340, seguido pelo compósito reforçado com fibra de carbono, o alumínio 2024-T6, o compósito reforçado com fibra de vidro e a liga de titânio. Dessa forma, quando o fator econômico é levado em consideração, existe uma alteração significativa dentro do esquema de classificação dos materiais. Por exemplo, uma vez que o compósito reforçado com fibra de carbono é relativamente caro, ele é significativamente menos desejável; ou, em outras palavras, o maior custo desse material pode não ser justificado pela melhoria em resistência que ele proporciona.

23.3 Outras Considerações de Propriedades e a Decisão Final

Até este ponto em nosso processo de seleção de materiais levamos em consideração apenas a resistência dos materiais. Outras propriedades relativas ao desempenho do eixo cilíndrico também podem ser importantes, como por exemplo a rigidez e, ainda, se o eixo girar, o comportamento sob fadiga. Além disso, os custos de fabricação também devem ser levados em consideração; na nossa análise, eles foram desprezados.

Em relação à rigidez, poderia ser conduzida uma análise do desempenho da relação rigidez-massa, semelhante àquela que foi feita acima. Neste caso, o índice de desempenho da rigidez, P_r, é dado por

$$P_r = \frac{\sqrt{G}}{\rho} \tag{23.11}$$

onde G representa o módulo de cisalhamento. O diagrama de seleção de materiais apropriado ($\log G$ em função de $\log \rho$) seria utilizado no processo preliminar de seleção. Subseqüentemente, o índice de desempenho e os dados de custo por unidade de massa seriam coletados para materiais candidatos específicos; a partir dessas análises, os materiais seriam classificados com base no desempenho de rigidez e no custo.

Ao decidir em relação ao melhor material, pode ser interessante construir uma tabela empregando os resultados dos vários critérios que foram usados. A tabulação incluiria, para todos os materiais candidatos, o índice de desempenho, custo etc., de acordo com cada critério, assim como comentários referentes a quaisquer outras considerações importantes. Essa tabela coloca em perspectiva as questões que são realmente importantes e facilita o processo final de tomada de decisões.

MOLA DE VÁLVULA DE AUTOMÓVEL

23.4 Introdução

A função básica de uma mola é a de armazenar energia mecânica à medida que ela é inicialmente deformada elasticamente e recuperar essa energia mais tarde, quando a mola for solta. Nessa seção, serão discutidas as molas helicoidais usadas em colchões, em canetas retráteis e em suspensão de automóveis. Será conduzida uma análise das tensões para esse tipo de mola, e os resultados serão então aplicados a uma mola de válvula utilizada nos motores de automóveis.

Considere a mola helicoidal mostrada na Fig. 23.4, construída a partir de um fio de arame com seção reta circular de diâmetro d; o diâmetro de centro a centro da espiral da mola está re-

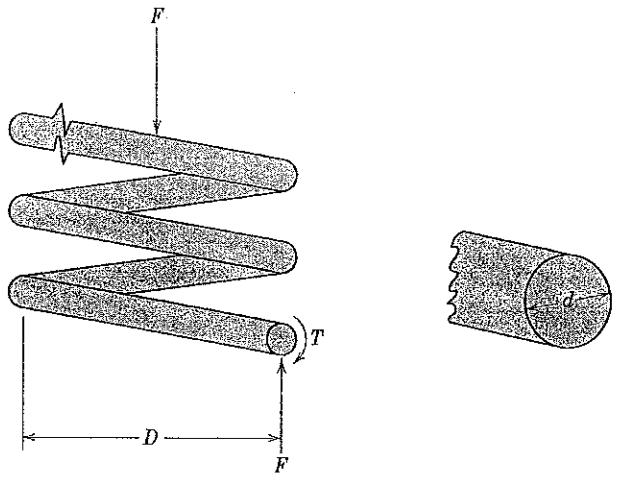


Fig. 23.4 Diagrama esquemático de uma mola helicoidal mostrando o momento de torção T que resulta da força de compressão F. (Adaptado de K. Edwards e P. McKee, *Fundamentals of Mechanical Component Design*. Copyright © 1991 por McGraw-Hill, Inc. Reproduzido com permissão de The McGraw-Hill Companies.)

presentado como D. A aplicação de uma força compressiva F causa uma força, ou momento de torção, que está representado por T, como está mostrado na figura. Tem-se como resultado uma combinação de tensões de cisalhamento, cuja soma, τ, é de

$$\tau = \frac{8FD}{\pi d^3} K_w \tag{23.12}$$

onde K_w representa uma constante independente da força, a qual é uma função da razão D/d:

$$K_w = 1{,}60\left(\frac{D}{d}\right)^{-0{,}140} \tag{23.13}$$

Em resposta à força F, a mola em espiral irá experimentar uma deflexão, que será considerada ser totalmente elástica. A intensidade da deflexão por espiral da mola, δ_e, como está indicado na Fig. 23.5, é dada pela expressão

$$\delta_e = \frac{8FD^3}{d^4 G} \tag{23.14}$$

onde G representa o módulo de cisalhamento do material a partir do qual a mola é construída. Além disso, o valor de δ_e pode ser calculado a partir da deflexão total da mola, δ_m, e do número efetivo de espirais da mola, N_e, conforme

$$\delta_e = \frac{\delta_m}{N_e} \tag{23.15}$$

Agora, resolvendo para F na Eq. 23.14, tem-se

$$F = \frac{d^4 \delta_e G}{8D^3} \tag{23.16}$$

e substituindo para F na Eq. 23.12 obtém-se

$$\tau = \frac{\delta_e G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.17}$$

Sob circunstâncias normais, deseja-se que uma mola não experimente qualquer deformação permanente com o seu carregamento; isso significa que o lado direito da Eq. 23.17 deve ser menor do que o limite de escoamento de cisalhamento, τ_l, para o material da mola, ou que

$$\tau_l > \frac{\delta_e G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.18}$$

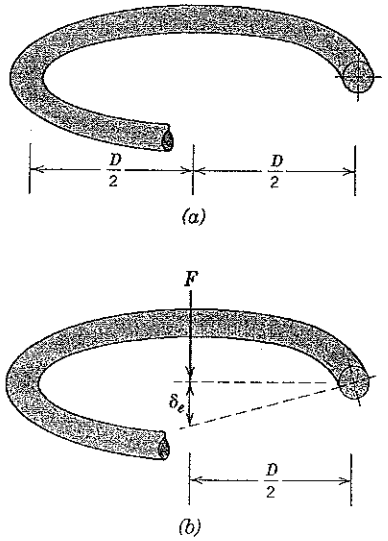


Fig. 23.5 Diagramas esquemáticos de uma espiral de uma mola helicoidal, (*a*) antes de ser comprimida, e (*b*) mostrando a deflexão δ_e produzida a partir da força de compressão F. (Adaptado de K. Edwards e P. McKee, *Fundamentals of Mechanical Component Design*. Copyright © 1991 por McGraw-Hill, Inc. Reproduzido com permissão de The McGraw-Hill Companies.)

23.5 Mola de Válvula de Automóvel

Devemos agora aplicar os resultados da seção anterior a uma mola de válvula de automóvel. Um diagrama esquemático em corte de um motor de automóvel onde são mostradas essas molas está apresentado na Fig. 23.6. Funcionalmente, as molas deste tipo permitem que tanto as válvulas de admissão como as válvulas de descarga se abram e se fechem, alternadamente, enquanto o motor está em operação. A rotação do eixo de comando de válvulas faz com que uma válvula se abra e a sua mola seja comprimida, de tal forma que a carga sobre a mola aumenta. A energia armazenada na mola força então o fechamento da válvula à medida que o eixo de comando de válvulas continua a sua rotação. Esse processo ocorre para cada válvula para cada ciclo do motor, e ao longo da vida útil do motor ele se repete muitos milhões de vezes. Ainda mais, durante a operação normal do motor, a temperatura das molas é de aproximadamente 80°C (175°F).

Uma fotografia de uma mola de válvula típica está mostrada na Fig. 23.7. A mola possui um comprimento total de 1,67 pol. (42 mm), é construída com um fio de arame com um diâmetro, d, de 0,170 pol. (4,3 mm), possui seis espirais (apenas quatro das quais são ativas) e uma distância de centro a centro, D, de 1,062 pol. (27 mm). Além disso, quando instalada e quando a válvula está completamente fechada, a sua mola é comprimida uma distância total de 0,24 pol. (6,1 mm), a qual, a partir da Eq. 23.15, fornece uma deflexão instalada por espiral, δ_{ie}, de

$$\delta_{ie} = \frac{0{,}24 \text{ pol.}}{4 \text{ espirais}} = 0{,}060 \text{ pol./espiral } (1{,}5 \text{ mm/espiral})$$

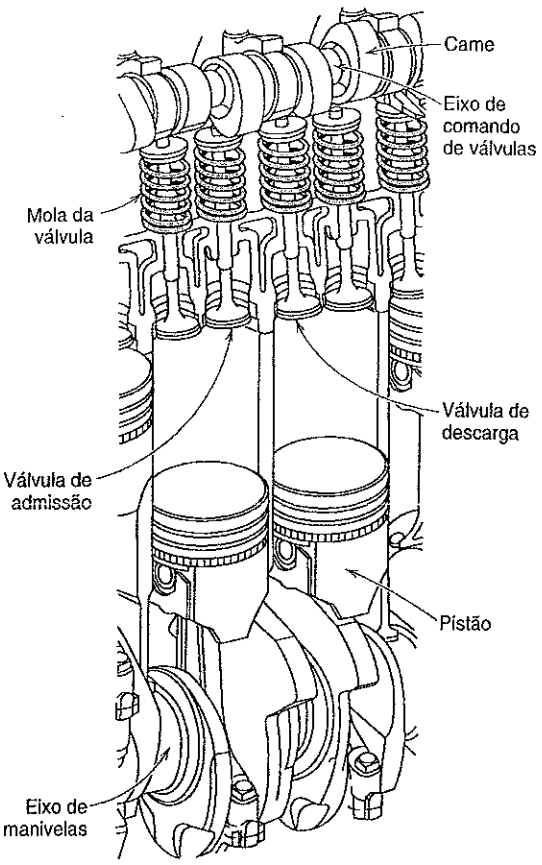


Fig. 23.6 Desenho em corte de uma seção de um motor de automóvel em que são mostrados vários componentes, incluindo as válvulas e as molas das válvulas.

A elevação do came é de 0,30 pol. (7,6 mm), o que significa que quando o came abre completamente uma válvula, a mola experimenta uma deflexão total máxima igual à soma da elevação da válvula com a deflexão comprimida, qual seja, 0,30 pol. + 0,24 pol. = 0,54 pol. (13,7 mm). Assim, a deflexão máxima por espiral, δ_{me}, é de

$$\delta_{me} = \frac{0{,}54 \text{ pol.}}{4 \text{ espirais}} = 0{,}135 \text{ pol./espiral (3,4 mm/espiral)}$$

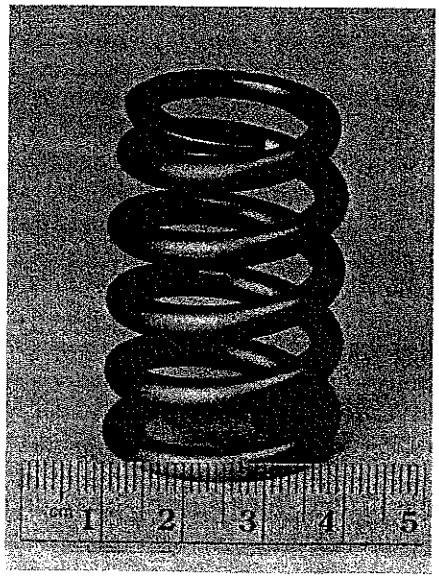


Fig. 23.7 Fotografia de uma mola de válvula de automóvel típica.

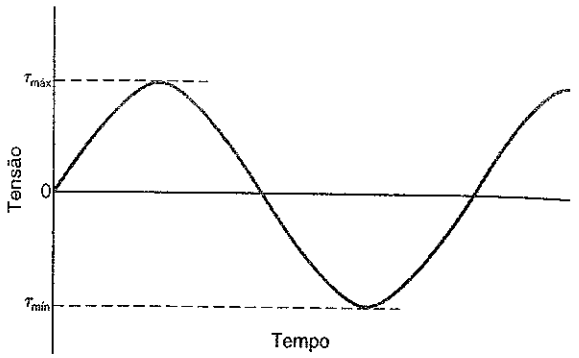


Fig. 23.8 Tensão em função do tempo para um ciclo invertido em cisalhamento.

Dessa forma, estão a disposição todos os parâmetros presentes na Eq. 23.18 (tomando $\delta_e = \delta_{me}$), à exceção de τ_l, o limite de escoamento de cisalhamento exigido para o material da mola.

Contudo, o parâmetro do material de interesse não é realmente τ_l, uma vez que a mola é continuamente tensionada na forma de ciclos à medida que a válvula se abre e se fecha durante a operação do motor; isso exige que o projeto esteja baseado na possibilidade de uma falha por fadiga, em vez de estar baseado na possibilidade de um escoamento. Essa complicação devida à fadiga é tratada pela seleção de uma liga metálica que possua um limite de resistência à fadiga (Fig. 8.22*a*) que seja maior do que a amplitude da tensão cíclica à qual a mola estará sujeita. Por essa razão, as ligas de aço, que possuem limites de resistência à fadiga, são normalmente empregadas para a fabricação de molas de válvulas.

Quando são utilizadas ligas de aço no projeto de molas, duas hipóteses devem ser levantadas no caso do ciclo de tensões ser invertido (se $\tau_m = 0$, onde τ_m representa a tensão média ou, de maneira equivalente, se $\tau_{máx} = -\tau_{mín}$, de acordo com a Eq. 8.21 e como está mostrado na Fig. 23.8). A primeira dessas hipóteses é a de que o limite de resistência à fadiga da liga (expresso como uma amplitude da tensão) é de 45.000 psi (310 MPa), cujo limiar ocorre em aproximadamente 10^6 ciclos. Em segundo lugar, para a torção e com base em dados experimentais, foi determinado que a resistência à fadiga em 10^3 ciclos é de 0,67*LRT*, onde *LRT* representa o limite de resistência à tração do material (conforme medido através de um ensaio de tração pura). O diagrama de fadiga *T-N* (isto é, a amplitude da tensão em função do logaritmo do número de ciclos até a falha) para essas ligas está mostrado na Fig. 23.9.

Agora vamos estimar o número de ciclos ao qual uma mola de válvula típica pode ser submetida, com o objetivo de determinar se é possível operar dentro do regime de limite de resistência à fadiga da Fig. 23.9 (isto é, se o número de ciclos excede 10^6). Para questões de cálculo, considere que o automóvel em que a mola está montada trafegue um mínimo de 100.000 milhas (161.000 km) a uma velocidade média de 40 mph (64,4 km/h), com uma velocidade média do motor de 3000 rpm (revoluções/min). O tempo total que o automóvel leva para trafegar essa distância é de 2500 h (100.000 milhas/40 mph), ou 150.000 min. A 3000 rpm, o número total de revoluções é de (3000 rev/min)×(150.000 min) = $4{,}5 \times 10^8$ revoluções, e uma vez que existem 2 revoluções/ciclo, o número total de ciclos é de $2{,}25 \times 10^8$. Esse resultado significa que podemos usar o limite de resistência à fadiga como a tensão de projeto, uma vez que o limiar do ciclo limite foi excedido para a distância de deslocamento de 100.000 milhas (isto é, uma vez que $2{,}25 \times 10^8$ ciclos $> 10^6$ ciclos).

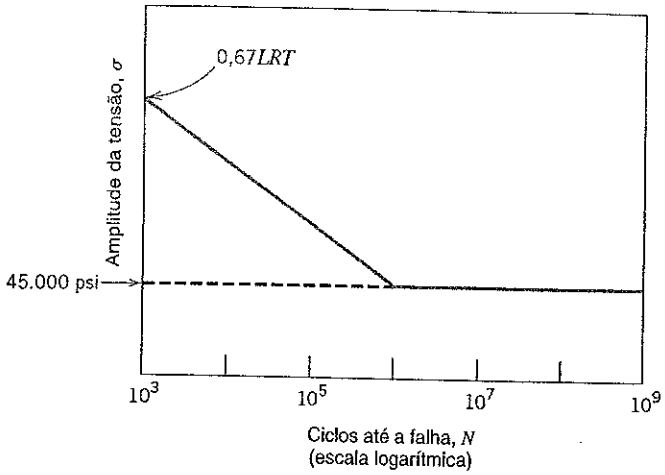


Fig. 23.9 Amplitude da tensão de cisalhamento em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga para ligas ferrosas típicas.

Além disso, esse problema é complicado pelo fato de o ciclo de tensões não ser completamente invertido (isto é, $\tau_m \neq 0$), uma vez que entre as deflexões mínima e máxima a mola permanece em compressão; dessa forma, o limite de resistência à fadiga de 45.000 psi (310 MPa) não é válido. O que gostaríamos de fazer agora seria, em primeiro lugar, uma extrapolação apropriada do limite de resistência à fadiga para esse caso em que $\tau_m \neq 0$, e então calcular e comparar a amplitude da tensão real para a mola com esse limite; se a amplitude da tensão ficar significativamente abaixo do limite extrapolado, então o projeto da mola estará satisfatório.

Uma extrapolação razoável do limite de resistência à fadiga para essa situação em que $\tau_m \neq 0$ pode ser feita utilizando-se a seguinte expressão (conhecida por lei de Goodman):

$$\tau_{al} = \tau_e \left(1 - \frac{\tau_m}{0{,}67\,LRT}\right) \tag{23.19}$$

onde τ_{al} representa o limite de resistência à fadiga para a tensão média, τ_m; τ_e representa o limite de resistência à fadiga para $\tau_m = 0$ [isto é, 45.000 psi (310 MPa)]; e, novamente, *LRT* representa o limite de resistência à tração da liga. Para determinar o novo limite de resistência à fadiga, τ_{al}, a partir da expressão acima, torna-se necessário calcular tanto o limite de resistência à tração da liga como a tensão média para a mola.

Uma liga comumente utilizada em molas é o aço ASTM 232 cromo-vanádio, que possui uma composição de 0,48-0,53%p C, 0,80-1,10%p Cr, um mínimo de 0,15%p V, e o restante é composto por Fe. O fio de arame da mola é normalmente estirado à frio (Seção 12.2) até o diâmetro desejado; conseqüentemente, o limite de resistência à tração irá aumentar com a intensidade do estiramento (isto é, com a diminuição do diâmetro). Para essa liga, foi verificado experimentalmente que, para o diâmetro d em polegadas, o limite de resistência à tração é dado por

$$LRT\,(\text{psi}) = 169.000(d)^{-0{,}167} \tag{23.20}$$

Uma vez que $d = 0{,}170$ pol. para essa mola,

$$LRT = (169.000)(0{,}170\text{ pol.})^{-0{,}167}$$
$$= 227.200\text{ psi } (1570\text{ MPa})$$

O cálculo da tensão média, τ_m, é feito empregando-se a Eq. 8.21, modificada para o caso de uma tensão de cisalhamento, da seguinte maneira:

$$\tau_m = \frac{\tau_{\text{mín}} + \tau_{\text{máx}}}{2} \tag{23.21}$$

Torna-se agora necessário determinar as tensões de cisalhamento mínima e máxima para a mola, empregando-se a Eq. 23.17. O valor de $\tau_{\text{mín}}$ pode ser calculado a partir das Eq. 23.17 e 23.13, uma vez que o valor de δ_e mínimo é conhecido (isto é, $\delta_{ie} = 0{,}060$ pol.). Será considerado um módulo de cisalhamento de $11{,}5 \times 10^6$ psi (79 GPa) para o aço; esse é o valor à temperatura ambiente, que também é válido para a temperatura de serviço de 80°C. Dessa forma, o valor de $\tau_{\text{mín}}$ é simplesmente

$$\tau_{\text{mín}} = \frac{\delta_{ie} G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.22a}$$
$$= \frac{\delta_{ie} G d}{\pi D^2}\left[1{,}60\left(\frac{D}{d}\right)^{-0{,}140}\right]$$
$$= \left[\frac{(0{,}060\text{ pol.})(11{,}5 \times 10^6\text{ psi})(0{,}170\text{ pol.})}{\pi(1{,}062\text{ pol.})^2}\right]$$
$$\left[1{,}60\left(\frac{1{,}062\text{ pol.}}{0{,}170\text{ pol.}}\right)^{-0{,}140}\right]$$
$$= 41.000\text{ psi } (280\text{ MPa})$$

Agora, o valor de $\tau_{\text{máx}}$ pode ser determinado tomando-se $\delta_e = \delta_{me} = 0{,}135$ pol., da seguinte maneira:

$$\tau_{\text{máx}} = \frac{\delta_{me} G d}{\pi D^2}\left[1{,}60\left(\frac{D}{d}\right)^{-0{,}140}\right] \tag{23.22b}$$
$$= \left[\frac{(0{,}135\text{ pol.})(11{,}5 \times 10^6\text{ psi})(0{,}170\text{ pol.})}{\pi(1{,}062\text{ pol.})^2}\right]$$
$$\left[1{,}60\left(\frac{1{,}062\text{ pol.}}{0{,}170\text{ pol.}}\right)^{-0{,}140}\right]$$
$$= 92.200\text{ psi } (635\text{ MPa})$$

Agora, a partir da Eq. 23.21,

$$\tau_m = \frac{\tau_{\text{mín}} + \tau_{\text{máx}}}{2}$$
$$= \frac{41.000\text{ psi} + 92.200\text{ psi}}{2} = 66.600\text{ psi } (460\text{ MPa})$$

A variação da tensão de cisalhamento ao longo do tempo para essa mola de válvula está mostrada na Fig. 23.10; o eixo do tempo não está em escala, uma vez que a escala do tempo irá depender da velocidade do motor.

O nosso próximo objetivo é determinar a amplitude do limite de resistência à fadiga (τ_{al}) para esse valor de $\tau_m = 66.600$ psi (460 MPa) utilizando a Eq. 23.19, e para os valores de τ_e e *LRT* de 45.000 psi (310 MPa) e 227.200 psi (1570 MPa), respectivamente. Dessa forma,

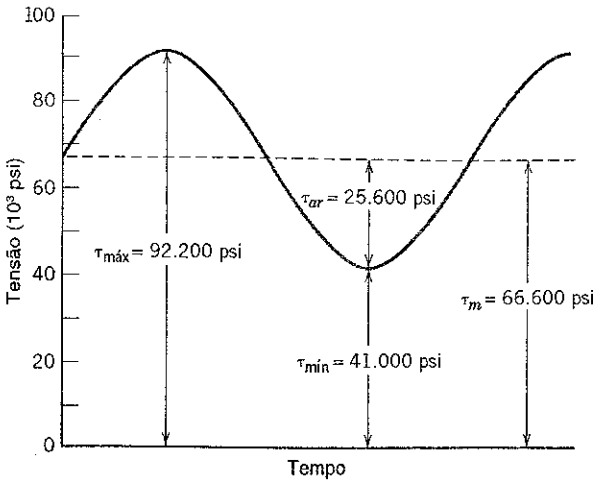


Fig. 23.10 Tensão de cisalhamento em função do tempo para uma mola de válvula de automóvel.

$$\tau_{al} = \tau_e \left[1 - \frac{\tau_m}{0{,}67LRT}\right]$$

$$= (45.000 \text{ psi}) \left[1 - \frac{66.600 \text{ psi}}{(0{,}67)(227.200 \text{ psi})}\right]$$

$$= 25.300 \text{ psi (175 MPa)}$$

Agora, vamos determinar a amplitude real da tensão, τ_{ar}, para a mola da válvula utilizando a Eq. 8.23, modificada para a condição de tensão de cisalhamento:

$$\tau_{ar} = \frac{\tau_{máx} - \tau_{mín}}{2}$$

$$= \frac{92.200 \text{ psi} - 41.000 \text{ psi}}{2} \qquad (23.23)$$

$$= 25.600 \text{ psi (177 MPa)}$$

Dessa forma, a amplitude real da tensão é ligeiramente superior ao limite de resistência à fadiga, o que significa que esse projeto da mola é marginal.

O limite de resistência à fadiga dessa liga pode ser aumentado para mais de 25.300 psi (175 MPa) através de jateamento, um procedimento que foi descrito na Seção 8.11. O jateamento envolve a introdução de tensões residuais compressivas na superfície através de uma deformação plástica de regiões mais externas da superfície; partículas pequenas e muito duras são projetadas contra a superfície a velocidades muito altas. Este é um procedimento automatizado usado normalmente para melhorar a resistência à fadiga de molas de válvulas; de fato, a mola que está mostrada na Fig. 23.7 foi jateada, o que responde pela sua textura superficial áspera. Foi observado que o jateamento pode aumentar o limite de resistência à fadiga de ligas de aço em quantidades superiores a 50%, além de reduzir significativamente o grau de dispersão dos dados referentes à fadiga do material.

Esse projeto da mola, incluindo o processo de jateamento, pode ser satisfatório; entretanto, a sua adequação deve ser verificada através de ensaios experimentais. O procedimento de testes é relativamente complicado e, conseqüentemente, não será discutido em detalhes neste texto. Essencialmente, ele envolve a realização de um número relativamente grande de ensaios de fadiga (da ordem de 1000 ensaios) com esse aço ASTM 232 submetido a jateamento, em condições de cisalhamento, empregando uma tensão média de 66.000 psi (460 MPa) e uma amplitude de tensão de 25.600 psi (177 MPa), para 10^6 ciclos. Com base no número de falhas, pode ser feita uma estimativa da probabilidade de sobrevivência da peça. Para desenvolver nossa argumentação, vamos admitir que essa probabilidade seja de 0,99999; isso significa que uma em cada 100.000 molas que são produzidas irá apresentar falha.

Suponha que você esteja empregado em uma das grandes montadoras de automóveis que fabrica algo em torno de 1 milhão de carros por ano, e que o motor que move cada um desses automóveis é um motor de seis cilindros. Uma vez que para cada cilindro existem duas válvulas e, conseqüentemente, duas molas de válvulas, seriam produzidas 12 milhões de molas a cada ano. Para a taxa de probabilidade de sobrevivência acima, o número total de falhas de molas seria de aproximadamente 120, o que também corresponde a 120 falhas de motores. Em termos práticos, o que teria que ser considerado é o custo para a substituição desses 120 motores em relação ao custo de um reprojeto da mola.

As opções de reprojeto envolveriam a tomada de medidas para reduzir as tensões de cisalhamento sobre a mola, através da mudança dos parâmetros nas Eqs. 23.13 e 23.17. Isso incluiria ou (1) o aumento do diâmetro da espiral, D, o que também exigiria um aumento no diâmetro do fio de arame, d, ou (2) o aumento do número de espirais, Ne.

TROCA DE PRÓTESE TOTAL DA BACIA

23.6 Anatomia da Articulação da Bacia

Como um prelúdio à discussão da bacia artificial, vamos primeiro discutir algumas das características anatômicas das articulações em geral e, particularmente, da articulação da bacia. A articulação é um componente importante do sistema do esqueleto. Ela está localizada nas junções entre ossos, onde as cargas podem ser transmitidas de osso para osso através da ação muscular; isso vem acompanhado normalmente de um movimento relativo dos ossos componentes. O tecido ósseo é um compósito natural complexo de colágeno protéico mole e resistente e apatita frágil, que possui uma densidade entre 1,6 e 1,7 g/cm^3. Sendo um material anisotrópico, as propriedades mecânicas dos ossos são diferentes nas direções longitudinal (axial) e transversal (radial) (ver Tabela 23.3). A superfície de conexão de cada articulação está revestida com uma cartilagem, composta de fluidos corpóreos que lubrificam e proporcionam uma interface com um coeficiente de atrito muito baixo, facilitando o movimento de escorregamento dos ossos.

A articulação da bacia humana (Fig. 23.11) ocorre na junção entre a pelve e o osso superior da perna (coxa), ou fêmur. Uma faixa de movimento giratório relativamente grande é permitida na bacia através de uma articulação do tipo esfera e soquete; a parte superior do fêmur termina em um cabeçote com formato esférico, que se ajusta no interior de uma cavidade em forma de copo (o acetábulo) dentro da pélvis. A Fig. 23.12*a* mostra a radiografia de uma articulação de bacia normal.

Essa articulação está suscetível a fratura, o que ocorre normalmente na estreita região imediatamente abaixo do cabeçote.

Tabela 23.3 Características Mecânicas do Osso do Fêmur Humano Tanto na Direção Paralela como na Direção Perpendicular ao Eixo do Osso

Propriedade	*Paralelo ao Eixo do Osso*	*Perpendicular ao Eixo do Osso*
Módulo de elasticidade, GPa (psi)	17,4 ($2{,}48 \times 10^6$)	11,7 ($1{,}67 \times 10^6$)
Limite de resistência à ruptura, tração, MPa (ksi)	135 (19,3)	61,8 (8,96)
Limite de resistência à ruptura, compressão, MPa (ksi)	196 (28,0)	135 (19,3)
Alongamento na fratura	3-4%	—

Fonte: De D. F. Gibbons, "Biomedical Materials," p. 253-254, em *Handbook of Engineering in Medicine and Biology*, D. G. Fleming, e B. N. Feinberg, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1976. Com permissão.

A radiografia de uma bacia fraturada está mostrado na Fig. 23.12*b*; as setas mostram as duas extremidades da linha de fratura através do pescoço femoral. Além disso, a bacia pode ficar doente (osteoartrite); em tal caso, pequenos calos ósseos se formam sobre as superfícies de contato da articulação, o que causa dor à medida que o cabeçote gira no acetábulo. Articulações da bacia quebradas ou doentes têm sido substituídas com sucesso moderado por articulações artificiais ou próteses desde o final da década de 1950. A cirurgia de substituição total da bacia envolve a remoção do cabeçote e da parte superior do fêmur, além de parte da medula óssea na parte superior do segmento do fêmur remanescente. No interior dessa cavidade, dentro do centro do fêmur, é presa uma haste de ancoragem metálica, à qual é fixada, pela sua outra extremidade, à parte da articulação que contém a esfera. Além disso, o soquete substituto em forma de taça deve ser fixado à pélvis. Isso é realizado pela remoção do soquete antigo e do seu tecido ósseo vizinho. O novo soquete é fixado no interior desse recesso. Um diagrama esquemático da articulação artificial da bacia está apresentado na Fig. 23.13*a*; a Fig. 23.13*b* mostra a radiografia de uma prótese total da bacia. No restante dessa seção iremos discutir as restrições quanto a materiais, bem como aqueles materiais que têm sido utilizados com maior grau de sucesso para os vários componentes de bacias artificiais.

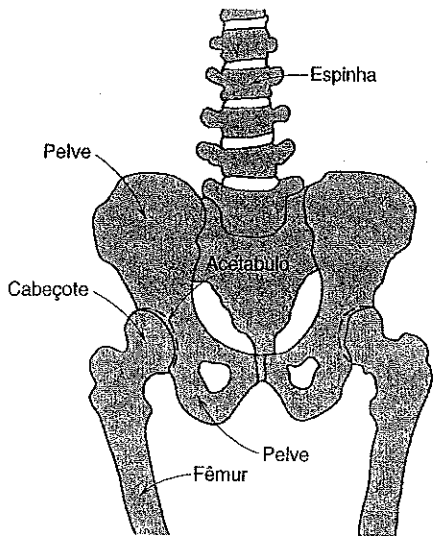
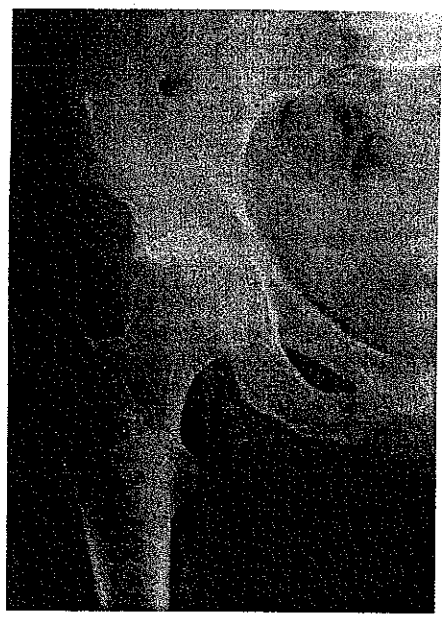


Fig. 23.11 Diagrama esquemático das articulações da bacia humana e dos componentes adjacentes do esqueleto.



(a)

(b)

Fig. 23.12 Radiografias (*a*) de uma articulação de bacia normal e (*b*) de uma articulação de bacia fraturada. As setas em (*b*) mostram as duas extremidades da linha de fratura através do pescoço femoral.

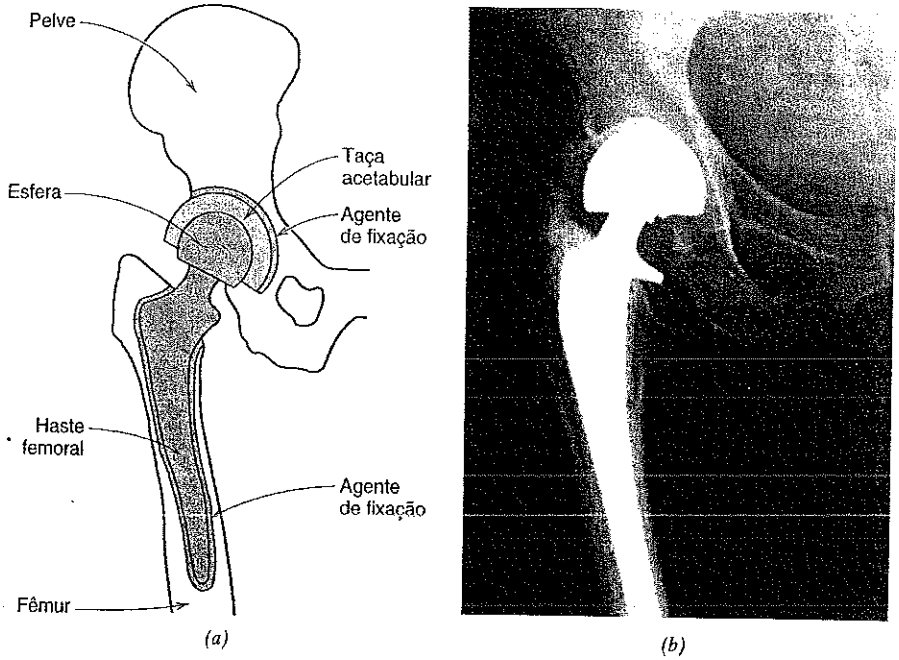


Fig. 23.13 (*a*) Diagrama esquemático e (*b*) radiografia de uma substituição artificial total da bacia.

23.7 Exigências de Materiais

Essencialmente, existem quatro componentes básicos na bacia artificial: (1) a haste femoral, (2) a esfera que se prende a essa haste, (3) a taça acetabular que está fixada à pelve, e (4) o agente de fixação que prende a haste no interior do fêmur e o soquete à pélvis. As restrições quanto às propriedades dos materiais usados para compor esses elementos são muito rígidas devido à complexidade química e à mecânica da articulação da bacia. Algumas das características exigidas para o material serão discutidas agora.

Sempre que qualquer material estranho é introduzido dentro do ambiente do corpo humano, ocorrem reações de rejeição. A intensidade da rejeição pode variar desde uma pequena irritação ou inflamação até a morte. Todo material de implante deve ser *biocompatível*, isto é, deve produzir um grau mínimo de rejeição. Os produtos resultantes das reações desses materiais com os fluidos corpóreos devem ser tolerados pelos tecidos do corpo vizinhos ao implante, de maneira tal que a função normal do tecido não seja prejudicada. A biocompatibilidade é uma função da localização do implante, bem como da sua química e da sua forma.

O fluido corpóreo consiste em uma solução aerada e aquecida que contém aproximadamente 1%p NaCl, além de outros sais e compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente menores. Assim sendo, os fluidos corpóreos são muito corrosivos, o que, no caso de ligas metálicas, pode levar não somente a uma corrosão uniforme, mas também ao ataque por frestas e à formação de pites; e, quando tensões estão presentes, pode levar à corrosão de atrito acelerada por vibrações diferenciais, trincamento devido à corrosão sob tensão, e à corrosão-fadiga. Estima-se que a taxa máxima de corrosão que pode ser tolerada para as ligas metálicas empregadas em implantes é da ordem de 0,01 mil por ano (10^{-5} pol. por ano, ou $2{,}5 \times 10^{-4}$ mm por ano).

Uma outra conseqüência adversa da corrosão é a geração de produtos de corrosão que ou são tóxicos ou interferem nas funções normais do corpo. Essas substâncias são transportadas rapidamente ao longo de todo o corpo; algumas dessas substâncias podem se segregar em órgãos específicos. Embora outras substâncias possam vir a ser excretadas do corpo, mesmo assim elas podem ainda estar presentes em concentrações relativamente elevadas, como resultado de um processo contínuo de corrosão.

Os ossos e os componentes substitutos dentro da articulação da bacia devem suportar forças que têm sua origem fora do corpo, tais como aquelas devidas à gravidade; além disso, eles devem transmitir as forças que resultam de ações musculares, como aquelas devidas à ação de andar. Essas forças são de natureza complexa e flutuam ao longo do tempo em termos de magnitude, direção e taxa de aplicação. Dessa forma, as características mecânicas tais como o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o limite de resistência à tração, a resistência à fadiga, a tenacidade à fratura e a ductilidade são todas considerações importantes em relação aos materiais que são selecionados para compor uma prótese da bacia. Por exemplo, o material usado para a haste femoral deve possuir limite de escoamento e limite de resistência à tração mínimos de aproximadamente 500 MPa (72.500 psi) e 650 MPa (95.000 psi), respectivamente, além de uma dutilidade mínima de cerca de 8%AL. Mais ainda, a resistência à fadiga (para tensões de flexão que são totalmente invertidas [Fig. 8.20*a*]) deve ser de pelo menos 400 MPa (60.000 psi) a 10^7 ciclos. Para uma pessoa comum, a carga sobre a articulação da bacia flutua alguma coisa na ordem de umas 10^6 vezes por ano. Além disso, o módulo de elasticidade do material da prótese deve ser compatível com aquele exibido pelo osso; uma diferença significativa pode levar a uma deterioração do tecido ósseo em volta do implante.

Ademais, uma vez que as superfícies de articulação do tipo taça e esfera deslizam uma sobre a outra, o desgaste dessas superfícies deve ser minimizado pelo emprego de materiais muito duros. Um desgaste excessivo ou desigual pode levar a uma alteração na forma das superfícies de articulação, podendo causar um mau funcionamento da prótese. Além disso, serão geradas partículas de detritos à medida que as superfícies de articulação se desgastarem uma contra a outra; o acúmulo desses detritos nos tecidos vizinhos pode levar também a inflamações.

As forças de atrito nessas contrafaces que se tocam também devem ser minimizadas, com o objetivo de prevenir um afrouxamento da haste femoral e do conjunto da taça acetabular das suas posições presas pelo agente de fixação. Se esses componentes de fato ficarem frouxos com o passar do tempo, a bacia irá experimentar uma degradação prematura que poderá exigir a sua substituição.

Três últimas características materiais importantes são a densidade, a reprodutibilidade das propriedades e o custo. É altamente desejável que sejam utilizados componentes de peso leve, que as propriedades materiais de prótese para prótese permaneçam consistentes ao longo do tempo e, obviamente, que os custos dos componentes da prótese sejam razoáveis.

De maneira ideal, uma bacia artificial que tenha sido implantada cirurgicamente deve funcionar de maneira satisfatória durante todo o tempo de vida do receptor, não exigindo sua substituição. Para os projetos atuais, os tempos de vida útil da prótese variam entre apenas cinco e dez anos; certamente, tempos de vida útil mais longos são desejáveis.

Vários comentários finais são apropriados em relação a uma avaliação da biocompatibilidade. Geralmente, a biocompatibilidade de materiais é determinada empiricamente; isto é, são conduzidos testes em que os materiais são implantados em animais de laboratório, e a biocompatibilidade de cada material é julgada com base nas reações de rejeição, no nível de corrosão, na geração de substâncias tóxicas etc. Esse procedimento é então repetido em seres humanos empregando-se aqueles materiais que foram determinados como relativamente biocompatíveis nos animais. É difícil prever *a priori* a biocompatibilidade de um material. Por exemplo, o mercúrio, quando ingerido, é venenoso; no entanto, as amálgamas dentárias, que possuem teores de mercúrio muito elevados, geralmente foram determinadas como muito biocompatíveis.

23.8 Materiais Empregados

HASTE FEMORAL E ESFERA

Os primeiros projetos de prótese da bacia exigiam que tanto a haste femoral como a esfera fossem feitas a partir do mesmo material, um aço inoxidável. Foram introduzidas melhorias subseqüentes, incluindo a utilização de materiais diferentes do aço inoxidável e, além disso, a construção da haste e da esfera a partir de materiais diferentes. A Fig. 23.14 mostra dois projetos diferentes de prótese da bacia.

Atualmente, a haste femoral é construída a partir de uma liga metálica para a qual existem três tipos possíveis: aço inoxidável, cobalto-níquel-cromo-molibdênio e titânio. O aço inoxidável mais adequado é o 316L, que possui um teor de enxofre muito baixo (<0,002%p); a sua composição é dada na Tabela 12.4. As principais desvantagens dessa liga são a sua susceptibilidade à corrosão por frestas e à corrosão por pites, assim como a sua resistência à fadiga relativamente baixa. A técnica de fabricação também pode apresentar uma influência significativa sobre as suas características. O aço 316L fundido apresenta, tipicamente, propriedades mecânicas ruins, além de uma resistência inadequada à corrosão. Conseqüentemente, as próteses de hastes femorais ou são forjadas ou são trabalhadas a frio. Além disso, um tratamento térmico também pode influenciar as características do material e, portanto, deve ser levado em consideração. Normalmente, a prótese em aço 316L é implantada em pessoas mais velhas ou menos ativas. As características mecânicas assim como o intervalo para a taxa de corrosão para essa liga (no estado trabalhado a frio) estão na Tabela 23.4.

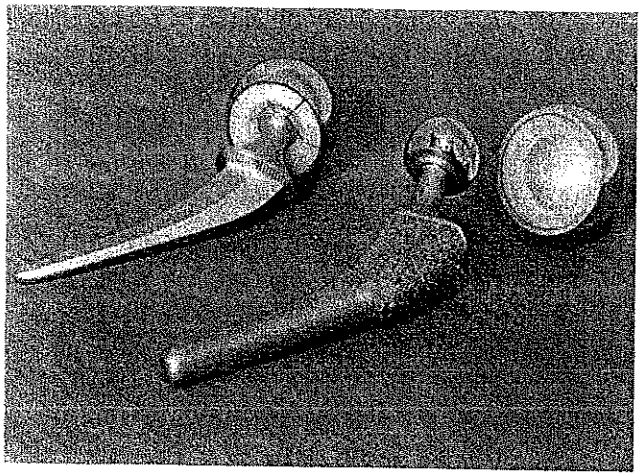


Fig. 23.14 Fotografia mostrando dois projetos de substituição artificial total da bacia.

Várias ligas Co-Cr-Mo e Co-Ni-Cr-Mo foram empregadas para compor próteses artificiais da bacia; uma que foi determinada especialmente adequada, designada por MP35N, possui uma composição de 35%p Co, 35%p Ni, 20%p Cr e 10%p Mo. Ela é moldada através de um processo de forjamento a quente e, como tal, possui limites de resistência à tração e de escoamento superiores aos exibidos pelo aço inoxidável 316L (Tabela 23.4). Além do mais, as suas características de corrosão e de fadiga são excelentes.

Dentre as ligas metálicas implantadas em próteses da articulação da bacia, provavelmente a mais biocompatível seja a liga de titânio Ti-6Al-4V; a sua composição é de 90%p Ti, 6%p Al e 4%p V. As propriedades ótimas para esse material são produzidas através de um forjamento a quente; qualquer deformação e/ou tratamento térmico subseqüente deve ser evitado para prevenir a formação de microestruturas que sejam prejudiciais ao seu biodesempenho. As propriedades dessa liga também estão listadas na Tabela 23.4.

Melhorias recentes em relação a esse dispositivo protético incluem a utilização de um material cerâmico para o componente da esfera em lugar de qualquer uma das ligas metálicas mencionadas anteriormente. A cerâmica escolhida consiste em um óxido de alumínio policristalino de alta pureza, mais dura e mais resistente ao desgaste, além de responsável pela geração de menores tensões de atrito na articulação. No entanto, a tenacidade à fratura da alumina é relativamente baixa, e as suas características de fadiga são ruins. Assim sendo, a haste femoral, estando sujeita a níveis de tensão significativos, ainda é fabricada a partir de uma das ligas citadas anteriormente, sendo então fixada à esfera cerâmica; esse componente haste femoral-esfera se torna, dessa forma, uma peça em duas partes.

Os materiais selecionados para utilização em um implante ortopédico são o resultado de anos de pesquisas das propriedades químicas e físicas de uma gama de diferentes materiais candidatos. De forma ideal, o(s) material(is) selecionado(s) não serão apenas biocompatíveis, mas também possuirão propriedades mecânicas comparáveis às do biomaterial que está sendo substituído, qual seja, o osso. Contudo, nenhum material feito pelo homem tem ao mesmo tempo a biocompatibilidade e a combinação de propriedades do osso e da articulação natural da bacia, isto é, um baixo módulo de elasticidade, resistência e

Tabela 23.4 Características Mecânicas e de Corrosão de Três Ligas Metálicas Usadas Comumente para o Componente da Haste Femoral da Prótese da Bacia

Liga	*Módulo de Elasticidade [GPa (psi)]*	*Limite de Escoamento a 0,2% [MPa (ksi)]*	*Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]*	*Alongamento na Fratura (%)*	*Resistência ou Limite de Fadiga, 10^7 Ciclos [MPa (ksi)]*	*Taxa de Corrosão (mpa)[a]*
Aço inoxidável 316L (trabalhando a frio)	196 ($28,4 \times 10^6$)	700 (102)	875 (127)	12	383 (55,5)	0,001-0,002
MP35N (forjado a quente)	230 ($33,4 \times 10^6$)	1000 (145)	1200 (174)	13	500 (72,5)	0,0012-0,002
Ti-6Al-4V (forjado a quente)	120 ($17,4 \times 10^6$)	950 (138)	1075 (156)	13	580 (84,1)	0,007-0,04

[a]mpa significa mils por ano, ou 0,001 pol./ano

Fonte: De Gladius Lewis, *Selection of Engineering Materials*, © 1990, p. 189. Adaptado com permissão de Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. E D. F. Gibbons, "Materials for Orthopedic Joint Prostheses," Cap. 4, p. 116. em *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, Vol. I, D. F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982. Com permissão.

tenacidade à fratura relativamente elevadas, baixo coeficiente de atrito, e excelente resistência ao desgaste. Conseqüentemente, torna-se necessário estabelecer compromissos em relação às propriedades dos materiais. Por exemplo, lembre-se de que os módulos de elasticidade dos materiais que compõem o osso e a haste femoral devem ser próximos um do outro, de modo tal que seja evitada uma deterioração acelerada do tecido ósseo adjacente ao implante. Infelizmente, os materiais feitos pelo homem que são tanto biocompatíveis como relativamente fortes também possuem elevados módulos de elasticidade. Dessa forma, para essa aplicação, decidiu-se abrir mão de um baixo módulo de elasticidade em favor de uma maior biocompatibilidade e resistência.

TAÇA ACETABULAR

Algumas taças acetabulares são feitas a partir de uma das ligas biocompatíveis ou de óxido de alumínio. Mais comumente, no entanto, é usado polietileno de peso molecular ultra-alto (Seção 16.18). Esse material é virtualmente inerte no ambiente do corpo humano e possui excelentes características de resistência ao desgaste; além disso, ele possui um coeficiente de atrito muito baixo quando está em contato com os materiais usados para o componente da esfera do soquete.

FIXAÇÃO

O desempenho bem-sucedido da junta artificial da bacia pede uma fixação segura tanto da haste femoral ao fêmur como da taça acetabular à pelve. Uma fixação insegura de qualquer um dos componentes leva, ao final, a um afrouxamento daquele componente, além de uma degradação acelerada da junta. Um agente de fixação é, algumas vezes, utilizado para colar esses dois componentes protéticos às suas estruturas ósseas vizinhas. O agente de fixação mais comumente utilizado é um cimento ósseo à base de polimetil metacrilato (acrílico), que é polimerizado *in situ* durante a cirurgia.

Esse cimento acrílico de ligação contribuiu, em alguns casos, para o afrouxamento da haste femoral, pois ele é frágil e não se liga bem ao implante metálico e ao tecido ósseo. Determinou-se que a ligação formada entre o implante e o osso é mais firme quando a haste é revestida com uma camada superficial porosa, composta por um pó metálico sinterizado. Após a colocação do implante, o tecido ósseo cresce para o interior da rede tridimensional de poros, dessa forma fixando o implante ao osso. Esse tipo de revestimento foi aplicado à região superior da haste da prótese da bacia direita que está mostrada na Fig. 23.14.

SISTEMA DE PROTEÇÃO TÉRMICA DO ÔNIBUS ESPACIAL

23.9 Introdução

Em 1969, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) dos Estados Unidos, decidiu direcionar a sua principal missão para o desenvolvimento de um *Sistema de Transporte Espacial* (*STS — Space Transportation System*), também comumente conhecido por *Ônibus Espacial* (*Space Shuttle Orbiter*). Essencialmente, o Ônibus Espacial consiste em um veículo espacial de carga, reutilizável, que é lançado a bordo de um foguete, e que então entra em órbita ao redor da Terra. Com o término da sua missão, ele reentra na atmosfera como uma nave espacial e, finalmente, uma vez dentro da atmosfera inferior, pousa da mesma maneira que um avião normal. O vôo inaugural foi feito pelo ônibus espacial *Columbia*, em abril de 1981; desde então, quatro outros ônibus espaciais foram construídos, *Discovery, Atlantis, Endeavour*, e o malsucedido *Challenger*. Uma fotografia do ônibus espacial *Atlantis* está mostrada na página inicial deste capítulo.

A operação bem-sucedida do Ônibus Espacial depende de uma superfície exterior, ou "pele", totalmente reutilizável, conhecida por *Sistema de Proteção Térmica* (*TPS — Thermal Protection System*), que protege a fuselagem interior e os seus ocupantes do calor excessivo gerado durante a fase de reentrada do espaço para a atmosfera terrestre. O desenvolvimento desse Sistema de Proteção Térmica evoluiu ao longo de um período de vinte anos, e consiste em um problema de projeto e seleção de materiais clássico e relativamente complexo. Nessa seção serão discutidos os componentes principais do TPS do Ônibus Espacial.

Ao ler essa seção, tenha em mente que as restrições em relação aos custos de projeto e de fabricação desses materiais não eram tão rígidas como seria esperado para aplicações comerciais normais.

23.10 Sistema de Proteção Térmica — Exigências de Projeto

As exigências quanto aos materiais empregados no Sistema de Proteção Térmica são, no mínimo, extraordinárias. Por exemplo, o TPS deve ser capaz de fazer o seguinte:

1. Manter a temperatura na fuselagem interna em um nível abaixo daquele para o qual ela foi projetada [qual seja, 175°C (350°F)], para uma temperatura da superfície exterior máxima de 1260°C (2300°F).
2. Permanecer reutilizável por 100 missões, com um tempo máximo de retorno às suas condições iniciais de 160 horas.
3. Proporcionar e manter uma superfície exterior aerodinamicamente lisa.
4. Ser construído a partir de materiais de baixa densidade.
5. Suportar temperaturas extremas entre −110°C (−170°F) e 1260°C (2300°F).
6. Ser resistente a gradientes térmicos severos, bem como a rápidas variações de temperatura.
7. Ser capaz de suportar as tensões e vibrações experimentadas durante o lançamento, bem como as tensões termicamente induzidas impostas durante variações de temperatura.
8. Experimentar uma absorção mínima de umidade e de outros contaminantes durante o armazenamento entre missões.
9. Ser construído de modo a se aderir à fuselagem, a qual é construída a partir de uma liga de alumínio.

Os sistemas e os materiais de proteção térmica que haviam sido desenvolvidos anteriormente pela indústria aeroespacial se mostraram inadequados para o Ônibus Espacial, pois eles eram ou muito densos e/ou não reutilizáveis. Por esse motivo, se tornou necessário projetar um novo conjunto de materiais complexos. Ademais, nenhum material individual é capaz de atender a todos os critérios listados acima. Além disso, nem todos esses critérios são exigidos para todas as superfícies da espaçonave; por exemplo, os perfis de temperatura máximos tipicamente encontrados durante a reentrada estão mostrados na Fig. 23.15.

Portanto, a filosofia adotada foi a de projetar diversos tipos diferentes de sistemas de materiais de proteção térmica, cada um com o seu conjunto específico de propriedades, as quais satisfazem os critérios específicos para uma região particular da superfície da nave espacial. Vários sistemas de materiais diferentes são empregados nos Ônibus Espaciais, cujos projetos específicos dependem da máxima temperatura superficial exterior gerada durante a reentrada do veículo na atmosfera terrestre. Esses sistemas, assim como as suas faixas de temperaturas de operação, composições dos materiais e localizações no ônibus espacial, estão listados na Tabela 23.5. As localizações desses vários sistemas estão indicadas na Fig. 23.16.

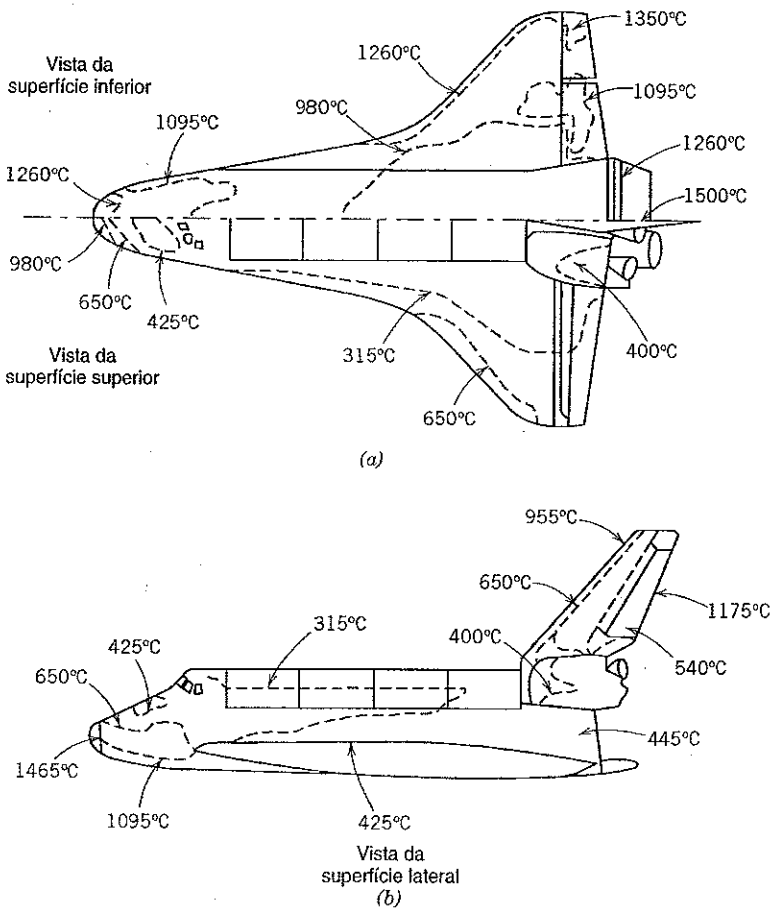


Fig. 23.15 Perfis de temperatura aproximados para as temperaturas máximas nas superfícies exteriores dos Ônibus Espaciais durante a reentrada na atmosfera terrestre: (*a*) vistas superior e inferior; (*b*) vista lateral. (De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland e C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p. 1188. Copyright 1981. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

Tabela 23.5 Sistemas de Proteção Térmica Empregados nos Ônibus Espaciais

Nome Genérico do Material	*Temperatura de Operação Mínima, °C (°F)*	*Temperatura de Operação Mínima, °C (°F)*	*Composição do Material*	*Localizações no Ônibus Espacial*
Isolamento de superfície reutilizável de feltro (FRSI — *Felt Reusable Surface Insulation*)	−130 (−200)	400 (750)	Feltro de náilon, revestido com borracha de silicone	Superfície superior da asa, laterais superiores, portas do compartimento de carga
Isolamento de superfície reutilizável flexível avançado (AFRSI — *Advanced Flexible Reusable Surface Insulation*)	−130 (−200)	815 (1500)	Batedura de quartzo em sanduíche entre tecidos de quartzo e de vidro	Regiões da superfície superior
Isolamento de superfície reutilizável para baixas temperaturas (LRSI — *Low-temperature Reusable Surface Insulation*)	−130 (−200)	650 (1200)	Placas de sílica, revestidas com vidro borossilicato	Superfícies superiores da asa, superfícies da cauda, laterais superiores do veículo
Isolamento reutilizável para altas temperaturas (HRSI — *High-temperature Reusable Insulation*)	−130 (−200)	1260 (2300)	Placas de sílica, revestidas com vidro borossilicato com adição de SiB_4	Superfícies inferiores e laterais, arestas dianteira e traseira da cauda
Carbono reforçado com carbono (RCC — *Reinforced Carbon-Carbon*)	Nenhum limite inferior foi identificado	1650 (3000)	Carbono pirolisado-carbono, revestido com SiC	Ponta do nariz e arestas frontais das asas

Fonte: Adaptado de L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland e C. S. Tratcher, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p. 1188. Copyright 1981. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.

23.11 Sistema de Proteção Térmica — Componentes

Isolamento de Superfície Reutilizável de Feltro

As regiões da superfície superior que estão expostas a temperaturas de até 400°C (750°F) são recobertas com o que é conhecido por *isolamento de superfície reutilizável de feltro* (*FRSI — Felt Reusable Surface Insulation*). Esse isolamento consiste em lençóis de feltro de um material à base de náilon, cuja superfície exterior é revestida com um elastômero de silicone a fim de se atingir as propriedades térmicas de superfície que são exigidas. Esses lençóis estão disponíveis em duas espessuras, 4 e 8 mm (0,16 e 0,32 pol.), e são colados à fuselagem de alumínio por meio de um adesivo de silicone que vulcaniza à temperatura ambiente (RTV — *Room-Temperature Vulcanizing*).

Outras regiões da superfície superior que estão expostas a temperaturas mais altas, porém não superiores a 815°C (1500°F), são protegidas por lençóis feitos de um *isolamento de superfície reutilizável flexível avançado* (*AFRSI — Advanced Flexible Reusable Surface Insulation*). Esses lençóis consistem em uma

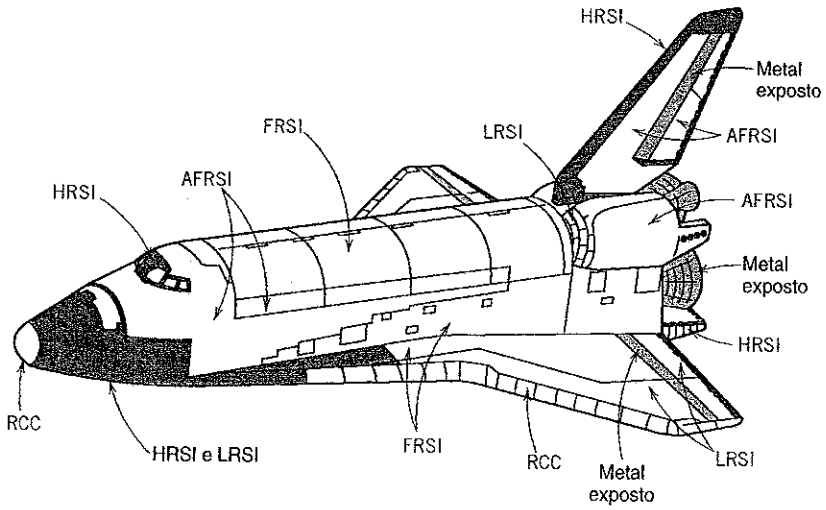


Fig. 23.16 Localizações dos vários componentes do sistema de proteção térmica no Ônibus Espacial: FRSI, isolamento de superfície reutilizável de feltro (*Felt Reusable Surface Insulation*); AFRSI, isolamento de superfície reutilizável flexível avançado (*Advanced Flexible Reusable Surface Insulation*); LRSI, isolamento de superfície reutilizável para baixas temperaturas (*Low-temperature Reusable Surface Insulation*); HRSI, isolamento de superfície reutilizável para altas temperaturas (*High-temperature Reusable Surface Insulation*); RCC, compósito de carbono reforçado com carbono (*Reinforced Carbon-Carbon Composite*). (Adaptado de L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland e C. S. Thatcher, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p. 1189. Copyright 1981. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

pasta de fibra de quartzo que é colocada como um sanduíche entre um tecido de quartzo trançado para altas temperaturas, pelo lado exterior, e um tecido de vidro para temperaturas mais baixas, pelo lado interior. A superfície exterior de algumas regiões também está protegida com um revestimento cerâmico. Além disso, essas três camadas são costuradas juntas utilizando-se fios de quartzo e de vidro, seguindo um padrão quadrado de uma polegada. As espessuras dos lençóis AFRSI variam entre 10 mm (0,41 pol.) e apenas um pouco abaixo de 50 mm (2 pol.). Sobre a maioria das regiões do veículo, esses lençóis AFRSI são colados à estrutura por meio de um adesivo RTV à base de silicone, como ocorre com o isolamento FRSI.

SISTEMAS DE PLACAS CERÂMICAS

São impostas restrições mais rígidas para os materiais que estão localizados nas regiões do Ônibus Espacial expostas a temperaturas na faixa entre 400 e 1260°C (750 e 2300°F). Para essas áreas, decidiu-se utilizar um material cerâmico relativamente complexo na forma de placas ou azulejos. Os materiais cerâmicos são intrinsecamente isolantes térmicos e ainda suportam essas temperaturas elevadas. O projeto em placas é usado para que o sistema de proteção se ajuste aos contornos da superfície do Ônibus Espacial, e também para acomodar e compensar as alterações dimensionais térmicas que acompanham os extremos de temperatura experimentados durante uma missão típica.

Cada Ônibus Espacial possui uma média de 24.300 dessas placas, abrangendo aproximadamente 70% da área externa total do ônibus espacial. Não existem duas placas que possuam exatamente a mesma configuração, porém as dimensões das placas variam entre aproximadamente 150 mm por 150 mm (6 pol. por 6 pol.) a até aproximadamente 200 mm por 200 mm (8 pol. por 8 pol.). As espessuras das placas variam entre 5 mm (0,2 pol.) e 90 mm (3,5 pol.). Cada placa é usinada de forma precisa até adquirir a sua forma individual, empregando-se ferramentas de diamante em um torno controlado por computador. A Fig. 23.17 mostra uma fotografia que exibe a instalação das placas.

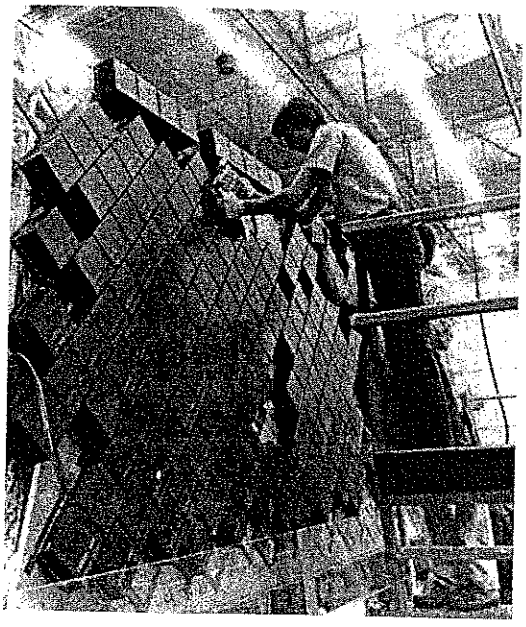


Fig. 23.17 Fotografia mostrando a instalação das placas cerâmicas de proteção térmica sobre a superfície de um Ônibus Espacial. [A fotografia é uma cortesia da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*).]

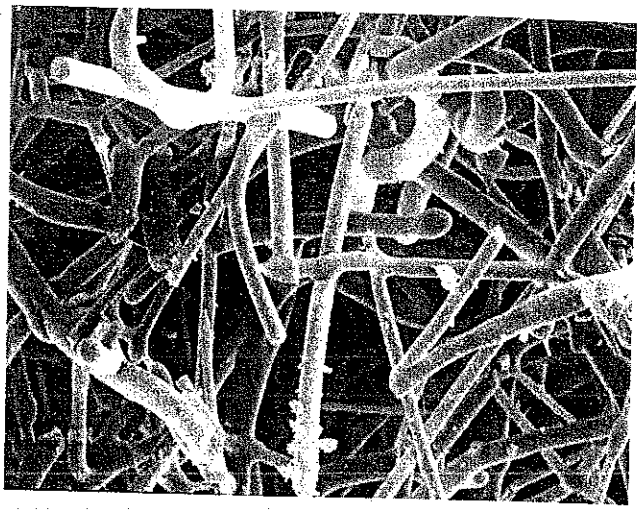


Fig. 23.18 Micrografia eletrônica de varredura de uma placa cerâmica de um Ônibus Espacial mostrando fibras de sílica que foram coladas umas às outras durante um tratamento térmico de sinterização. Ampliação de 750×. (Essa fotografia foi fornecida por cortesia de Lockheed Aerospace Ceramics Systems, Sunnyvale, California.)

São empregadas placas com três densidades diferentes, designadas por LI-900, FRCI-12 e LI-2200; as respectivas densidades desses materiais são 0,14 g/cm^3 (9 lb$_m$/pé^3), 0,19 g/cm^3 (12 lb$_m$/pé^3), e 0,35 g/cm^3 (22 lb$_m$/pé^3). Os materiais LI-900 e LI-2200 são fabricados com o emprego de fibras de sílica de alta pureza, com diâmetros que variam entre 1 e 4 μm, além de comprimentos da ordem de 3 mm (0,13 pol.). As ligações de fibra para fibra são estabelecidas através de um tratamento térmico de sinterização, a uma temperatura de 1370°C (2500°F), o que dá origem a um material muito poroso e de peso leve. A microestrutura de uma placa típica está mostrada na micrografia eletrônica de varredura da Fig. 23.18. Por outro lado, as placas FRCI são compostas por um compósito que contém 78% de fibra de sílica e 22% de fibra de borossilicato de alumínio; a designação FRCI vem de *Isolamento por Compósito Fibroso Refratário* (*Fibrous Refractory Composite Insulation*).

As resistências das placas LI-2200 e FRCI são virtualmente equivalentes, sendo maiores do que aquela exibida pelas placas LI-900. As placas LI-2200 e FRCI são usadas naqueles locais onde é exigida maior resistência, como ao redor das portas e dos painéis de acesso. O emprego de placas FRCI em lugar das placas do tipo LI-2200 reduziu o peso do ônibus espacial em aproximadamente 450 kg (1000 lb$_m$). A maioria das placas nos ônibus espaciais são do tipo LI-900.

Esses materiais fibrosos de sílica de baixa densidade são ideais para o Sistema de Proteção Térmica do Ônibus Espacial. Sendo compostos por aproximadamente 93%v de espaço vazio, eles são excelentes isolantes térmicos; isso é confirmado pela fotografia que está mostrada na página inicial do Cap. 20, que exibe um homem segurando com as suas mãos nuas um cubo muito quente feito a partir do material das placas. Além disso, a sílica possui um coeficiente de expansão térmica extremamente baixo (ver Tabela 20.1), assim como um módulo de elasticidade relativamente baixo (ver Tabela 13.5); dessa forma, ela é muito resistente ao choque térmico que está associado a variações rápidas de temperatura (Eq. 20.8). Ainda, a sílica pode ser aquecida a temperaturas relativamente elevadas sem que amoleça; são possíveis exposições de curta duração a temperaturas tão elevadas quanto 1480°C (2700°F).

As propriedades das placas são anisotrópicas; elas são projetadas para serem mais resistentes ao longo do plano da placa, e para apresentarem o maior isolamento térmico na direção perpendicular a esse plano.

As placas sobre as superfícies que estão expostas a temperaturas máximas na faixa de 400 a 650°C (750 a 1200°F) (isto é, nas laterais superiores do veículo, e nas superfícies superiores das asas e na cauda) são revestidas com uma fina camada (0,30 mm [0,012 pol.] de espessura) de um vidro borossilicato de alta emitância. Esse tipo de placa é conhecido por *isolamento de superfície reutilizável para baixas temperaturas* (*LRSI — Low-temperature Reusable Surface Insulation*); a superfície da placa é branca, o que reflete os raios de sol e mantém o Ônibus Espacial relativamente frio enquanto este se encontra em órbita. As localizações das placas LRSI estão indicadas na Fig. 23.16.

Aquelas placas que estão expostas a temperaturas máximas mais elevadas, entre 650°C (1200°F) e 1260°C (2300°F) (isto é, a parte inferior do veículo, e as arestas dianteira e traseira da cauda), recebem um revestimento negro que é composto pelo mesmo vidro borossilicato e, além deste, tetraboreto de silício (SIB_4); esse material de revestimento é algumas vezes chamado de *vidro curado por reação* (*RCG — Reaction Cured Glass*). Sendo de alta emitância ótica, esse revestimento é capaz de irradiar aproximadamente 90% do calor de reentrada gerado para fora do Ônibus Espacial, quer na atmosfera terrestre, quer no espaço. Esse tipo de placa é conhecido por *isolamento de superfície reutilizável para altas temperaturas* (*HRSI — High-temperature Reusable Surface Insulation*), e as suas posições sobre o Ônibus Espacial também estão anotadas na Fig. 23.16.

Também é necessário isolar e amortecer as frágeis placas cerâmicas contra as deformações mecânicas e térmicas que são sustentadas pela fuselagem e, além disso, prender as placas à fuselagem. Isso é obtido através de uma montagem que consiste em um *bloco isolador de deformações* (*SIP — Strain Isolator Pad*), uma *barra de enchimento*, e um adesivo RTV de silicone que cola a placa ao SIP e o SIP e a barra de enchimento à estrutura da fuselagem. Um diagrama esquemático desse conjunto está mostrado na Fig. 23.19. O bloco isolador de deformações é composto por um feltro de náilon que irá suportar aquecimentos repetidos até 290°C (550°F); esse bloco isola as placas das deflexões que ocorrem na fuselagem.

Abaixo das junções entre as placas estão localizadas as barras de enchimento. Elas são feitas do mesmo feltro de náilon ao qual um revestimento exterior RTV foi aplicado. A espessura dessas barras é maior do que o bloco isolador de deflexões, e, como tal, elas formam uma junta de vedação para a superfície inferior das placas e protegem os blocos isoladores de deformações contra a penetração de água ou plasma através das junções entre placas.

O adesivo que cola todo esse sistema, e este à fuselagem, deve sobreviver a exposições repetidas a pelo menos 290°C (550°F), deve curar à temperatura ambiente, e deve ser capaz de preencher quaisquer irregularidades na estrutura da fuselagem. O único material que preenche todas essas exigências é um adesivo RTV à base de silicone.

CARBONO REFORÇADO COM CARBONO

Durante a reentrada, algumas regiões da superfície do Ônibus Espacial são expostas a temperaturas superiores àquelas que as placas cerâmicas são capazes de suportar (1260°C [2300°F]). Especificamente, essas áreas são a ponta do nariz e as arestas dianteiras das asas (Fig. 23.15), onde as temperaturas podem chegar a 1650°C (3000°F). O material que foi projetado para uso nesses locais é um compósito de *carbono reforçado com carbono* (*RCC — Reinforced Carbon-Carbon*). Ele também é um material relativamente complexo, o qual consiste em uma matriz de carbono reforçada com fibras de grafita; a superfície é revestida com uma fina camada de carbeto de silício (SiC), como forma de proteção contra oxidação. Esse material compósito é adequado para esses locais onde existem altas temperaturas pelas seguintes razões: a resistência e a rigidez são mantidas até as mais altas temperaturas de serviço; ele possui um baixo coeficiente de expansão térmica, e dessa forma não irá experimentar tensões e deflexões térmicas significativas; ele é altamente resistente a choques térmicos e a fadiga; a sua densidade é muito baixa; e é possível a sua fabricação em formas complexas. A Fig. 23.16 mostra as áreas onde esse material compósito RCC é empregado.

Obviamente, outros materiais além daqueles que já foram citados são utilizados no Ônibus Espacial. Por exemplo, as janelas são feitas a partir de materiais de vidro. Ainda, como pode ser observado na Fig. 23.16, ligas metálicas são usadas para algumas superfícies expostas. Tipicamente, essas ligas possuirão temperaturas de fusão elevadas e, preferencialmente, densidades relativamente baixas. São exemplos as ligas de berílio, nióbio, titânio, aço inoxidável (ligas 316) e diversas superligas (ligas Inconel 718, 625, 750, e liga de Haynes 188).

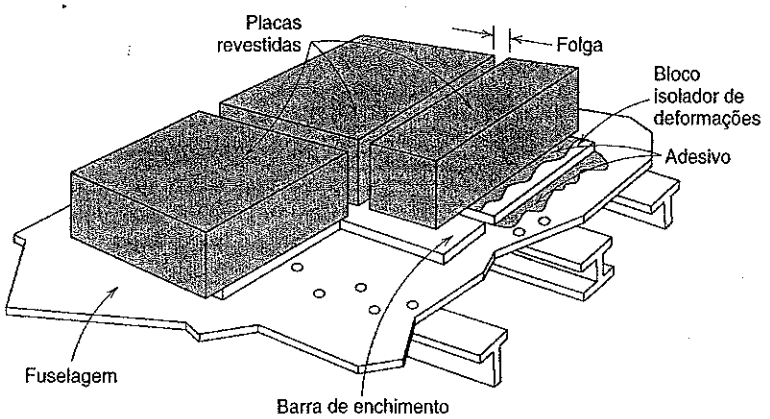


Fig. 23.19 Seção transversal esquemática do componente da placa do sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial. (De L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland e C. S. Thatcher, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p. 1189. Copyright 1981. Reimpresso sob permissão da American Ceramic Society.)

MATERIAIS PARA PACOTES DE CIRCUITOS INTEGRADOS

23.12 Introdução

Os circuitos microeletrônicos, incluindo os circuitos integrados usados em nossos computadores, calculadoras e outros dispositivos eletrônicos modernos, foram discutidos sucintamente na Seção 19.14. O coração do circuito integrado (abreviado como *CI*) é o *chip*, um pequeno substrato retangular de monocristal de silício de alta pureza (ou, mais recentemente, arseneto de gálio) sobre o qual são impressos literalmente milhares de elementos de circuitos. Os elementos de circuitos (isto é, transistores, resistores, diodos etc.) são criados pela adição seletiva de concentrações controladas de impurezas específicas a regiões extremamente reduzidas e localizadas próximas à superfície do material semicondutor, pelo emprego de técnicas fotolitográficas complexas. Os *chips* são de pequenas dimensões, com os maiores sendo da ordem de 6 mm (1/4 pol.) em cada lado e tendo aproximadamente 0,4 mm (0,015 pol.) de espessura. Fotografias de um *chip* típico estão mostradas na Fig. 19.25.

Além disso, os *chips* são muito frágeis, uma vez que o silício é um material relativamente frágil e o arseneto de gálio é ainda mais frágil. Também é necessário fabricar caminhos de circuitos condutores sobre a superfície do *chip*, de modo a facilitar a passagem da corrente de um dispositivo para outro; no CI de silício, o condutor metálico que é usado é o alumínio ou uma liga alumínio-silício (99%p Al, 1%p Si) o qual é metalizado sobre a superfície do *chip* para formar uma película muito fina. O projeto do *chip* também pede que esses caminhos de circuitos terminem em blocos de contato sobre a periferia do *chip*, em cujos pontos podem ser feitas conexões elétricas com o mundo macroscópico. Deve estar óbvio que um *chip* microeletrônico em funcionamento consiste em uma entidade eletrônica muito sofisticada, que as exigências de materiais são muito rígidas, e que técnicas de processamento elegantes estão envolvidas na sua fabricação.

Uma grande quantidade de *chips* de CI é fabricada sobre uma fina pastilha circular de um monocristal de Si, como está mostrado na fotografia da Fig. 23.20. Monocristais de Si com diâmetros tão grandes quanto 200 mm (8 pol.) são desenvolvidos rotineiramente. Os pequenos CIs retangulares, arranjados da maneira como está mostrada na fotografia, são chamados coletivamente de *matrizes*. Cada CI ou *matriz* é primeiro testado em relação ao seu funcionamento, após o que ele é removido da pastilha em uma operação meticulosa de serragem ou de "marcação e quebra". Em seguida, a matriz é montada em algum tipo de *pacote*. O CI empacotado pode ser então colado a uma placa de circuito impresso. O objetivo dessa seção é discutir as exigências de materiais e alguns dos materiais usados para os vários componentes de pacotes de CI.

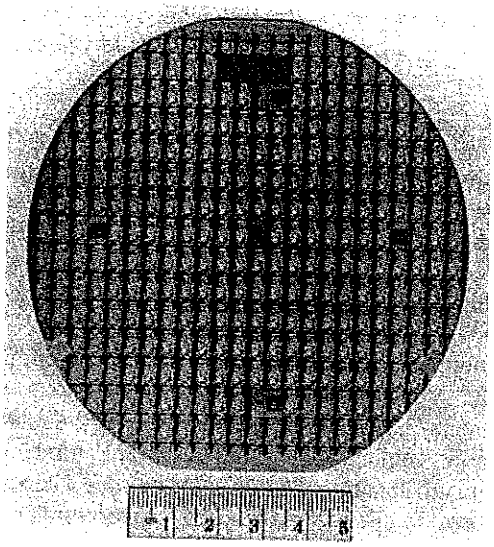


Fig. 23.20 Fotografia de uma pastilha de silício com 100 mm de diâmetro (4 pol. de diâmetro). Cada um dos pequenos retângulos mostrados consiste em um *chip* ou matriz de CI individual.

Algumas das funções que um pacote de circuito integrado precisa executar incluem as seguintes:

1. Permitir o contato elétrico entre os dispositivos no *chip* e o mundo macroscópico. Os blocos de contato sobre a superfície do CI são tão minúsculos e numerosos que a acomodação da fiação macroscópica é simplesmente impossível.
2. Dissipar o excesso de calor. Enquanto estão em operação, os muitos dispositivos eletrônicos geram quantidades significativas de calor, que devem ser dissipadas para fora do *chip*.
3. Proteger conexões elétricas delicadas sobre o *chip* contra sua degradação química e contaminação.
4. Prover suporte mecânico de forma que o pequeno e frágil *chip* possa ser manuseado.
5. Prover uma interface elétrica adequada tal que o desempenho do CI propriamente dito não seja prejudicado de maneira significativa pelo projeto do pacote.

Dessa forma, o empacotamento do CI também impõe uma gama de exigências de materiais que consistem em um grande desafio. De fato, tem sido observado que o desempenho de alguns CIs está limitado não pelas características dos materiais semicondutores, nem tampouco pelo processo de metalização, mas sim pela qualidade do pacote. Existe uma variedade de projetos de pacote diferentes que são empregados pelos diversos fabricantes de CI. Para uma das concepções usuais, a *barra de terminais*, nós optamos por discutir seus vários componentes e, para cada um desses componentes, os materiais que são empregados juntamente com as suas limitações de propriedades. Essa concepção de projeto é popular junto aos fabricantes de CI digitais, principalmente porque a sua produção pode ser altamente automatizada.

23.13 Projeto de Barra de Terminais e Materiais

A barra de terminais, como o próprio nome sugere, consiste em uma estrutura à qual os terminais elétricos podem ser feitos a partir do *chip* de CI. Uma fotografia de um pacote do tipo barra de terminais está mostrada na Fig. 23.21. Essencialmente, a barra de terminais consiste em uma placa central sobre a qual a matriz é montada, e uma série de terminais de contato aos quais podem ser feitas as conexões de fiações a partir dos blocos de contato no *chip*. Alguns projetos de barras de terminais também pedem um substrato sobre o qual a matriz é montada, substrato que, por sua vez, é colado à placa central. Durante o processo de empacotamento, e após o *chip* ter sido fixado à placa central (um procedimento conhecido por *colagem da matriz*), os blocos de

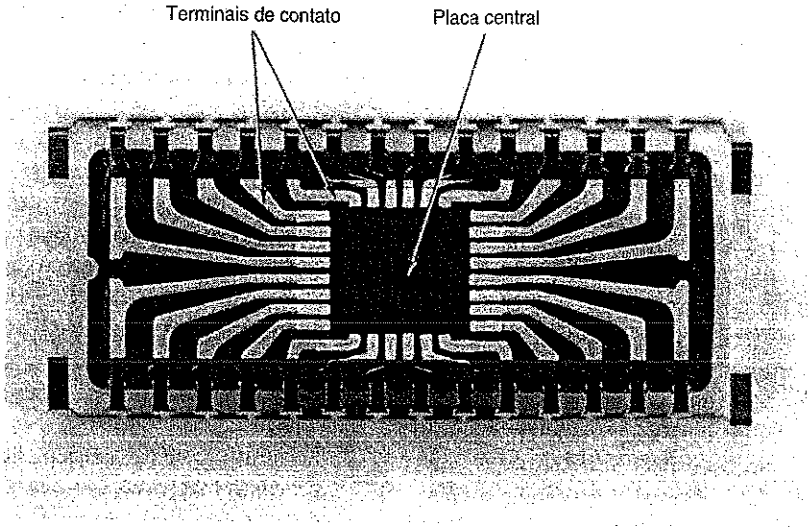


Fig. 23.21 Fotografia de uma barra de terminais onde a placa central e os terminais de contato estão identificados. Ampliação de 2×. (Barra de terminais fornecida pela National Semiconductor Corporation. Fotografia de Dennis Haynes.)

contato sobre o *chip* do CI são limpos, fios são fixados tanto aos blocos de contato como aos terminais da barra de terminais (no que é conhecido por *ligação dos fios*) e, finalmente, esse pacote é encapsulado no interior de um invólucro protetor, de modo a vedar a entrada de umidade, poeira e outros contaminantes. Esse procedimento é chamado de *vedação hermética.*

Existem algumas exigências um tanto quanto inflexíveis em relação às propriedades do material a ser usado na barra de terminais; são as seguintes: (1) O material da barra de terminais deve possuir alta condutividade elétrica, uma vez que existirá uma passagem de corrente através dos seus terminais. (2) A barra de terminais, a placa central de fixação da matriz, o substrato (se estiver presente) e o adesivo de fixação da matriz também devem ser bons condutores térmicos, de modo a facilitar a dissipação do calor gerado pelo CI. (3) É altamente desejável um coeficiente de expansão térmica comparável àquele que é exibido pelo Si; uma incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica pode destruir a integridade da ligação entre o CI e a placa central, como resultado dos ciclos térmicos que ocorrem durante a operação normal. (4) O material da barra de terminais e o substrato também devem aderir ao adesivo de fixação da matriz, e o adesivo e o substrato também devem ser condutores elétricos. (5) Deve ser possível uma junta firme e eletricamente condutora entre a barra de terminais e os fios de conexão. (6) A barra de terminais deve ser resistente à oxidação e deve reter a sua resistência mecânica durante quaisquer ciclos térmicos que possam acompanhar os procedimentos de colagem da matriz e encapsulamento. (7) A barra de terminais também deve suportar ambientes corrosivos a altas temperaturas e elevadas taxas de umidade. (8) Deve ser possível produzir as barras de terminais em massa e de maneira econômica. Normalmente, elas são cunhadas a partir de finas folhas metálicas.

Apresenta-se um comentário relevante em relação às características elétricas do substrato e do adesivo de fixação da matriz. No parágrafo anterior, foi observado que os materiais utilizados para fabricar esses dois componentes da barra de terminais devem ser condutores elétricos. Isso é inconsistente com os materiais cerâmicos que são usados para o empacotamento de substratos, os quais, como foi discutido na Seção 14.18, devem ser isolantes elétricos. Essa discrepância é resolvida quando se nota que alguns projetos de pacotes pedem o aterramento do *chip* de CI através do substrato, enquanto em outros projetos o aterramento se dá através dos fios de contato.

Diversas ligas têm sido utilizadas para fabricar as barras de terminais, com diferentes graus de sucesso. Os materiais mais comumente utilizados são as ligas à base de cobre; as composições, as condutividades elétricas e térmicas, e os coeficientes de expansão térmica para duas das ligas mais populares (C19400 e C19500) estão listados na Tabela 23.6. Para a maioria das situações, elas satisfazem os critérios listados no parágrafo anterior. Também estão listadas na tabela as composições de duas outras ligas (Kovar e Liga 42), as quais foram amplamente usadas em barras de terminais. A vantagem dessas duas últimas ligas reside nos seus coeficientes de expansão térmica relativamente baixos, que estão próximos àquele que é exibido pelo Si [isto é, $2{,}5 \times 10^{-6}\ (^{\circ}C)^{-1}$]. Contudo, a partir da Tabela 23.6, também pode ser observado que tanto as condutividades elétricas como as condutividades térmicas para o Kovar e para a Liga 42 são menores do que as respectivas condutividades para as ligas C19400 e C19500.

23.14 Colagem da Matriz

A operação de colagem da matriz consiste em se fixar o *chip* de CI à placa central de suporte da barra de terminais. Para as ligas de cobre listadas na Tabela 23.6, a fixação pode ser feita empregando-se uma solda eutética de ouro-silício; contudo, a fusão dessa solda exige o aquecimento do conjunto até uma temperatura de 500°C (900°F).

Uma outra possibilidade de adesivo consiste em um agente de colagem à base de epóxi, o qual é preenchido normalmente com partículas metálicas (freqüentemente Ag), de modo a proporcionar um caminho de circuito que é tanto um condutor térmico como um condutor elétrico entre o *chip* e a barra de terminais. A cura do epóxi é realizada a temperaturas entre 60°C (140°F) e 350°C (660°F), dependendo da aplicação. Uma vez que as intensidades das expansões térmicas são diferentes para a placa da barra de terminais em liga de Cu e o *chip* de Si, o adesivo epóxi deve ser capaz de absorver quaisquer deformações térmicas pro-

duzidas durante as variações de temperatura, tal que a integridade mecânica da junção seja mantida. A Fig. 23.22*a* mostra um diagrama esquemático de um *chip* que está ligado a uma camada de substrato que por sua vez está colada à placa da barra de terminais. A Fig. 23.22*b* mostra uma fotografia de um *chip*, a sua barra de terminais e os fios de conexão.

23.15 Ligação dos Fios

A próxima etapa no processo de empacotamento envolve a execução das conexões elétricas entre os blocos metalizados do *chip* e a barra de terminais; isso é realizado com o emprego de fios de conexão (ver Fig. 23.22*a* e 23.22*b*). Um procedimento de ligação dos fios é realizado normalmente com a utilização de uma operação de microjunção, uma vez que fios muito finos são usados para fazer as conexões. A ligação dos fios é uma etapa lenta no processo de empacotamento, pois várias centenas de fios podem ter que ser instalados; a execução desse procedimento é normalmente automatizada.

Várias considerações importantes devem ser levadas em conta em relação à escolha da liga do fio. Obviamente, uma condutividade elétrica elevada é o principal pré-requisito. Adicionalmente, deve-se considerar a habilidade da liga em se ligar, por solda ou brasagem, tanto com a liga de Al no bloco do *chip* como com a liga de cobre na barra de terminais; a formação de uma microjunção que seja tanto mecanicamente como eletricamente estável é uma necessidade absoluta.

O material de fiação mais comumente utilizado é o ouro (na realidade, uma liga de ouro que contém uma pequena quantidade de berílio-cobre, adicionado para inibir o crescimento do grão). Os fios de ouro são redondos e possuem diâmetros que são tipicamente de 18 μm (0,0007 pol.), 25 μm (0,001 pol.), ou 50 μm (0,002 pol.). Materiais mais baratos como o Cu e o Al também já foram empregados na fabricação de fios de contato. Antes de executar a microjunção, as regiões do bloco do *chip* e as superfícies da barra de terminais onde as junções serão feitas podem ser revestidas com Au, com o objetivo de melhorar a capacidade de ligação e colagem. Durante o efetivo processo de microjunção, uma extremidade do fio é colocada na vizinhança de uma das regiões da junção com o auxílio de uma ferramenta especial. Essa extremidade do fio é então fundida com uma faísca ou com o emprego de uma fonte de calor.

São possíveis dois tipos diferentes de microjunções: em esfera e em cunha. A Fig. 23.23 é um diagrama esquemático que mostra um fio de conexão com uma microjunção em esfera na sua extremidade junto ao bloco de contatos, e uma microjunção em cunha na sua conexão com a barra de terminais. As juntas em esfera são possíveis para os fios de ouro, uma vez que a extremidade fundida do fio toma o formato de uma pequena esfera, como conseqüência da alta tensão superficial do ouro. A ligação dessa esfera fundida com o bloco de contatos ou com a barra de terminais é obtida através do contato mecânico com a superfície de ligação, enquanto tanto o fio como a superfície de ligação são submetidos a vibrações ultra-sônicas. Uma micrografia eletrônica de varredura de uma microjunção em esfera está mostrada na Fig. 23.24*a*. Esse tipo de microjunção é especialmente desejável, uma vez que, após a primeira das duas microjunções para cada fio ter sido feita (geralmente no bloco de contatos do CI), o fio pode ser então dobrado para qualquer direção em preparação para a microjunção da sua outra extremidade.

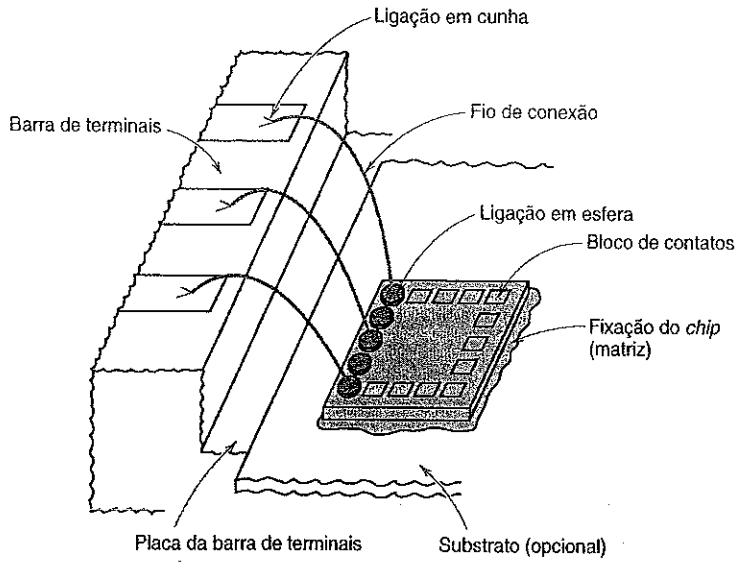
As extremidades de fios de cobre e de alumínio não formam esferas quando se fundem. Elas são unidas através de microjunções em cunha, pelo posicionamento do fio entre uma sonda vibratória e o bloco de contatos ou superfície da barra de terminais; as vibrações soltam e removem os contaminantes da superfície, o que resulta em um contato íntimo entre as duas superfícies. Uma corrente elétrica é então aplicada através da sonda, a qual solda o fio à superfície. Infelizmente, o movimento de flexão de fios soldados em cunha fica restrito a uma única direção. Os fios de ouro também podem ser ligados utilizando-se microjunções em cunha. A Fig. 23.24*b* mostra uma micrografia eletrônica de varredura de uma microjunção em cunha.

Existem outras considerações em relação à ligação dos fios que merecem ser mencionadas. As combinações de ligas de microjunção que formam fases intermetálicas devem ser evitadas, pois essas fases são normalmente frágeis e produzem microjunções que carecem de estabilidade mecânica a longo prazo. Por exemplo, o Au e o Al podem reagir a temperaturas elevadas para formar $AuAl_2$, um material que é conhecido por "praga púrpura"; esse composto não é somente muito frágil (e púrpura), mas também apresenta uma elevada resistividade elétrica. Além do mais, a integridade mecânica em cada microjunção é importante, a fim de (1) suportar as vibrações que o pacote pode experimentar e (2) sobreviver às tensões térmicas que são geradas à medida que os materiais de empacotamento mudam de temperatura.

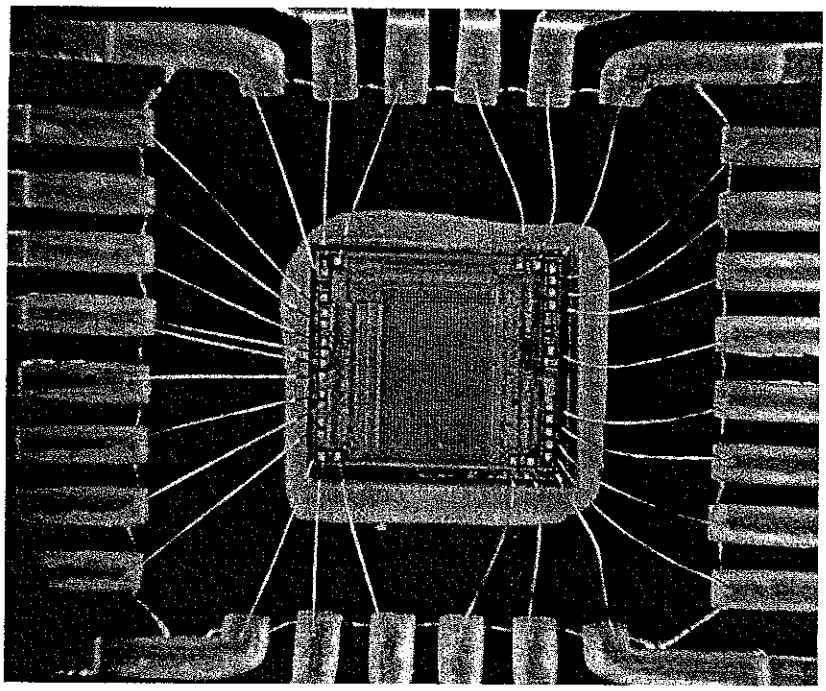
Tabela 23.6 Designações, Composições, Condutividades Elétricas e Térmicas, e Coeficientes de Expansão Térmica para Ligas Usualmente Empregadas em Barras de Terminais de CI

	Composição (%p)					*Condutividade Elétrica*	*Condutividade Térmica*	*Coeficiente de Expansão Térmica*[a]
Designação da Liga	*Fe*	*Ni*	*Co*	*Cu*	*Outros*	$[10^6\ (\Omega\text{-}m)^{-1}]$	*(W/m-K)*	$[10^{-6}\ (°C)^{-1}]$
C19400	2,35			Diferença	0,03 P, 0,12 Zn, 0,03 Pb (máx)	39,4	260	16,3
C19500	1,5		0,8	Diferença	0,6 Sn, 0,03 P	29,1	200	16,9
Kovar (ASTM F15)	54	29	17			2,0	17	5,1
Liga 42 (ASTM F 30)	58	42				1,4	12	4,9

[a]Os valores para o coeficiente de expansão térmica são valores médios medidos entre 20°C e 300°C.



(*a*)



(*b*)

Fig. 23.22 (*a*) Diagrama esquemático mostrando o *chip* de CI, a sua fixação ao substrato (ou placa da barra de terminais), e os fios de conexão que conectam aos terminais de contato da barra de terminais. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 225.) (*b*) Fotografia mostrando uma parte de um pacote de barra de terminais. Encontra-se incluído o *chip* de CI juntamente com os seus fios de conexão. Uma extremidade de cada fio está ligada a um bloco do *chip*; a outra extremidade do fio está ligada ao terminal de contato da barra de terminais. Ampliação de 7,5×. (Esta fotografia é uma cortesia da National Semiconductor Corporation.)

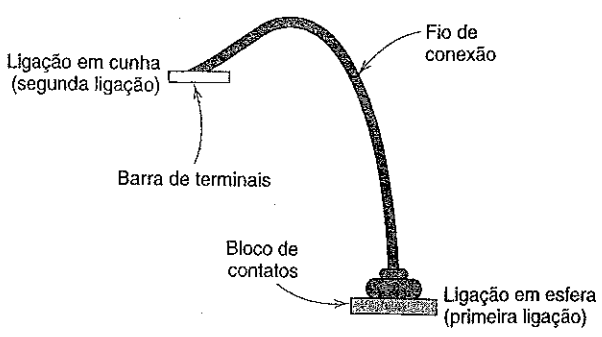
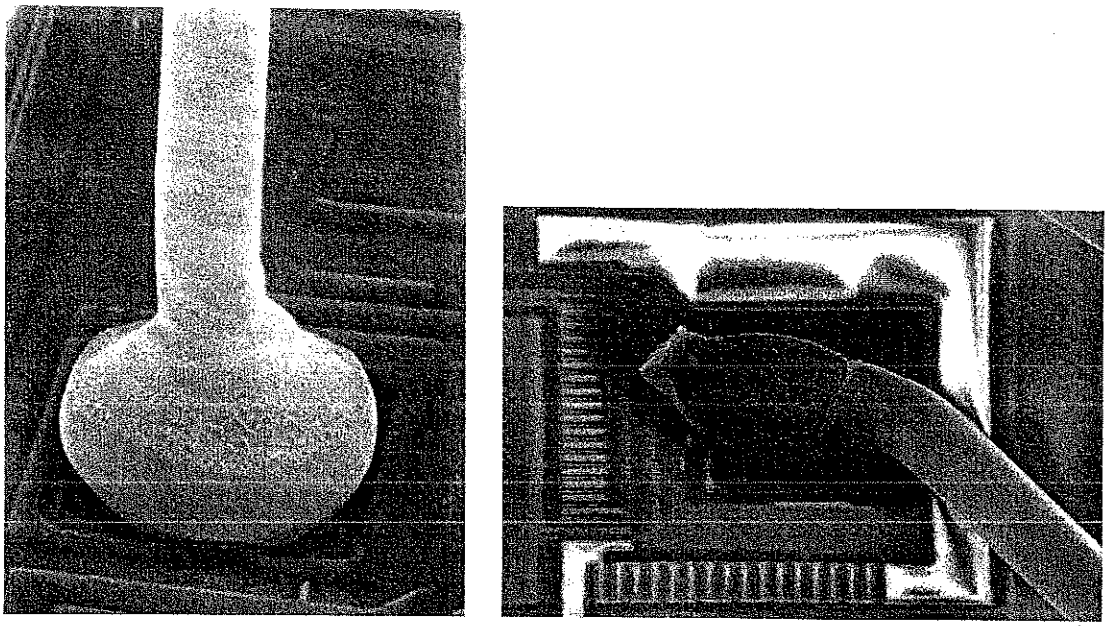


Fig. 23.23 Diagrama esquemático mostrando um fio de conexão que está ligado em esfera ao bloco de contatos do CI e ligado em cunha à barra de terminais. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 225.)



(a) (b)

Fig. 23.24 Micrografias eletrônicas de varredura de (*a*) uma ligação em esfera (ampliação de 475×), e (*b*) uma ligação em cunha (ampliação de 275×). (Essas fotografias são cortesia da National Semiconductor Corporation.)

23.16 Encapsulamento do Pacote

O pacote microeletrônico, como está agora constituído, deve ser provido de algum tipo de proteção contra corrosão, contaminação e danos durante o seu manuseio e enquanto está em serviço. As microjunções de interconexão por fios são extremamente frágeis e podem ser facilmente danificadas. São especialmente vulneráveis à corrosão os estreitos caminhos de circuitos de Al que foram metalizados sobre a superfície do *chip* do CI; até mesmo a mais sutil corrosão desses elementos irá prejudicar a operação do *chip*. Essas camadas metalizadas de Al experimentam corrosão quando a umidade atmosférica, até mesmo com diminutas concentrações de contaminantes iônicos dissolvidos (especialmente cloro e fósforo), se condensa sobre a superfície do *chip*. Além do mais, as reações de corrosão são aceleradas como conseqüência de correntes elétricas que passam através desses caminhos de circuitos. Ademais, qualquer sódio (na forma de Na^+) que chegue até a superfície do *chip* irá por fim se difundir para o interior do *chip*, destruindo a sua operação.

O material utilizado para encapsular o pacote deve:

1. Ser isolante elétrico;
2. Ser facilmente moldado de acordo com a forma desejada, envolvendo a matriz do *chip* e os seus terminais de fiação;
3. Ser altamente impermeável à penetração de umidade e de contaminantes;
4. Ser capaz de formar ligações adesivas fortes com a superfície do *chip*, fios e outros componentes da barra de terminais;
5. Exibir estabilidade mecânica e química durante o tempo de vida útil esperado para o pacote;
6. Não exigir a exposição a temperaturas excessivamente elevadas durante a sua instalação;
7. Possuir um coeficiente de expansão térmica semelhante aos de outros componentes do pacote, de modo a evitar a formação de tensões térmicas capazes de fraturar os terminais dos fios.

A Fig. 23.25 mostra um diagrama esquemático de um pacote de CI encapsulado.

Tanto os materiais cerâmicos como os materiais poliméricos são usados para encapsular pacotes de CI; obviamente, cada um desses tipos de materiais possui o seu próprio conjunto de vantagens e desvantagens. As cerâmicas são extremamente resistentes à penetração de umidade e são quimicamente estáveis e quimicamente inertes. Os vidros são os materiais cerâmicos mais comumente utilizados. A maior desvantagem do vidro é a exigência de que ele seja aquecido a temperaturas moderadamente elevadas para a redução da sua viscosidade, até que ele possa fluir para envolver e entrar em contato íntimo com todos os fios que estão microunidos à superfície do *chip*. Alguns constituintes usuais do vidro devem ser evitados (notadamente Na_2O e K_2O), uma vez que podem ser

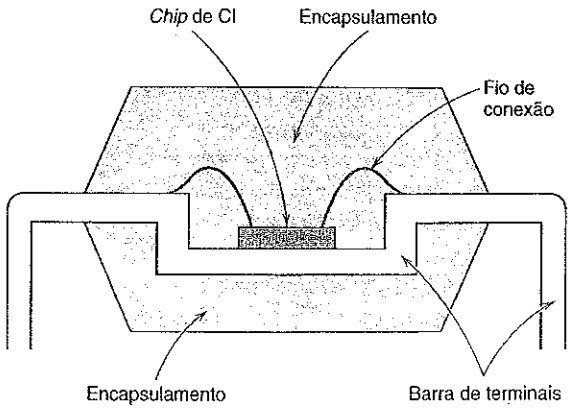


Fig. 23.25 Diagrama esquemático mostrando um pacote de barra de terminais de CI encapsulado. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 241.)

Tabela 23.7 Comparações entre as Propriedades Exibidas por Quatro Classes de Polímeros Utilizadas para o Encapsulamento de Pacotes de CI

	Resinas Epóxi	*Silicones*	*Poliuretanas*	*Polissulfetos*
Resistência dielétrica	Boa	Boa	Boa	Boa
Módulo de elasticidade	Alto	Baixo	Amplo espectro	Baixo
Limite de resistência à tração	Alto	Baixo	Amplo espectro	—
Viscosidade do precursor	Baixa	Baixa	Baixa	Alta
Adesão ao pacote	Excelente	Ruim (a cerâmica)	Boa	Boa
Taxa de difusão da umidade	Alta	Alta	Baixa	Muito baixa

Fonte: De C. R. M. Grovenor, *Microelectronic Materials*. Copyright © 1989 do Institute of Physics Publishing, Bristol.

emitidos cátions voláteis (Na^+ e K^+) do vidro fundido. Esses componentes são notórios por acelerar as reações de corrosão, e os íons irão degradar o desempenho do *chip*.

Os materiais poliméricos são usados em maior quantidade para o encapsulamento de pacotes, pois eles não custam tão caro como os materiais cerâmicos e podem ser produzidos em um estado de baixa viscosidade a temperaturas mais baixas. Os epóxis e as poliuretanas são usados com maior freqüência, sendo os primeiros os mais comuns. Entretanto, esses materiais apresentam uma tendência para absorver água, além de não formar ligações impermeáveis à umidade com os fios dos terminais. Alguns desses polímeros exigem uma cura a uma temperatura da ordem de 150°C, e durante o resfriamento até a temperatura ambiente irão se encolher em maior grau do que outros componentes do pacote aos quais eles estejam fixados. Essa diferença nas intensidades de contração pode dar origem a deformações mecânicas com magnitude suficiente para danificar os fios de conexão, bem como outros componentes eletrônicos. A adição de enchimentos apropriados (tais como sílica fina ou partículas de alumínio) ao polímero pode aliviar esse problema, porém freqüentemente tem conseqüências elétricas indesejáveis. Uma comparação entre as características importantes de encapsulamento para quatro tipos de polímeros diferentes está apresentada na Tabela 23.7.

23.17 Colagem Automatizada com Fita

Um outro projeto de empacotamento, a *colagem automatizada com fita* (ou *TAB — Tape Automated Bonding*), uma variação da barra de terminais que foi discutida acima, encontrou uma ampla utilização em virtude do seu baixo custo. O pacote colado com fita consiste em um substrato flexível e delgado com película de revestimento posterior à base de um polímero de poliimida; sobre a superfície desse substrato é entalhada uma matriz de caminhos de circuitos de condução altamente condutivos na forma de "dedos" de cobre semelhantes em configuração aos terminais de contato para a barra de terminais convencional. Um diagrama esquemático de uma barra de terminais em película colada com fita está mostrado na Fig. 23.26.

A sustentação mecânica para o conjunto é provida pela película de poliimida, sobre a qual a matriz é colada com o emprego de um adesivo. As larguras das tiras de poliimida são tipicamente de 35 mm (1,38 pol.), e orifícios dentados são incorporados ao longo de arestas opostas de modo a facilitar o movimento e o posicionamento das barras de terminais TAB. Literalmente, milhares dessas unidades individuais, fixadas ponta a ponta, são

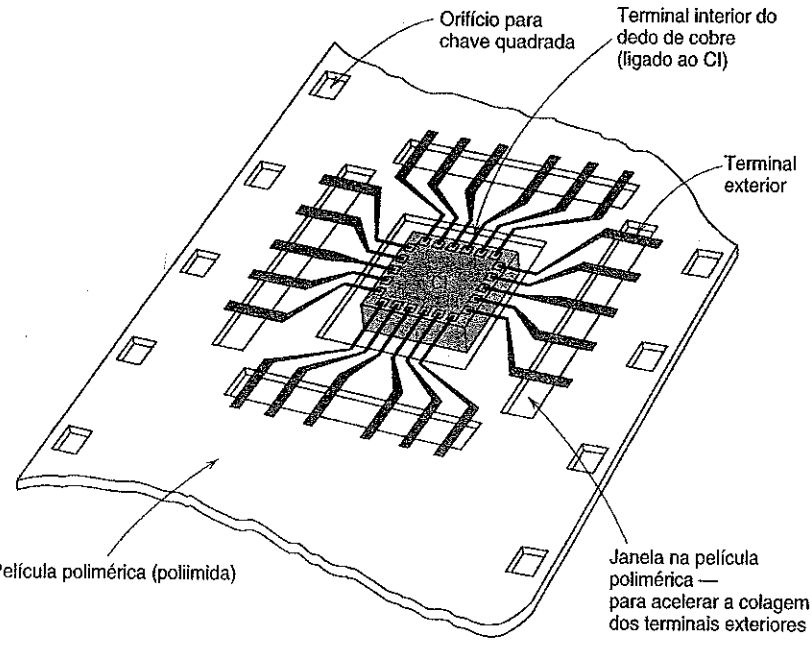


Fig. 23.26 Diagrama esquemático de uma barra de terminais completa do tipo colada com fitas (TAB). (De *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 233.)

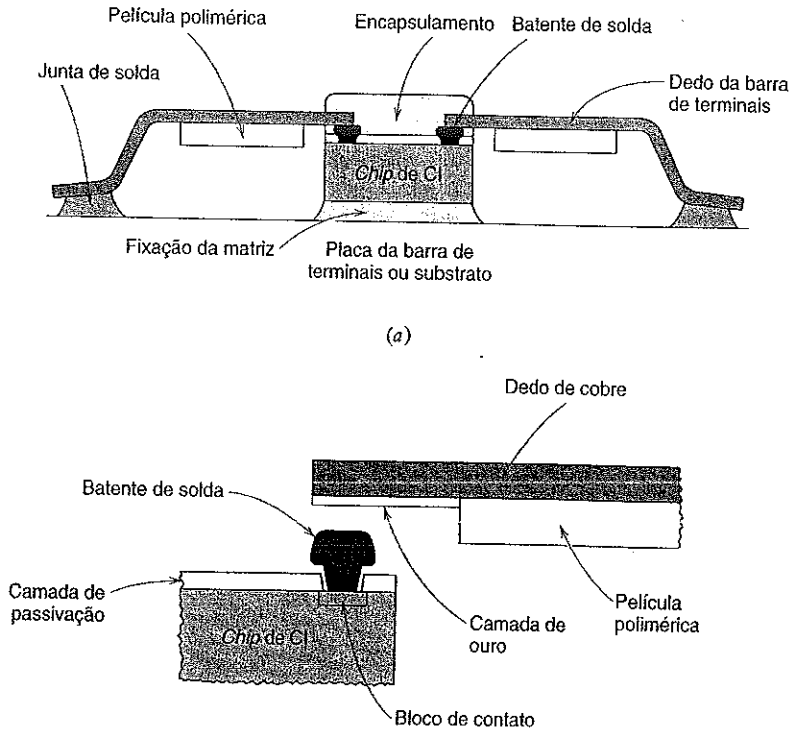


Fig. 23.27 Diagramas esquemáticos mostrando (*a*) a seção reta de um pacote de barra de terminais TAB encapsulado, e (*b*) como é obtida a ligação entre o *chip* de CI e um dedo de cobre com o emprego de um batente de solda. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 233, 234.)

enroladas em bobinas, em preparação para um processamento automatizado.

Os dedos de cobre são extremamente estreitos e estão posicionados juntos uns aos outros. As distâncias de separação dos terminais de contato internos são da ordem de 50 μm, o que é muito menor do que é possível para o caso de uma barra de terminais cunhada. Ainda mais, cada bloco de contato do *chip* da matriz está unido por uma microjunção diretamente a um desses dedos de cobre, o que elimina a necessidade de se utilizar qualquer fio de conexão. Os dedos de cobre são muito finos, tal que, para que essa ligação direta seja obtida, os sítios de ligação no bloco do *chip* devem ser elevados acima do revestimento metalizado. Isso é obtido com o emprego de "batentes de soldas", os quais consistem normalmente em camadas de ouro (ou de cobre revestido com ouro) com aproximadamente 25 μm de espessura. Representações esquemáticas ilustrando esse projeto de fixação estão apresentadas na Fig. 23.27. Os contatos em dedo estão ligados a esses batentes elevados com solda pelo emprego de uma ferramenta de ligação de termocompressão. Esse projeto de colagem com fita é totalmente automatizado no sentido em que a totalidade das centenas de microjunções pode ser feita em uma única etapa, uma característica impossível para as barras de terminais, as quais exigem múltiplas operações de ligações de fios.

A operação de empacotamento para a barra de terminais TAB é completada, da mesma forma que para a barra de terminais cunhada, pelo encapsulamento do conjunto (isto é, da barra de terminais com fitas e do seu *chip* correspondente) dentro de um material polimérico fluido que subseqüentemente é curado para formar uma barreira protetora. Saindo desse pacote estão os caminhos de circuito condutores na forma de dedos de cobre, aos quais as conexões elétricas externas são feitas. Além disso, o excesso de calor gerado pelo *chip* deve ser dissipado ao longo desses dedos de cobre, uma vez que o revestimento posterior de fita do polímero não proporciona um caminho de circuito efetivo para a condução térmica, devido à sua reduzida condutividade térmica.

O objetivo final de um projeto de um pacote de CI é permitir a operação elétrica apropriada do dispositivo empacotado. Como as freqüências e as velocidades de cálculo estão cada vez maiores, as considerações referentes aos projetos mecânico e elétrico da concepção do pacote devem se tornar mais e mais integradas. O desempenho elétrico global do pacote é tão importante para o usuário final como é a confiabilidade global.

RESUMO

Neste capítulo, ilustramos o protocolo de seleção de materiais utilizando cinco exemplos diversos. Para o primeiro caso, o de um eixo cilíndrico tensionado em torção, foi desenvolvida uma expressão para o índice de desempenho da resistência; então, usando o quadro de seleção de materiais apropriado, foi conduzida uma busca preliminar de um material candidato. A partir dos resultados dessa busca, vários materiais de engenharia candidatos foram classificados com base tanto na resistência por unidade de massa como no custo. Outros fatores relevantes para o processo de tomada de decisões também foram discutidos.

Em seguida, foi realizada uma análise de tensões para uma mola helicoidal, que foi então estendida para uma mola de válvula de automóvel. Observou-se que a possibilidade de falha por fadiga era crucial para o desempenho dessa aplicação de mola. Foi calculada a amplitude da tensão de cisalhamento, cuja magnitude era quase idêntica ao valor do limite de resistência à fadiga que foi calculado para um aço cromo-vanádio comumente

utilizado em molas de válvulas. Viu-se que, com freqüência, o limite de resistência à fadiga de molas de válvulas é melhorado através de uma etapa de jateamento. Finalmente, foi sugerido um procedimento para a avaliação da viabilidade econômica desse projeto de mola incorporando o aço cromo-vanádio jateado.

Para o terceiro estudo de caso, foi explorada a prótese total da bacia. Em primeiro lugar, a anatomia da bacia foi apresentada, o que foi seguido por uma discussão em relação aos componentes e às exigências de materiais para a prótese. Os materiais do implante devem ser biocompatíveis com os tecidos e os fluidos do corpo humano, devem ser resistentes à corrosão, e também devem ser mecanicamente compatíveis com os componentes da interface prótese/corpo humano. A haste femoral e a esfera são feitas normalmente de um aço inoxidável deformado a frio, uma liga Co-Ni-Cr-Mo forjada a quente, ou uma liga de titânio forjada a quente. Alguns projetos recentes pedem uma esfera feita a partir de óxido de alumínio policristalino. O polietileno de peso molecular ultra-alto é utilizado comumente para fabricar o copo acetabular, enquanto um cimento ósseo acrílico é usado normalmente como agente de fixação para prender a haste femoral (ao fêmur) e o copo acetabular (à pelve).

O sistema de proteção térmica no Ônibus Espacial foi o quarto estudo de caso de materiais considerados. O seu projeto apresentou algumas exigências de materiais muito rígidas; essas foram superadas pela incorporação de diversos sistemas diferentes, bem como pelo desenvolvimento de novos materiais. Um isolamento de superfície reutilizável de feltro, consistindo em lençóis de feltro de náilon revestidos com silicone, é usado para aquelas áreas da superfície que estão expostas a temperaturas de reentrada relativamente baixas. As placas cerâmicas cobrem a maior parte da superfície do Ônibus Espacial, áreas que estão expostas a temperaturas mais altas. Esse isolamento poroso é composto ou por fibras de sílicas ou por uma combinação de fibras de sílica e de borossilicato de alumínio. Placas possuindo diversas resistências, densidades e propriedades térmicas são fabricadas para a utilização em vários locais. Um fino revestimento superficial de vidro é aplicado a cada placa, com o objetivo de melhorar a sua reflectância ou as suas características de emissividade. Aquelas regiões da superfície do Ônibus Espacial que experimentam as maiores temperaturas de reentrada são construídas a partir de um compósito de carbono reforçado com carbono que está revestido com uma fina camada de carbeto de silício.

Os materiais utilizados para o pacote de circuitos integrados que incorpora a concepção de barra de terminais foram o tópico do último estudo de caso. Um *chip* de CI é colado à placa da barra de terminais com o emprego de uma solda eutética ou de uma resina epóxi. O material da barra de terminais deve ser condutivo tanto elétrica como termicamente e, de maneira ideal, deve possuir um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do material do *chip* de CI (isto é, silício ou arseneto de gálio); as ligas de cobre são materiais comumente utilizados para barra de terminais. Fios muito finos (preferencialmente de ouro, mas freqüentemente de cobre ou alumínio) são usados para fazer as conexões elétricas desde os microscópicos blocos de contato do *chip* de CI até a barra de terminais. São usadas técnicas de microjunção por solda/brasagem ultrassônicas, e cada junta de conexão pode ser na forma de uma esfera ou de uma cunha. A etapa final consiste no encapsulamento do pacote, onde esse conjunto barra de terminais-fio-*chip* é fechado no interior de um invólucro protetor. Vidros cerâmicos e resinas poliméricas são os materiais de encapsulamento mais comuns. As resinas são mais baratas do que os vidros e exigem menores temperaturas de encapsulamento; entretanto, em geral, os vidros proporcionam um maior nível de proteção.

REFERÊNCIAS

Geral

Ashby, M. F., *Materials Selection in Mechanical Design*, Pergamon Press, Oxford, 1992.

ASM Handbook, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997.

Budinski, K. G., *Engineering Materials: Properties and Selection*, 5th edition, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1995.

Creyke, W. E. C., I. E. J. Sainsbury, and R. Morrell, *Design with Nonductile Materials*, Applied Science Publishers, London, 1982.

Dieter, G. E., *Engineering Design, A Materials and Processing Approach*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1991.

Farag, M. M., *Materials Selection for Engineering Design*, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1997.

Lewis, G., *Selection of Engineering Materials*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1990.

Mangonon, P. L., *The Principles of Materials Selection for Engineering Design*, Prentice Hall, Saddle River, NJ, 1999.

Otimização da Resistência

Ashby, M. F. and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications*, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1996.

Molas de Válvulas de Automóveis

Edwards, K. S., Jr. and R. B. McKee, *Fundamentals of Mechanical Component Design*, Chapter 18, McGraw-Hill Book Company, New York, 1991.

Society of Automotive Engineers Handbook, 1991 edition, Section 6, Society of Automotive Engineers, Inc., 1991.

Próteses da Bacia

Williams, D. F. (Editor), *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, Vol. I, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1982.

Pilliar, R. M., "Manufacturing Processes of Metals: The Processing and Properties of Metal Implants," *Metal and Ceramic Biomaterials*, P. Ducheyne and G. Hastings (Editors), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1984.

Sistema de Proteção Térmica no Ônibus Espacial

Korb, L. J., C. A. Morant, R. M. Calland, and C. S. Thatcher, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 60, No. 11, 1981, pp. 1188–1193.

Cooper, P. A. and P. F. Holloway, "The Shuttle Tile Story," *Astronautics and Aeronautics*, Vol. 19, No. 1, 1981, pp. 24–36.

Gordon, M. P., *The Space Shuttle Orbiter Thermal Protection System, Processing Assessment, Final Report*, http://ihm.arc.nasa.gov/repair/shuttle_report/index.html.

Empacotamento de Circuito Integrado

Electronic Materials Handbook, Vol. I, *Packaging*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.

Grovenor, C. R. M., *Microelectronic Materials*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1989.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

Problemas de Projeto

23.P1 **(a)** Empregando o procedimento que foi citado na Seção 23.2, confira quais as ligas metálicas que foram listadas no Apêndice B que possuem índices de desempenho da resistência à deformação por torção maiores do que 12,5 (em unidades SI), e, além disso, resistências ao cisalhamento maiores do que 300 MPa. **(b)** Também utilizando a base de dados de custos (Apêndice C), conduza uma análise de custos da mesma maneira como foi realizada na Seção 23.2. Para aqueles materiais que satisfazem os critérios observados na parte a, e, com base nessa análise de custos, qual material você selecionaria para fabricar um eixo cilíndrico sólido? Por quê?

23.P2 De maneira semelhante àquela utilizada no tratamento da Seção 23.2, execute uma análise de desempenho da rigidez em relação à massa para um eixo cilíndrico sólido que está sendo submetido a uma tensão de torção. Utilize os mesmos materiais de engenharia que estão listados na Tabela 23.1. Além disso, conduza uma análise de custo dos materiais. Classifique esses materiais com base tanto na massa de material que é exigida como no custo do material. No caso do vidro e dos compósitos reforçados com fibra de carbono, considere que os módulos de cisalhamento sejam de 8,6 e 9,2 GPa, respectivamente.

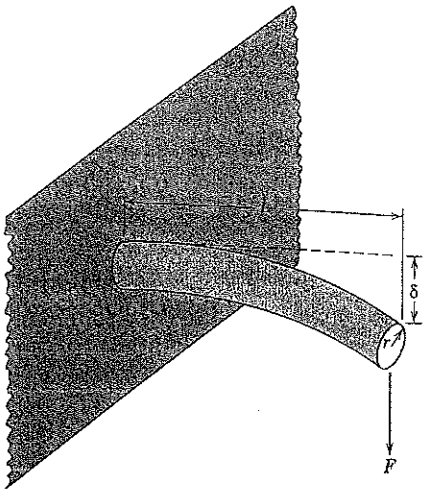
23.P3 **(a)** Uma viga cilíndrica em balanço está sujeita a uma força F, como está indicado na figura abaixo. Desenvolva expressões análogas às Eqs. 23.9 e 23.11 para os índices de desempenho da resistência e da rigidez para essa viga. A tensão imposta sobre a extremidade solta, σ, é de

$$\sigma = \frac{FLr}{I} \tag{23.24}$$

onde L, r e I representam, respectivamente, o comprimento, o raio e o momento de inércia da viga. Além disso, a deflexão na extremidade da viga, δ, é de

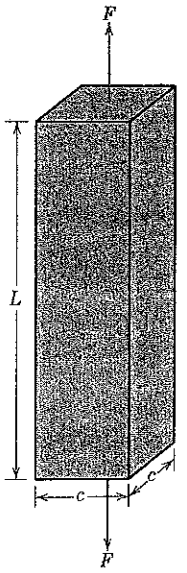
$$\delta = \frac{FL^3}{3EI} \tag{23.25}$$

onde E representa o módulo de elasticidade da viga.



(b) A partir do banco de dados para as propriedades dos materiais no Apêndice B selecione aquelas ligas metálicas com índices de desempenho da rigidez maiores do que 3,0 (em unidades SI).
(c) Ainda, utilizando a base de dados de custos (Apêndice C), conduza uma análise de custos da mesma maneira como foi feito na Seção 23.2. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte b, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da rigidez em função da massa?
(d) Agora, selecione aquelas ligas metálicas que possuem índices de desempenho da resistência maiores do que 18,0 (em unidades SI) e classifique-as em ordem decrescente do valor de P.
(e) E, utilizando a base de dados de custos, classifique os materiais na parte d em ordem crescente de custo. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte d, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da resistência em função da massa?
(f) Qual material você selecionaria se tanto a rigidez como a resistência tivessem que ser consideradas em relação a essa aplicação? Justifique a sua escolha.

23.P4 **(a)** Uma amostra de uma barra com seção reta quadrada, cujo comprimento da aresta é de c, está sendo submetida a uma força de tração uniaxial, F, como está mostrado na figura seguinte. Desenvolva expressões análogas às Eqs. 23.9 e 23.11 para os índices de desempenho da resistência e da rigidez para essa barra.



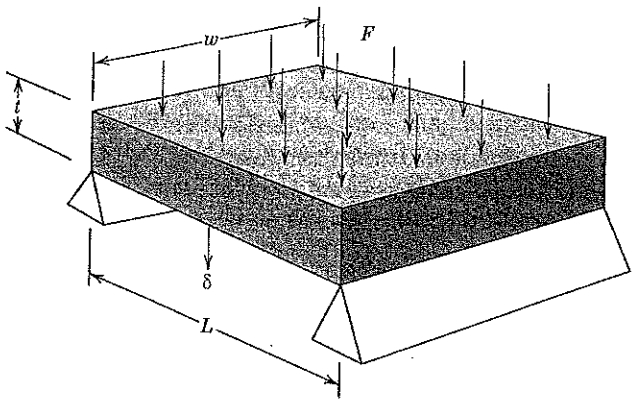
(b) A partir do banco de dados para as propriedades dos materiais no Apêndice B, selecione aquelas ligas metálicas com índices de desempenho da rigidez maiores do que 26,3 (em unidades SI).
(c) Ainda, utilizando a base de dados de custos (Apêndice C), conduza uma análise de custos da mesma maneira como foi feito na Seção 23.2. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte b, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da rigidez em função da massa?
(d) Agora, selecione aquelas ligas metálicas que possuem índices de desempenho da resistência maiores do que 100 (em unidades SI), e classifique-as em ordem decrescente do valor de P.
(e) E, utilizando a base de dados de custos, classifique os materiais na parte d em ordem crescente de custo. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte d, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da resistência em função da massa?
(f) Qual material você selecionaria se tanto a rigidez como a resistência tivessem que ser consideradas em relação a essa aplicação? Justifique a sua escolha.

23.P5 Considere a placa mostrada abaixo, que se encontra suportada pelas extremidades e que está sujeita a uma força F distribuída uniformemente ao longo de toda a face superior, como está indicado na figura. A deflexão δ na posição $L/2$ é dada pela expressão

$$\delta = \frac{5FL^3}{32Ewt^3} \tag{23.26}$$

Além disso, a tensão de tração pelo lado inferior e também na posição $L/2$ é igual a

$$\sigma = \frac{3FL}{4wt^2} \tag{23.27}$$



(a) Desenvolva expressões análogas às Eqs. 23.9 e 23.11 para os índices de desempenho da rigidez e da resistência para essa placa. (*Sugestão*: resolva para t nessas duas equações, e depois substitua as expressões resultantes na equação da massa, conforme expressa em termos da densidade e das dimensões da placa.)
(b) A partir do banco de dados para as propriedades dos materiais no Apêndice B, selecione aquelas ligas metálicas com índices de desempenho da rigidez maiores do que 1,50 (em unidades SI).
(c) Ainda utilizando a base de dados de custos (Apêndice C), conduza uma análise de custos da mesma maneira como foi feito na Seção 23.2. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte b, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da rigidez em função da massa?
(d) Agora, selecione aquelas ligas metálicas que possuem índices de desempenho da resistência maiores do que 6,0 (em unidades SI), e classifique-as em ordem decrescente do valor de P.
(e) E, utilizando a base de dados de custos, classifique os materiais na parte d em ordem crescente de custo. Em relação a essa análise e àquela que foi feita na parte d, qual liga você selecionaria com base em parâmetros da resistência em função da massa?
(f) Qual material você selecionaria se tanto a rigidez como a resistência tivessem que ser consideradas em relação a essa aplicação? Justifique a sua escolha.

23.P6 Uma mola com um diâmetro de centro a centro de 15 mm (0,6 pol.) deve ser construída a partir de um fio de aço inoxidável 304 deformado a frio (1/4 duro) com 2,0 mm (0,08 pol.) de diâmetro; o projeto da mola pede dez espiras.

(a) Qual é a carga máxima de tração que pode ser aplicada tal que a deflexão total da mola não seja maior do que 5 mm (0,2 pol.)?
(b) Qual é a carga máxima de tração que pode ser aplicada sem que ocorra qualquer deformação permanente do fio da mola? Considere que o limite de escoamento em condições de cisalhamento seja de $0{,}6\sigma_t$, onde σ_t representa o limite de escoamento em condições de tração.

23.P7 Você foi designado para selecionar um material para uma mola que deve ser tensionada em tração. Ela consiste em 8 espiras, e o diâmetro de espira para espira deve ser de 12 mm; além disso, o diâmetro do fio da mola deve ser de 1,75 mm. Com a aplicação de uma força de tração de 30 N, a mola deve experimentar uma deflexão menor do que 10 mm, além de não se deformar plasticamente.

(a) Dentre aqueles materiais que estão incluídos no banco de dados no Apêndice B, faça uma lista daqueles materiais candidatos que atendem os critérios acima. Considere que o limite de escoamento em condições de cisalhamento seja de $0{,}6\sigma_t$, onde σ_t representa o limite de escoamento em condições de tração, e que o módulo de cisalhamento seja igual a $0{,}4E$, onde E é o módulo de elasticidade.
(b) Agora, a partir dessa lista de materiais candidatos, selecione aquele que você usaria para essa aplicação de mola. Além dos critérios acima, o material deve ser relativamente resistente a corrosão e, obviamente, capaz de ser fabricado na forma de um fio. Justifique a sua decisão.

23.P8 Uma mola com 10 espiras e com um diâmetro de espira para espira de 0,4 pol. deve ser fabricada a partir de um fio de aço estirado a frio. Quando uma carga de tração de 12,9 lb_f é aplicada, a mola não deve sofrer uma deflexão superior a 0,80 pol. A operação de estiramento a frio irá, obviamente, aumentar o limite de resistência em condições de cisalhamento exibido pelo fio, e foi observado que τ_t (em ksi) depende do diâmetro do fio, d (em pol.), segundo a relação

$$\tau_l = \frac{63}{d^{0,2}} \qquad (23.28)$$

Se o módulo de cisalhamento para esse aço é de 11,5 × 10^6 psi, calcule o diâmetro mínimo exigido para o fio tal que a mola não seja deformada plasticamente quando submetida à carga acima.

23.P9 Uma mola helicoidal deve ser construída a partir de um aço 4340. O projeto pede 12 espiras, um diâmetro de espira para espira de 12 mm, e um diâmetro do fio de 2 mm. Além do mais, em resposta a uma força de tração de 27 N, a deflexão total não deve ser maior do que 3,5 mm. Especifique um tratamento térmico para esse fio de aço 4340 para que a mola atenda os critérios acima. Considere um módulo de cisalhamento de 80 GPa para essa liga de aço, e que $\tau_l = 0{,}6\sigma_l$.

23.P10 Utilizando o software *E-Z Solve,* construa uma rotina para a mola da válvula de automóvel (Seção 23.5) que permita ao usuário especificar o número de espiras efetivas (N), o diâmetro de espira para espira na mola (D), e o diâmetro da seção reta do fio (d), e que calcule o limite de resistência à fadiga (τ_{al}), bem como a amplitude real da tensão (τ_{ar}). Incorpore nessa rotina os valores citados para as deflexões instalada e máxima por espira (isto é, $\delta_{ie} = 0{,}24$ pol. e $\delta_{me} = 0{,}54$ pol.), bem como para o módulo de cisalhamento do aço (G = 11,5 × 10^6 psi).

23.P11 Pediram a você que selecionasse uma liga metálica para ser usada como placa da barra de terminais em um pacote de circuito integrado que deve alojar um *chip* de silício.

(a) Utilizando o banco de dados no Apêndice B liste aqueles materiais que são condutores elétricos [$\sigma > 10 \times 10^6\ (\Omega\text{-m})^{-1}$], possuem coeficientes lineares de expansão térmica entre 2×10^{-6} e $10 \times 10^{-6}\ (°C)^{-1}$, e condutividades térmicas maiores do que 100 W/m-K. Com base nas propriedades e nos custos desses materiais, você daria preferência a qualquer um deles em comparação com os que estão listados na Tabela 23.6? Por que sim, ou por que não?
(b) Repita esse procedimento para potenciais materiais isolantes da placa da barra de terminais que possuam condutividades elétricas menores do que $10^{-10}\ (\Omega\text{-m})^{-1}$, bem como coeficientes de expansão térmica entre 2×10^{-6} e $10 \times 10^{-6}\ (°C)^{-1}$, e condutividades térmicas maiores do que 30 W/m-K. Com base nas propriedades e nos custos (Apêndice C) desses materiais, você consideraria qualquer um dos materiais listados no Apêndice B preferíveis ao óxido de alumínio? Por que sim, ou por que não?

23.P12 Após consultar uma das seguintes referências, descreva o efeito memória de forma, e então explique o mecanismo (em termos de transformações de fases etc.) responsável por esse fenômeno. Agora, sugira três aplicações práticas em que uma liga que exiba esse efeito memória de forma possa ser utilizada.

Schetky, L. M., "Shape-Memory Alloys," *Scientific American*, Vol. 241, No. 5, November 1979, pp. 74-82.

"Shape-Memory Alloys—Metallurgical Solution Looking for a Problem," *Metallurgia*, Vol. 51, No. 1, January 1984, pp. 26-29.

23.P13 Faça uma redação sobre a substituição de componentes metálicos de automóveis por materiais poliméricos e compósitos. Aborde as seguintes questões: (1) Quais os componentes automotivos (por exemplo, eixo de manivelas) que hoje utilizam polímeros e/ou compósitos? (2) Especificamente, quais materiais (por exemplo, polietileno de alta densidade) estão sendo atualmente utilizados? (3) Quais as razões para essas substituições?

23.P14 Realize um estudo de caso relacionado à utilização de materiais para a fabricação de discos compactos (CD), da maneira como foram realizados os estudos descritos nesse capítulo. Comece com uma descrição sucinta do mecanismo segundo o qual os sons são armazenados e depois reproduzidos. Em seguida, cite todos os requisitos de propriedades dos materiais para essa aplicação; finalmente, mencione qual material é usado com maior freqüência, assim como a lógica da sua utilização.

23.P15 Um dos componentes críticos dos nossos modernos gravadores de videocassete (VCR) é o cabeçote magnético de gravação/reprodução. Faça uma redação onde você aborda as seguintes questões: (1) o mecanismo segundo o qual o cabeçote grava e reproduz os sinais de vídeo e áudio; (2) as exigências de propriedades para o material com o qual é fabricado o cabeçote; e então (3) apresente pelo menos três prováveis materiais candidatos, assim como os valores das propriedades de cada um que o torna um candidato viável.

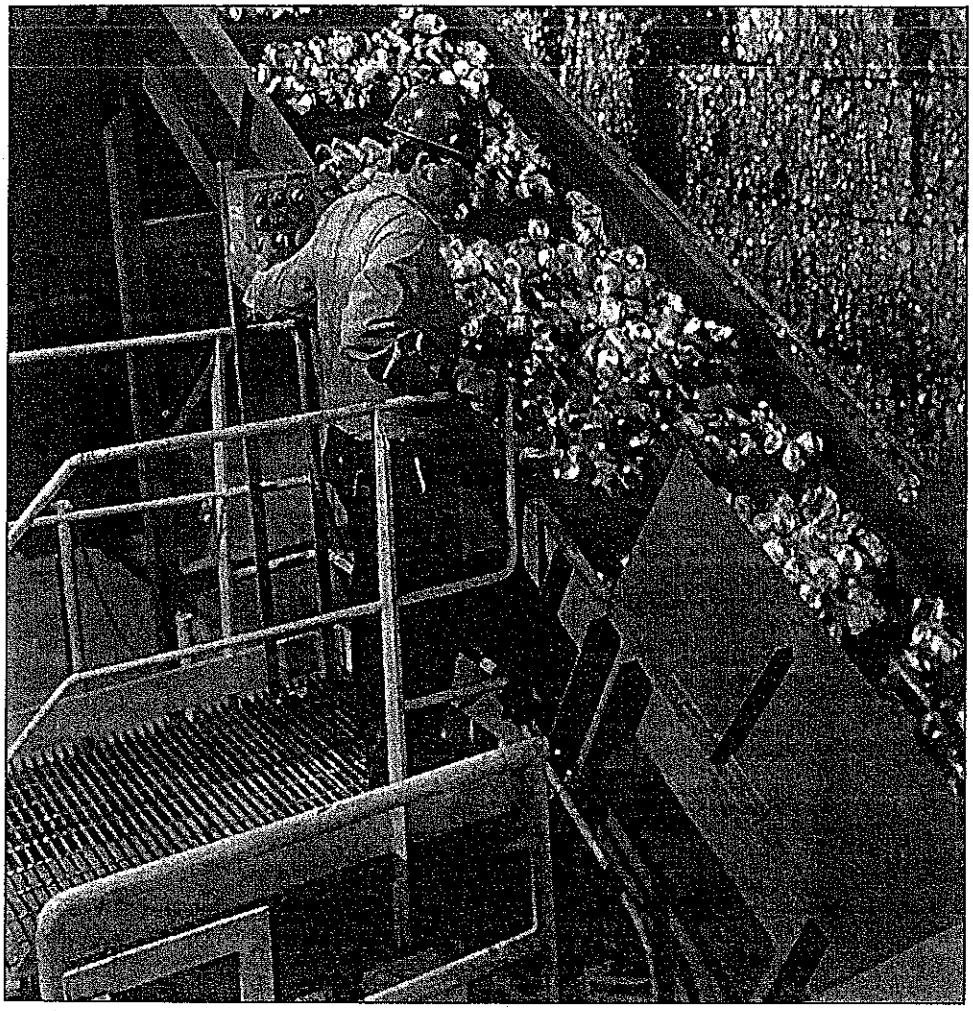
23.P16 Um outro grupo de novos materiais é o dos vidros metálicos (ou metais amorfos). Faça uma redação sobre esses materiais onde você aborde as seguintes questões: (1) as composições de alguns dos vidros metálicos usuais; (2) as características desses materiais que os tornam tecnologicamente atrativos; (3) as características que limitam a sua utilização; (4) aplicações atuais e potenciais; e (5) pelo menos uma técnica que seja utilizada para produzir os vidros metálicos.

23.P17 O adesivo transdérmico tornou-se recentemente um mecanismo popular para a administração de medicamentos no corpo humano.

(a) Cite pelo menos uma vantagem desse sistema de administração de medicamentos em relação à administração oral por meio de pílulas e cápsulas.
(b) Observe as limitações em relação às drogas administradas através de adesivos transdérmicos.
(c) Faça uma lista das características exigidas dos materiais (outros que não o medicamento que está sendo administrado) incorporados nos adesivos transdérmicos.

23.P18 O vidro, o alumínio e vários materiais plásticos são utilizados como recipientes para bebidas (página inicial do Cap. 1). Faça uma lista das vantagens e desvantagens da utilização de cada um desses três tipos de materiais; inclua fatores como o custo, reciclagem e o consumo de energia para a produção do recipiente.

Capítulo 24 / Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia dos Materiais



Latas de bebidas de alumínio usadas que serão recicladas. Essas latas serão esmagadas e prensadas na forma de fardos (mostrados ao fundo), e então picadas e moídas em pequenos pedaços. Os contaminantes metálicos ferrosos e não ferrosos são eliminados em seguida, e o revestimento decorativo é removido em uma operação de deslaqueamento. Um processo termomecânico separa então os corpos das latas (liga 3004) das tampas (liga 5182). Os estágios finais do processo de reciclagem incluem fusão, refino, fundição e laminação. (Esta fotografia é uma cortesia da Alcoa.)

Por que Estudar as *Questões Econômicas, Ambientais e Sociais na Ciência e Engenharia dos Materiais*?

É essencial que o(a) engenheiro(a) conheça e compreenda as questões econômicas simplesmente porque a empresa/instituição para a qual ele(a) trabalha deve apurar lucros a partir dos produtos que fabrica. As decisões tomadas na engenharia dos materiais possuem conseqüências econômicas que estão relacionadas tanto aos custos dos materiais como aos custos de produção.

Uma consciência das questões ambientais e sociais é importante para o(a) engenheiro(a), uma vez que com o passar do tempo as demandas em relação aos recursos naturais do planeta estão aumentando. Além disso, os níveis de poluição estão cada vez maiores. As decisões tomadas na engenharia dos materiais têm impactos sobre o consumo de matérias-primas e de energia, sobre a contaminação de nossa água e de nossa atmosfera, e sobre a capacidade do consumidor em reciclar ou dispor dos produtos consumidos. A qualidade de vida para a geração atual e para as gerações futuras dependerá, em certo grau, de como essas questões são abordadas pela comunidade mundial de engenharia.

Objetivos de Aprendizado

Após estudar este capítulo, você deverá ser capaz de:

1. **Listar e discutir, de forma sucinta, três fatores sobre os quais um(a) engenheiro(a) tem controle e que afetam o custo de um produto.**
2. **Fazer um diagrama do ciclo total dos materiais e discutir sucintamente as questões relevantes que estão relacionadas com cada estágio desse ciclo.**
3. **Listar as duas entradas e as cinco saídas para o esquema de análise/avaliação do ciclo de vida.**
4. **Citar questões que sejam relevantes para a filosofia de "projeto verde" no projeto de um produto.**
5. **Discutir as questões de reciclagem/descarte em relação aos (a) metais, (b) vidros, (c) plásticos e borrachas, e (d) materiais compósitos.**

24.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, tratamos de uma variedade de questões relacionadas à ciência dos materiais e à engenharia dos materiais, com o objetivo de incluir critérios que pudessem ser empregados em um processo de seleção de materiais. Muitos desses critérios de seleção estavam relacionados às propriedades dos materiais ou a uma combinação dessas propriedades — mecânicas, elétricas, térmicas, de corrosão, etc.); o desempenho de um dado componente dependerá das propriedades do material a partir do qual ele é fabricado. A capacidade de processamento ou a facilidade com que o componente é fabricado também podem desempenhar um papel importante no processo de seleção. Virtualmente, a totalidade desse livro, de uma maneira ou de outra, abordou essas questões relacionadas às propriedades e à fabricação.

Na prática da engenharia existem outros critérios importantes que também devem ser considerados no desenvolvimento de um produto comercializável. Alguns desses critérios são de natureza econômica e, em um certo grau, não estão relacionados a princípios científicos e à prática da engenharia, mas ainda assim são significativos para que um produto seja comercialmente competitivo. Outros critérios que devem ser abordados envolvem as questões ambientais e sociais, isto é, questões que estão relacionadas a poluição, descarte, reciclagem, energia, etc. Este último capítulo oferece visões gerais relativamente sucintas sobre considerações econômicas, ambientais e sociais que são importantes na prática da engenharia.

CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Está tão implícito que é dispensável dizer que a prática da engenharia envolve a utilização de princípios científicos para o projeto de componentes e sistemas que desempenham as suas funções de maneira confiável e satisfatória. Uma outra força motriz crítica na prática da engenharia é aquela vinda dos fatores econômicos; colocado de forma clara, a empresa ou instituição deve apurar o lucro dos produtos que ela fabrica e vende. O engenheiro pode projetar o componente perfeito; contudo, uma vez fabricado, ele deve ser ofertado para venda a um preço que seja atrativo para o consumidor e, além disso, dar como retorno um lucro adequado para a empresa. Será oferecida apenas uma rápida visão geral das considerações econômicas importantes, na medida em que elas se aplicam ao engenheiro de materiais. O estudante poderá desejar consultar as referências que estão listadas ao final deste capítulo e que abordam em detalhes aspectos da engenharia econômica.

Existem três fatores sobre os quais o engenheiro de materiais detém o controle e que afetam o custo de um produto; são eles (1) o projeto do componente, (2) o(s) material(is) empregado(s), e (3) a(s) técnica(s) de fabricação que é(são) empregada(s). Esses fatores estão inter-relacionados no sentido em que o projeto do componente pode afetar qual material é utilizado, e tanto o projeto do componente como o material utilizado irão influenciar a escolha da(s) técnica(s) de fabricação. As considerações econômicas para cada um desses fatores serão agora discutidas sucintamente.

24.2 Projeto do Componente

Uma determinada fração do custo de um componente está associada ao seu projeto. Nesse contexto, o projeto do componente consiste na especificação das dimensões, da forma e da configuração, fatores que irão afetar o desempenho do componente quando em serviço. Por exemplo, se forças mecânicas estiverem presentes, então uma análise de tensões poderá ser necessária. Devem ser preparados desenhos detalhados do componente; normalmente são empregados computadores, com a utilização de programas que foram gerados para essa função específica.

Muitas vezes é o caso em que um único componente é parte de um dispositivo ou sistema complexo, composto por um grande número de componentes (por exemplo, a televisão, o automóvel, o videocassete, etc.). Dessa forma, o projeto deve levar em consideração a contribuição de cada componente para a operação eficiente do sistema como um todo.

O projeto de componentes é um processo altamente iterativo, que envolve muitos comprometimentos e trocas. O engenheiro deve ter em mente que um projeto ótimo de um componente pode não ser possível devido a restrições impostas pelo sistema.

24.3 Materiais

Em termos econômicos, queremos selecionar o material (ou os materiais) que possua(am) a(s) combinação(ões) de propriedades apropriada(s) e que seja(m) o mais barato possível. Uma vez selecionada uma família de materiais que satisfaça as restrições do projeto, podem ser feitas comparações entre os custos dos vários materiais candidatos com base em um custo por peça. O preço do material é, em geral, cotado com base em um peso unitário. O volume da peça pode ser determinado a partir das suas

dimensões e da sua geometria, sendo então convertido na massa de material com o auxílio da sua densidade. Além disso, durante a etapa de fabricação da peça, existe normalmente uma perda inevitável de material, a qual também deve ser levada em consideração nesses cálculos. Os preços atualizados para um grande número de materiais que são utilizados em engenharia estão listados no Apêndice C.

24.4 Técnicas de Fabricação

Como já foi dito, a escolha de um processo de fabricação será influenciada tanto pelo material que foi selecionado como pelo projeto da peça. O processo de fabricação como um todo consistirá normalmente em operações primárias e secundárias. As operações primárias são aquelas que convertem a matéria-prima em uma peça reconhecível (por exemplo, as operações de fundição, conformação plástica, compactação do pó, moldagem, etc.), enquanto as operações secundárias são aquelas empregadas subseqüentemente para produzir a peça acabada (por exemplo, as operações de tratamento térmico, soldagem, moagem, perfuração, pintura, decoração). As principais considerações relacionadas a custos para esses processos incluem o custo de capital com equipamentos, ferramentas, mão-de-obra, manutenção, depreciação das máquinas e perdas. Obviamente, dentro dessa análise de custos, a taxa de produção é uma consideração importante. Se essa peça específica consiste em um componente de um sistema maior, então os custos de montagem desta no sistema também devem ser considerados. E, finalmente, sem dúvida alguma haverá custos que estarão associados à inspeção e ao empacotamento do produto final.

Como informação adicional, existem também outros fatores que não estão relacionados diretamente ao projeto, ao material ou à fabricação, mas que também figuram no preço final de venda de um produto. Esses fatores incluem os benefícios a trabalhadores, a mão-de-obra de supervisão e de gerência, pesquisa e desenvolvimento, imóveis, propriedades e aluguéis, seguros, lucro, impostos, e assim por diante.

CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS E SOCIAIS

Nossas modernas tecnologias e a fabricação dos produtos que estão associados a elas causam impactos sobre as nossas sociedades de diversas formas; algumas positivas, outras adversas. Além do mais, esses impactos são de natureza econômica e ambiental, e internacionais em termos de abrangência, uma vez que (1) os recursos exigidos para uma nova tecnologia vêm, com freqüência, de muitos países diferentes, (2) a prosperidade econômica que resulta de desenvolvimentos tecnológicos é de âmbito global, e (3) os impactos ambientais podem se estender além das fronteiras de um único país.

Os materiais desempenham um papel crucial nesse esquema tecnologia-economia-meio ambiente. Um material que seja utilizado em algum produto final e que então seja descartado passa, ao longo de sua vida, por diversos estágios ou fases; esses estágios estão representados na Fig. 24.1, que algumas vezes é chamada de "ciclo total dos materiais", ou simplesmente "ciclo dos materiais", e representa o circuito de vida de um material, "desde o berço até o túmulo". Começando a partir do extremo esquerdo da Fig. 24.1, as matérias-primas são extraídas dos seus hábitats naturais no planeta através de operações de mineração, perfuração, cultivo, etc. Essas matérias-primas são então purificadas, refinadas e convertidas em formas brutas, tais como metais, cimentos, petróleo, borracha, fibras, etc. A síntese e o processamento adicionais resultam em produtos que são o que pode ser chamado de "materiais engenheirados", dos quais são exemplo as ligas metálicas, os pós cerâmicos, os vidros, os plásticos, os compósitos, os semicondutores e os elastômeros. Em seguida, esses materiais engenheirados são configurados, tratados e montados na forma de produtos, dispositivos e utensílios que estão prontos para uso pelo consumidor — isso se constitui no estágio de "projeto, fabricação e montagem do produto", mostrado na Fig. 24.1. O consumidor adquire esses produtos e os utiliza (o estágio de "aplicações"), até que eles sejam consumidos ou se tornem obsoletos,

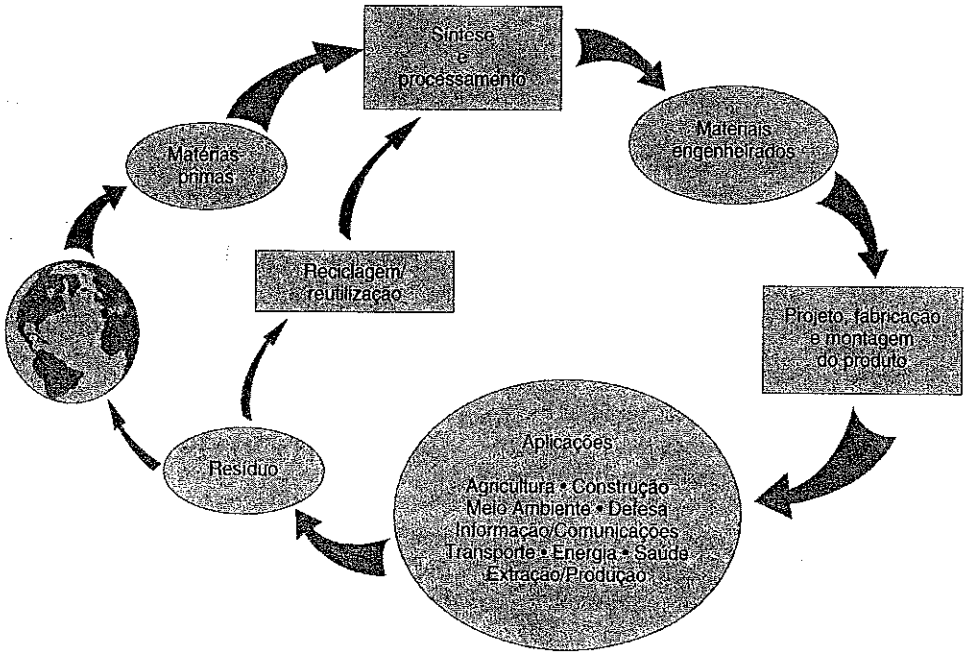


Fig. 24.1 Representação esquemática do ciclo total dos materiais. (Adaptado de M. Cohen, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 147, No. 3, p. 70, 1995. Copyright © 1995 de ASM International. Reimpresso sob permissão de ASM International, Materials Park, OH.)

sendo então descartados. Nessa hora, os constituintes do produto podem ser ou reciclados/reutilizados (situação em que eles reentram no ciclo dos materiais) ou eliminados como rejeito (situação em que eles são normalmente incinerados ou descartados na forma de um resíduo sólido, em aterros municipais); como tal, eles retornam para a terra e completam o ciclo dos materiais.

Foi estimado que, em escala mundial, algo ao redor de 15 bilhões de toneladas de matérias-primas sejam extraídas da Terra todos os anos; algumas dessas matérias-primas são renováveis, enquanto outras não o são. Com o passar do tempo, está se evidenciando que o nosso planeta é virtualmente um sistema fechado em relação aos seus materiais constituintes, e que os seus recursos são finitos. Além disso, à medida que as nossas sociedades amadurecem e as populações aumentam, os recursos disponíveis se tornam cada vez mais escassos, o que requer maior atenção para a utilização mais efetiva desses recursos em relação a esse ciclo dos materiais.

Ademais deve ser fornecida energia durante cada estágio do ciclo; nos Estados Unidos, foi estimado que aproximadamente metade da energia consumida pelas indústrias de manufatura é gasta para a produção e a fabricação de materiais. A energia é um recurso que, em certo grau, possui suprimento limitado; por esse motivo, devem ser tomadas medidas para que a sua conservação e a sua utilização sejam feitas de forma mais efetiva nas etapas de produção, aplicação e descarte de materiais.

E, finalmente, existem interações e impactos sobre o meio ambiente natural durante todos os estágios do ciclo dos materiais. As condições da atmosfera terrestre, da água e do solo dependem em grande parte do cuidado com o qual percorremos o ciclo dos materiais. Alguns danos ecológicos, além de uma destruição da paisagem, resultam, indubitavelmente, da fase de extração das matérias-primas. Podem ser gerados poluentes que são expelidos para o ar e para a água durante o estágio de síntese e processamento; além disso, quaisquer produtos químicos tóxicos que sejam produzidos precisam ser eliminados ou descartados. O produto, dispositivo ou utensílio final deve ser projetado de modo tal que durante a sua vida útil qualquer impacto que este tenha sobre o meio ambiente seja mínimo; e ainda, ao final da sua vida útil, preferivelmente, deve ser feita uma provisão para o reciclo dos materiais que compõem o produto; ou, na pior das hipóteses, deve ser feita uma provisão para o descarte desses materiais com um mínimo de degradação ecológica (isto é, ele deve ser biodegradável).

A reciclagem de produtos usados em vez do seu descarte como resíduo é um procedimento desejável por várias razões. Em primeiro lugar, o uso de materiais reciclados reduz a necessidade de se extrair matérias-primas da Terra e, dessa forma, conserva os recursos naturais e elimina quaisquer impactos ecológicos que estejam associados com a fase de extração. Em segundo lugar, as exigências de energia para o refino e o processamento de materiais reciclados são, normalmente, menores do que os seus equivalentes naturais; por exemplo, aproximadamente 28 vezes mais energia é exigida para refinar minerais naturais de alumínio do que para reciclar resíduos de latas de bebidas de alumínio. E, finalmente, não existe qualquer necessidade de se descartar os materiais reciclados.

Dessa forma, esse ciclo dos materiais (Fig. 24.1) é realmente um sistema que envolve interações e permutas entre materiais, energia e meio ambiente.

Em muitos países, os problemas e as questões ambientais estão sendo abordados pelo estabelecimento de padrões exigidos pelas agências governamentais de regulamentação. Ainda mais, a partir de uma perspectiva industrial, a proposição de soluções viáveis para questões ambientais existentes e potenciais se torna uma incumbência dos engenheiros.

A correção de qualquer problema ambiental que esteja associado com a fabricação irá influenciar o preço do produto. Isto é, o custo de fabricação é normalmente maior para um produto "verde" (ou "ambientalmente amigável") do que para o seu equivalente produzido sob condições em que as questões ambientais são minimizadas. Dessa forma, uma empresa deve enfrentar o dilema dessa troca potencial entre os aspectos econômicos e do meio ambiente, e então decidir as importâncias relativas dos fatores econômicos e do impacto sobre o meio ambiente.

Um procedimento que está sendo implementado pela indústria para melhorar os desempenhos dos seus produtos em relação ao meio ambiente é conhecido por *análise/avaliação do ciclo de vida*. Com esse procedimento para projeto de um produto, é considerada a avaliação ambiental do produto desde o seu berço até o seu túmulo, isto é, desde a extração do material até a

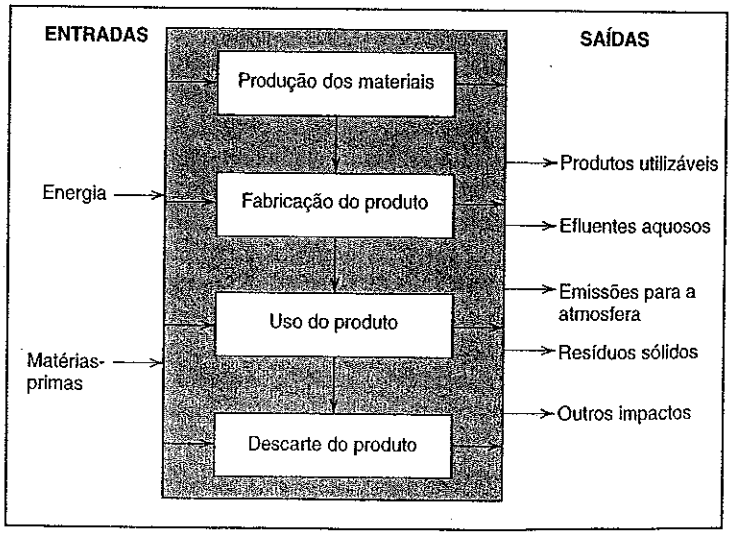


Fig. 24.2 Representação esquemática de um inventário de entrada/saída para a avaliação do ciclo de vida de um produto. (Adaptado de J. L. Sullivan e S. B. Young, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 147, No. 2, p. 38, 1995. Copyright © 1995 de ASM International. Reimpresso sob permissão da ASM International, Materials Park, OH.)

fabricação do produto, passando pela sua utilização e, finalmente, pela sua reciclagem e descarte; algumas vezes, esse procedimento também é identificado por "projeto verde". Uma fase importante desse procedimento consiste na quantificação das várias entradas (por exemplo, materiais e energia) e saídas (por exemplo, rejeitos) para cada fase do ciclo de vida; isso está representado esquematicamente na Fig. 24.2. Além disso, é conduzida uma avaliação em relação ao impacto sobre os meios ambientes tanto global como local, em termos dos efeitos sobre a ecologia, a saúde humana e as reservas de recursos.

24.5 Questões sobre Reciclagem na Ciência e Engenharia dos Materiais

Estágios importantes no ciclo dos materiais, onde a ciência e a engenharia dos materiais desempenham um papel significativo, são a reciclagem e o descarte. As questões de reciclabilidade e descarte são importantes quando novos materiais estão sendo projetados e sintetizados. Além do mais, durante o processo de seleção dos materiais, o descarte final dos materiais empregados deve ser considerado um critério importante. Vamos concluir essa seção com uma discussão sucinta de várias dessas questões relacionadas a reciclabilidade/descartabilidade.

A partir de uma perspectiva ambiental, o material ideal deve ser ou totalmente reciclável ou completamente biodegradável. O termo reciclável indica que um material, após ter completado o seu ciclo de vida em um componente, poderia ser reprocessado, poderia reentrar no ciclo dos materiais e poderia ser reutilizado em um outro componente — um processo que poderia ser repetido um número indefinido de vezes. Por completamente biodegradável queremos dizer que, através de interações com o meio ambiente (produtos químicos naturais, microorganismos, oxigênio, calor, luz do sol, etc.), o material se deteriora e retorna virtualmente ao mesmo estado em que ele existia antes do seu processamento inicial. Os materiais aplicados em engenharia exibem graus variáveis de reciclabilidade e biodegradabilidade.

METAIS

A maioria das ligas metálicas (por exemplo, Fe, Cu), em maior ou menor grau, experimentam corrosão e também são biodegradáveis. Entretanto, alguns metais (por exemplo, Hg, Pb) são tóxicos e, quando colocados em um aterro, podem representar um perigo à saúde. Além disso, as ligas da maioria dos metais são recicláveis; por outro lado, a reciclagem de todas as ligas de todos os metais não é factível. Ademais, a qualidade apresentada pelas ligas que são recicladas tende a diminuir após cada ciclo de reciclagem.

Os projetos dos produtos devem permitir o desmembramento de componentes que sejam compostos por diferentes ligas. Um dos outros problemas relacionados à reciclagem envolve a separação dos vários tipos de ligas (por exemplo, a separação do alumínio de ligas ferrosas) após a desmontagem e a moagem do material; nesse sentido, algumas técnicas de separação relativamente engenhosas foram desenvolvidas (por exemplo, as separações magnética e gravimétrica). A união de ligas diferentes apresenta problemas relacionados à contaminação; por exemplo, se duas ligas semelhantes tiverem que ser unidas, a soldagem é preferível em lugar da utilização de parafusos ou rebites. Os revestimentos (pinturas, camadas anodizadas, revestimentos metálicos, etc.) também podem atuar como contaminantes, tornando o material não-reciclável.

As ligas de alumínio são muito resistentes à corrosão e, portanto, não são biodegradáveis. Felizmente, no entanto, elas podem ser recicladas; de fato, o alumínio é o metal não ferroso reciclável mais importante. Uma vez que o alumínio não se corrói com facilidade, ele pode ser totalmente recuperado. Uma baixa razão de energia é exigida para refinar o alumínio reciclado em comparação à sua produção primária. Além disso, existe um grande número de ligas que estão comercialmente disponíveis e que foram projetadas para acomodar a contaminação por impurezas. As principais fontes de alumínio reciclado são as latas de bebidas usadas e as sucatas de automóveis.

VIDROS

O material cerâmico consumido pelo público em geral em maiores quantidades é o vidro, na forma de recipientes. O vidro é um material relativamente inerte e, como tal, não se decompõe; dessa forma, ele não é biodegradável. Uma proporção significativa dos aterros municipais consiste em sucatas de vidros, o mesmo ocorrendo com os resíduos de incineradores.

Além disso, não existe um estímulo econômico significativo para a reciclagem do vidro. As suas matérias-primas básicas (areia, soda cáustica e calcário) são baratas e estão prontamente disponíveis. Além disso, a sucata de vidro (também chamada de "cacos") deve ser classificada de acordo com a sua cor (transparente branca, âmbar e verde), seu tipo (em lâminas ou vinda de recipiente), e sua composição (cal, chumbo e borossilicato [ou Pyrex]); esses procedimentos de classificação demandam tempo e são caros. Portanto, a sucata de vidro possui um baixo valor de mercado, o que diminui a sua reciclabilidade. As vantagens que se tem ao utilizar um vidro reciclado incluem taxas de produção mais rápidas e maiores, e a redução da emissão de poluentes.

PLÁSTICOS E BORRACHA

Uma das razões pelas quais os polímeros sintéticos (incluindo a borracha) são tão populares como materiais de engenharia se deve à sua inércia química e biológica. Uma desvantagem é que essa característica é realmente um problema quando a questão se torna o descarte dos rejeitos. Os polímeros não são biodegradáveis e, como tais, constituem um componente significativo dos aterros; as principais fontes de rejeitos são as embalagens, as sucatas de automóveis, os pneus de automóveis e produtos domésticos duráveis. Foram sintetizados polímeros biodegradáveis, mas a sua produção é relativamente cara. Por outro lado, uma vez que alguns polímeros são combustíveis e não liberam emissões apreciáveis de materiais tóxicos ou poluentes, eles podem ser descartados por incineração.

Os polímeros termoplásticos, especificamente o polietileno tereftalato, o polietileno e o polipropileno, são aqueles mais suscetíveis a recuperação e a reciclagem, uma vez que podem ser conformados novamente com o seu aquecimento. É necessária a classificação por tipo e por cor. Nos Estados Unidos, a classificação dos materiais de embalagens segundo o tipo é facilitada pelo uso de um código de identificação numérico; por exemplo, um "1" representa o polietileno de alta densidade (HDPE). A Tabela 24.1 apresenta esses números do código de reciclagem, assim como os respectivos materiais associados. Também estão incluídas na tabela as aplicações para os materiais virgem e reciclado. A reciclagem dos plásticos é complicada pela presença de enchimentos e cargas (Seção 16.12), que são materiais adicionados para modificar as propriedades originais dos polí-

Tabela 24.1 Códigos de Reciclagem, Usos para o Material Virgem e Produtos Reciclados para Vários Polímeros Comerciais

Código de Reciclagem	*Nome do Polímero*	*Usos para o Material Virgem*	*Produtos Reciclados*
1	Polietileno tereftalato (PET ou PETE)	Recipientes plásticos para bebidas, frascos para soluções bucais e dentais e recipientes para manteiga e molhos para saladas	Frascos para sabão líquido, correias, enchimento de fibras para casacos de inverno, pranchas de surf, pincéis para pintura, revestimento exterior aplicado sobre bolas de tênis, garrafas de refrigerantes, películas e filmes, caixas de ovos, esquis, carpetes, barcos
2	Polietileno de alta densidade (HDPE)	Recipientes para leite, água e sucos, sacolas para supermercado, brinquedos, frascos para detergentes líquidos	Bases de garrafas de refrigerantes, vasos de flores, tubulações de dreno, sinais, assentos de estádios, latas de lixo, latas para reciclagem de lixo, cones para sinalização de trânsito, revestimentos de mochilas para tacos de golfe, frascos para detergentes, brinquedos
3	Cloreto de polivinila ou vinil (V)	Embalagens transparentes para produtos alimentícios, frascos para xampus	Tapetes e capachos, canos, mangueiras, pára-lamas
4	Polietileno de baixa densidade (LDPE)	Sacolas para pão, sacos para alimentos congelados, sacolas para supermercado	Sacos para latas de lixo, sacolas para supermercado, sacolas para usos diversos
5	Polipropileno (PP)	Frascos de ketchup, recipientes para iogurte e frascos para margarinas, frascos para remédios	Degraus para bocas de visita e portas de inspeção, latas de tinta, caixas para guardar fitas de videocassete, raspadores de gelo, bandejas de lanchonetes, rodas de cortadores de grama, peças das baterias de automóveis
6	Poliestireno (PS)	Caixas de videocassetes, caixas de CD, xícaras de café; facas, colheres e garfos; bandejas de lanchonetes, bandejas para carne em supermercados e recipientes para sanduíches em lanchonetes	Suportes para placas de automóveis, sistemas de drenagem para campos de golfe e tanques sépticos, acessórios de mesa para escritórios, arquivos de pastas suspensas, bandejas de alimentos, vasos de flores, latas de lixo, videocassetes

Fonte: American Plastics Council.

meros. O plástico reciclado é mais barato do que o material original, e a qualidade e a aparência são, em geral, reduzidas após cada reciclagem. Dentre as aplicações típicas para os plásticos reciclados, incluem-se as solas de sapatos, os cabos de ferramentas e produtos industriais, como engradados.

A reciclagem de resinas termofixas é muito mais difícil, uma vez que esses materiais não são remoldados ou reconfigurados com facilidade devido às suas estruturas com ligações cruzadas ou em rede. Algumas resinas termofixas são moídas e então adicionadas a materiais de moldagem virgens antes do seu processamento; como tal, elas são recicladas como materiais de enchimento.

Os materiais à base de borracha apresentam alguns desafios para seu descarte e reciclagem. Quando vulcanizados, eles são materiais termofixos, o que torna difícil a reciclagem química. Além disso, eles também podem conter uma variedade de enchimentos. A principal fonte de sucatas de borracha nos Estados Unidos consiste nos pneus de automóveis, que são altamente não-biodegradáveis. Os restos de pneus foram utilizados como combustíveis para algumas aplicações industriais (por exemplo, em fábricas de cimento), porém estes produzem emissões com altos teores de sujeiras. Os pneus de borracha reciclados que foram divididos e reconfigurados são usados para várias aplicações, como cercas de proteção automotivas, pára-lamas, capachos de portas e roletes de esteiras transportadoras; e, obviamente, os pneus usados também podem ser recauchutados. Além disso, os pneus de borracha podem ser moídos para formar pequenas partículas que são então recombinadas de acordo com alguma forma desejada, com o auxílio de algum tipo de adesivo; o material resultante pode ser utilizado em várias aplicações de pequena exigência, tais como capachos e em brinquedos de borracha.

As alternativas recicláveis mais viáveis dentre os materiais à base de borracha tradicionais são os elastômeros termoplásticos (Seção 16.18). Sendo de natureza termoplástica, eles não estão ligados quimicamente com ligações cruzadas e, dessa forma, podem ser reconfigurados com facilidade. Além do mais, as exigências de energia para produção são menores do que aquelas exigidas pelas borrachas termofixas, uma vez que a etapa de vulcanização não é exigida para a sua fabricação.

MATERIAIS COMPÓSITOS

Os compósitos são inerentemente difíceis de serem reciclados, pois, por natureza, são materiais multifásicos. As duas ou mais fases/materiais que constituem o compósito encontram-se normalmente misturadas em uma escala muito fina; conseqüentemente, uma separação completa das fases/materiais é virtualmente impossível, e os procedimentos de reciclagem que exigem a separação dos materiais são impraticáveis.

RESUMO

Os aspectos econômicos da engenharia são muito importantes no projeto e na fabricação de um produto. Para minimizar os custos de um produto, os engenheiros de materiais devem levar em consideração o projeto do componente, quais materiais são usados na sua fabricação e os processos de fabricação. Outros fatores econômicos significativos incluem os benefícios a trabalhadores, a mão-de-obra, seguros, lucro, etc.

Os impactos ambientais e sociais do processo produtivo estão se tornando questões significativas na engenharia. Nesse sentido, o ciclo de vida de um material, do seu berço ao seu túmulo, é uma consideração importante; esse ciclo consiste nos estágios de extração, síntese/processamento, projeto/fabricação do produto, aplicação e descarte. Os materiais, a energia, e as interações/permutas ambientais são fatores importantes na operação eficiente do ciclo dos materiais. O planeta Terra consiste em um sistema fechado, no sentido em que os seus recursos materiais são finitos; em certo grau, o mesmo pode ser dito sobre os recursos energéticos. As questões ambientais envolvem os danos ecológicos, a poluição e o descarte de rejeitos. A reciclagem de produtos usados e a utilização de um projeto verde reduz alguns desses problemas ambientais.

As questões da reciclabilidade e do descarte foram abordadas no contexto da ciência e engenharia dos materiais. De maneira ideal, um material deveria ser, na melhor das hipóteses, reciclável, e, no mínimo, biodegradável ou descartável. A reciclabilidade e o descarte de ligas metálicas, vidros, polímeros e compósitos também foram discutidos.

REFERÊNCIAS

Engenharia Econômica

Cassimatis, P. A., *Concise Introduction to Engineering Economics*, Routledge, Chapman and Hall, New York, 1988.

Park, C. S., *Contemporary Engineering Economics*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Menlo Park, CA, 1997.

Riggs, J. L. and T. M. West, *Engineering Economics*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.

Steiner, H. M., *Engineering Economic Principles*, McGraw-Hill, New York, 1992.

White, J. A., K. E. Case, D. B. Pratt, and M. H. Agee, *Principles of Engineering Economics Analysis*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1998.

Social

Cohen, M., "Societal Issues in Materials Science and Technology," *Materials Research Society Bulletin*, September, 1994, pp. 3–8.

Materials Science and Engineering for the 1990s, National Academy Press, Washington, DC, 1989.

Ambiental

Carless, J., *Taking Out the Trash*, Island Press, Washington, DC, 1992.

Dutson, T. E., *Recycling Solid Waste, The First Choice for Private and Public Sector Management*, Quorum Books, Westport, CT, 1993.

Smith, P. I. S., *Recycling Waste*, Scholium International, Inc., Port Washington, NY, 1976.

Apêndice A / O Sistema Internacional de Unidades (SI)

As unidades no *Sistema Internacional de Unidades* se encaixam em duas classificações: básicas e derivadas. As unidades básicas são fundamentais e não são reduzíveis. A Tabela A.1 lista as unidades básicas de interesse na disciplina da ciência e engenharia dos materiais.

As unidades derivadas são expressas em termos das unidades básicas, utilizando sinais matemáticos para multiplicação e divisão. Por exemplo, as unidades SI para densidade são o quilograma por metro cúbico (kg/m^3). Para algumas unidades derivadas, existem nomes e símbolos especiais; por exemplo, o símbolo N é usado para representar o newton, a unidade de força, que é equivalente a 1 $kg\text{-}m/s^2$. A Tabela A.2 contém várias unidades derivadas importantes.

Algumas vezes é necessário, ou conveniente, formar nomes e símbolos que são múltiplos ou submúltiplos decimais das unidades SI. Apenas um prefixo é usado quando se forma um múltiplo de uma unidade SI, e este deve estar no numerador. Esses prefixos e os seus símbolos aprovados são dados na Tabela A.3. Os símbolos para todas as unidades usadas neste livro, no sistema SI ou em outros, estão contidos na capa interna deste livro.

Tabela A.1 As Unidades SI Básicas

Grandeza	*Nome*	*Símbolo*
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de uma substância	mol	mol

Tabela A.2 Algumas das Unidades SI Derivadas

Grandeza	*Nome*	*Fórmula*	*Símbolo Especial*[a]
Área	metro quadrado	m^2	—
Volume	metro cúbico	m^3	—
Velocidade	metro por segundo	m/s	—
Densidade	quilograma por metro cúbico	kg/m^3	—
Concentração	mols por metro cúbico	mol/m^3	—
Força	newton	$kg\text{-}m/s^2$	N
Energia	joule	$kg\text{-}m^2/s^2$, N-m	J
Tensão	pascal	$kg/m\text{-}s^2$, N/m^2	Pa
Deformação	—	m/m	—
Potência, fluxo radiante	watt	$kg\text{-}m^2/s^3$, J/s	W
Viscosidade	pascal-segundo	kg/m-s	Pa-s
Freqüência (de um fenômeno periódico)	hertz	s^{-1}	Hz
Carga elétrica	coulomb	A-s	C
Potencial elétrico	volt	$kg\text{-}m^2/s^2\text{-}C$	V
Capacitância	farad	$s^2\text{-}C/kg\text{-}m^2$	F
Resistência elétrica	ohm	$kg\text{-}m^2/s\text{-}C^2$	Ω
Fluxo magnético	weber	$kg\text{-}m^2/s\text{-}C$	Wb
Densidade do fluxo magnético	tesla	kg/s-C, Wb/m^2	(T)

[a]Os símbolos especiais em parênteses são aprovados para uso no sistema SI, porém não são usados nesse livro; aqui, o nome é usado.

Tabela A.3 Prefixos Múltiplos e Submúltiplos do Sistema SI

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

[a]Evitado quando possível.

Apêndice B / Propriedades de Materiais de Engenharia Selecionados

B.1: Densidade
B.2: Módulo de Elasticidade
B.3: Coeficiente de Poisson
B.4: Resistência e Ductilidade
B.5: Tenacidade à Fratura em Deformação Plana
B.6: Coeficiente Linear de Expansão Térmica
B.7: Condutividade Térmica
B.8: Calor Específico
B.9: Resistividade Elétrica
B.10: Composições de Ligas Metálicas

Este apêndice representa uma compilação de importantes propriedades para aproximadamente uma centena de materiais comumente utilizados em engenharia. Cada tabela contém os valores dos dados para uma propriedade específica para esse conjunto de materiais selecionados; também está incluída uma tabulação das composições de várias ligas metálicas que são consideradas (Tabela B.10). Os dados estão tabulados conforme o tipo do material (quais sejam, metais e ligas metálicas; grafita, cerâmicas e materiais semicondutores; polímeros; materiais fibrosos; e compósitos); dentro de cada classificação, os materiais estão listados em ordem alfabética.

São pertinentes dois comentários em relação ao conteúdo dessas tabelas. Em primeiro lugar, os dados nas tabelas estão expressos ou como faixas de valores ou como valores únicos que são tipicamente medidos. Além disso, ocasionalmente, "(mín)" está associado a um valor em uma tabela; isso significa que o valor citado é um valor mínimo.

Tabela B.1 Valores da Densidade à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Densidade* g/cm^3	*Densidade* $lb_m/pol.^3$
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	7,85	0,283
Liga de aço 1020	7,85	0,283
Liga de aço 1040	7,85	0,283
Liga de aço 4140	7,85	0,283
Liga de aço 4340	7,85	0,283
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	8,00	0,289
Liga inoxidável 316	8,00	0,289
Liga inoxidável 405	7,80	0,282
Liga inoxidável 440A	7,80	0,282
Liga inoxidável 17-7PH	7,65	0,276
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	7,30	0,264
• Classe G3000	7,30	0,264
• Classe G4000	7,30	0,264
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	7,10	0,256
• Classe 80-55-06	7,10	0,256
• Classe 120-90-02	7,10	0,256
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	2,71	0,0978
Liga 2024	2,77	0,100
Liga 6061	2,70	0,0975
Liga 7075	2,80	0,101
Liga 356.0	2,69	0,0971
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	8,89	0,321
C17200 (berílio-cobre)	8,25	0,298
C26000 (latão para cartuchos)	8,53	0,308
C36000 (latão de fácil usinagem)	8,50	0,307
C71500 (cobre-níquel, 30%)	8,94	0,323
C93200 (bronze para mancais)	8,93	0,322

Tabela B.1 Valores da Densidade à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Densidade* g/cm^3	*Densidade* $lb_m/pol.^3$
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	1,77	0,0639
Liga AZ91D	1,81	0,0653
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	4,51	0,163
Liga Ti-5Al-2.5Sn	4,48	0,162
Liga Ti-6Al-4V	4,43	0,160
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	19,32	0,697
Platina (comercialmente pura)	21,45	0,774
Prata (comercialmente pura)	10,49	0,379
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	10,22	0,369
Tântalo (comercialmente puro)	16,6	0,599
Tungstênio (comercialmente puro)	19,3	0,697
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	8,89	0,321
Inconel 625	8,44	0,305
Monel 400	8,80	0,318
Liga de Haynes 25	9,13	0,330
Invar	8,05	0,291
Super invar	8,10	0,292
Kovar	8,36	0,302
Chumbo comercialmente puro	11,34	0,409
Chumbo antimonial (6%)	10,88	0,393
Estanho (comercialmente puro)	7,17	0,259
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	8,52	0,308
Zinco (comercialmente puro)	7,14	0,258
Zircônio, classe reator 702	6,51	0,235
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio	5,32	0,192
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	3,3	0,119
• Sinterizado	3,2	0,116
Concreto	2,4	0,087
Diamante		
• Natural	3,51	0,127
• Sintético	3,20-3,52	0,116-0,127
Grafita		
• Extrudada	1,71	0,0616
• Moldada isostaticamente	1,78	0,0643
Nitreto de silício		
• Colado por reação	2,7	0,0975
• Prensado a quente	3,3	0,119
• Sinterizado	3,3	0,119
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	3,98	0,144
• 96%	3,72	0,134
• 90%	3,60	0,130
Sílica, fundida	2,2	0,079
Silício	2,33	0,0841
Vidro, borossilicato (Pyrex)	2,23	0,0805
Vidro, cal de soda	2,5	0,0903
Vidro cerâmico (Pyroceram)	2,60	0,0939
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3, sinterizada	6,0	0,217
POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	1,30-1,58	0,047-0,057
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,98	0,0354
• Estireno-butadieno (SBR)	0,94	0,0339
• Silicone	1,1-1,6	0,040-0,058
Epóxi	1,11-1,40	0,0401-0,0505
Fenólico	1,28	0,0462
Náilon 6,6	1,14	0,0412
Polibutileno tereftalato (PBT)	1,34	0,0484
Policarbonato (PC)	1,20	0,0433
Poliéster (termofixo)	1,04-1,46	0,038-0,053
Poliestireno (PS)	1,05	0,0379
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	1,31	0,0473
Polietileno		
• Alta densidade (HDPE)	0,959	0,0346
• Baixa densidade (LDPE)	0,925	0,0334
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	0,94	0,0339
Polietileno tereftalato (PET)	1,35	0,0487
Polimetil metacrilato (PMMA)	1,19	0,0430
Polipropileno (PP)	0,905	0,0327
Politetrafluoroetileno (PTFE)	2,17	0,0783
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	1,44	0,0520
Carbono (precursor PAN)		
• Módulo alto	1,81	0,0653
• Módulo intermediário	1,78	0,0643
• Módulo padrão	1,78	0,0643
Vidro E	2,58	0,0931
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras aramidas-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	1,4	0,050
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	1,7	0,061
Fibras de vidro E-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	2,1	0,075
Madeira		
• Carvalho vermelho (12% umidade)	0,61-0,67	0,022-0,024
• Pinheiro de Douglas (12% umidade)	0,46-0,50	0,017-0,018

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbook, Volume 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral and S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de sala de aula, 1989; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.2 Valores do Módulo de Elasticidade à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	Módulo de Elasticidade	
	GPa	*10^6 psi*
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	207	30
Liga de aço 1020	207	30
Liga de aço 1040	207	30
Liga de aço 4140	207	30
Liga de aço 4340	207	30
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	193	28
Liga inoxidável 316	193	28
Liga inoxidável 405	200	29
Liga inoxidável 440A	200	29
Liga inoxidável 17-7PH	204	29,5
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	66-97[a]	9,6-14[a]
• Classe G3000	90-113[a]	13,0-16,4[a]
• Classe G4000	110-138[a]	16-20[a]
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	169	24,5
• Classe 80-55-06	168	24,4
• Classe 120-90-02	164	23,8
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	69	10
Liga 2024	72,4	10,5
Liga 6061	69	10
Liga 7075	71	10,3
Liga 356.0	72,4	10,5
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	115	16,7
C17200 (berílio-cobre)	128	18,6
C26000 (latão para cartuchos)	110	16
C36000 (latão de fácil usinagem)	97	14
C71500 (cobre-níquel, 30%)	150	21,8
C93200 (bronze para mancais)	100	14,5
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	45	6,5
Liga AZ91D	45	6,5
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	103	14,9
Liga Ti-5Al-2.5Sn	110	16
Liga Ti-6Al-4V	114	16,5
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	77	11,2
Platina (comercialmente pura)	171	24,8
Prata (comercialmente pura)	74	10,7
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	320	46,4
Tântalo (comercialmente puro)	185	27
Tungstênio (comercialmente puro)	400	58
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	204	29,6
Inconel 625	207	30
Monel 400	180	26
Liga de Haynes 25	236	34,2
Invar	141	20,5
Super invar	144	21
Kovar	207	30
Chumbo comercialmente puro	13,5	2
Estanho (comercialmente puro)	44,3	6,4
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	30	4,4
Zinco (comercialmente puro)	104,5	15,2
Zircônio, classe reator 702	99,3	14,4
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio, monocristal		
• Na direção ⟨100⟩	85	12,3
• Na direção ⟨110⟩	122	17,7
• Na direção ⟨111⟩	142	20,6
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	207-483	30-70
• Sinterizado	207-483	30-70
Concreto	25,4-36,6[a]	3,7-5,3[a]
Diamante		
• Natural	700-1200	102-174
• Sintético	800-925	116-134
Grafita		
• Extrudada	11	1,6
• Moldada isostaticamente	11,7	1,7
Nitreto de silício		
• Colado por reação	304	44,1
• Prensado a quente	304	44,1
• Sinterizado	304	44,1
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	380	55
• 96%	303	44
• 90%	275	40
Sílica, fundida	73	10,6
Silício, monocristal		
• Na direção ⟨100⟩	129	18,7
• Na direção ⟨110⟩	168	24,4
• Na direção ⟨111⟩	187	27,1
Vidro, borossilicato (Pyrex)	70	10,1
Vidro, cal de soda	69	10
Vidro cerâmico (Pyroceram)	120	17,4
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	205	30
POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	2,41-4,14	0,35-0,60
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,0034[b]	0,00049[b]
• Estireno-butadieno (SBR)	0,002-0,010[b]	0,0003-0,0015[b]

Tabela B.2 Valores do Módulo de Elasticidade à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Módulo de Elasticidade*	
	GPa	*10^6 psi*
Epóxi	2,41	0,35
Fenólico	2,76-4,83	0,40-0,70
Náilon 6,6	1,59-3,79	0,230-0,550
Polibutileno tereftalato (PBT)	1,93-3,00	0,280-0,435
Policarbonato (PC)	2,38	0,345
Poliéster (termofixo)	2,06-4,41	0,30-0,64
Poliestireno (PS)	2,28-3,28	0,330-0,475
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	1,10	0,16
Polietileno		
• Alta densidade (HDPE)	1,08	0,157
• Baixa densidade (LDPE)	0,172-0,282	0,025-0,041
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	0,69	0,100
Polietileno tereftalato (PET)	2,76-4,14	0,40-0,60
Polimetil metacrilato (PMMA)	2,24-3,24	0,325-0,470
Polipropileno (PP)	1,14-1,55	0,165-0,225
Politetrafluoroetileno (PTFE)	0,40-0,55	0,058-0,080
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	131	19
Carbono (precursor PAN)		
• Módulo alto	400	58
• Módulo intermediário	285	41,3
• Módulo padrão	230	33,4
Vidro E	72,5	10,5
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras aramidas-matriz epóxi		
Longitudinal	76	11
Transversal	5,5	0,8
($V_f = 0,60$)		
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)		
Longitudinal	220	32
Transversal	6,9	1,0
Fibras de vidro E-matriz epóxi		
Longitudinal	45	6,5
Transversal	12	1,8
($V_f = 0,60$)		
Madeira		
• Carvalho vermelho (12% umidade)		
Paralelo ao grão	11,0-14,1[c]	1,60-2,04[c]
Perpendicular ao grão	0,55-0,71[c]	0,08-0,10[c]
• Pinheiro de Douglas (12% umidade)		
Paralelo ao grão	10,8-13,6[c]	1,57-1,97[c]
Perpendicular ao grão	0,54-0,68[c]	0,078-0,10[c]

[a]Módulo secante (de elasticidade) tomado em 25% do limite de resistência à ruptura.
[b]Módulo tomado a 100% de alongamento.
[c]Medido em flexão.
Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1 and 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral and S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de sala de aula, 1989; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.3 Valores do Coeficiente de Poisson à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Coeficiente de Poisson*
METAIS E LIGAS METÁLICAS	
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga	
Liga de aço A36	0,30
Liga de aço 1020	0,30
Liga de aço 1040	0,30
Liga de aço 4140	0,30
Liga de aço 4340	0,30
Aços Inoxidáveis	
Liga inoxidável 304	0,30
Liga inoxidável 316	0,30
Liga inoxidável 405	0,30
Liga inoxidável 440A	0,30
Liga inoxidável 17-7PH	0,30
Ferros Fundidos	
Ferros cinzentos	
• Classe G1800	0,26
• Classe G3000	0,26
• Classe G4000	0,26
Ferros nodulares	
• Classe 60-40-18	0,29
• Classe 80-55-06	0,31
• Classe 120-90-02	0,28
Ligas de Alumínio	
Liga 1100	0,33
Liga 2024	0,33
Liga 6061	0,33
Liga 7075	0,33
Liga 356.0	0,33
Ligas de Cobre	
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	0,33
C17200 (berílio-cobre)	0,30
C26000 (latão para cartuchos)	0,35
C36000 (latão de fácil usinagem)	0,34
C71500 (cobre-níquel, 30%)	0,34
C93200 (bronze para mancais)	0,34

Tabela B.3 Valores do Coeficiente de Poisson à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Coeficiente de Poisson*
Ligas de Magnésio	
Liga AZ31B	0,35
Liga AZ91D	0,35
Ligas de Titânio	
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	0,34
Liga Ti-5Al-2.5Sn	0,34
Liga Ti-6Al-4V	0,34
Metais Preciosos	
Ouro (comercialmente puro)	0,42
Platina (comercialmente pura)	0,39
Prata (comercialmente pura)	0,37
Metais Refratários	
Molibdênio (comercialmente puro)	0,32
Tântalo (comercialmente puro)	0,35
Tungstênio (comercialmente puro)	0,28
Ligas Não Ferrosas Diversas	
Níquel 200	0,31
Inconel 625	0,31
Monel 400	0,32
Chumbo comercialmente puro	0,44
Estanho (comercialmente puro)	0,33
Zinco (comercialmente puro)	0,25
Zircônio, classe reator 702	0,35
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES	
Arseneto de gálio	
• Orientação (100)	0,30
Carbeto de silício	
• Prensado a quente	0,17
• Sinterizado	0,16
Concreto	0,20
Diamante	
• Natural	0,10-0,30
• Sintético	0,20
Nitreto de silício	
• Colado por reação	0,22
• Prensado a quente	0,30
• Sinterizado	0,28
Óxido de alumínio	
• 99,9% puro	0,22
• 96%	0,21
• 90%	0,22
Sílica, fundida	0,17
Silício	
• Orientação ⟨100⟩	0,28
• Orientação ⟨111⟩	0,36
Vidro, borossilicato (Pyrex)	0,20
Vidro, cal de soda	0,23
Vidro cerâmico (Pyroceram)	0,25
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	0,31
POLÍMEROS	
Cloreto de polivinila (PVC)	0,38
Náilon 6,6	0,39
Policarbonato (PC)	0,36
Poliestireno (PS)	0,33
Politetrafluoroetileno (PTFE)	0,46
MATERIAIS FIBROSOS	
Vidro E	0,22
MATERIAIS COMPÓSITOS	
Fibras aramidas-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	0,34
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	0,25
Fibras de vidro E-matriz epóxi ($V_f = 0,60$)	0,19

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2,* e *Engineered Materials Handbooks, Volumes 1 and 4,* ASM International, Materials Park, OH; R. F. Floral and S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de sala de aula, 1989; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.4 Valores Típicos do Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração e Ductilidade (Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material/Condição	*Limite de Escoamento (MPa [ksi])*	*Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])*	*Alongamento Percentual*
METAIS E LIGAS METÁLICAS			
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga			
Liga de aço A36			
• Laminada a quente	220-250 (32-36)	400-500 (58-72,5)	23
Liga de aço 1020			
• Laminada a quente	210 (30) (mín)	380 (55) (mín)	25 (mín)
• Estirada a frio	350 (51) (mín)	420 (61) (mín)	15 (mín)

Tabela B.4 Valores Típicos do Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração e Ductilidade (Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material/Condição	*Limite de Escoamento (MPa [ksi])*	*Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])*	*Alongamento Percentual*
• Recozida (a 870°C)	295 (42,8)	395 (57,3)	36,5
• Normalizada (a 925°C)	345 (50,3)	440 (64)	38,5
Liga de aço 1040			
• Laminada a quente	290 (42) (mín)	520 (76) (mín)	18 (mín)
• Estirada a frio	490 (71) (mín)	590 (85) (mín)	12 (mín)
• Recozida (a 785°C)	355 (51,3)	520 (75,3)	30,2
• Normalizada (a 900°C)	375 (54,3)	590 (85)	28,0
Liga de aço 4140			
• Recozida (a 815°C)	417 (60,5)	655 (95)	25,7
• Normalizada (a 870°C)	655 (95)	1020 (148)	17,7
• Temperada em óleo e revenida (a 315°C)	1570 (228)	1720 (250)	11,5
Liga de aço 4340			
• Recozida (a 810°C)	472 (68,5)	745 (108)	22
• Normalizada (a 870°C)	862 (125)	1280 (185,5)	12,2
• Temperada em óleo e revenida (a 315°C)	1620 (235)	1760 (255)	12
Aços Inoxidáveis			
Liga inoxidável 304			
• Acabada a quente e recozida	205 (30) (mín)	515 (75) (mín)	40 (mín)
• Trabalhada a frio (1/4 dureza)	515 (75) (mín)	860 (125) (mín)	10 (mín)
Liga inoxidável 316			
• Acabada a quente e recozida	205 (30) (mín)	515 (75) (mín)	40 (mín)
• Estirada a frio e recozida	310 (45) (mín)	620 (90) (mín)	30 (mín)
Liga inoxidável 405			
• Recozida	170 (25)	415 (60)	20
Liga inoxidável 440A			
• Recozida	415 (60)	725 (105)	20
• Revenida a 315°C	1650 (240)	1790 (260)	5
Liga inoxidável 17-7PH			
• Laminada a frio	1210 (175) (mín)	1380 (200) (mín)	1 (mín)
• Endurecida por precipitação a 510°C	1310 (190) (mín)	1450 (210) (mín)	3,5 (mín)
Ferros Fundidos			
Ferros cinzentos			
• Classe G1800 (como fundido)	—	124 (18) (mín)	—
• Classe G3000 (como fundido)	—	207 (30) (mín)	—
• Classe G4000 (como fundido)	—	276 (40) (mín)	—
Ferros nodulares			
• Classe 60-40-18 (recozido)	276 (40) (mín)	414 (60) (mín)	18 (mín)
• Classe 80-55-06 (como fundido)	379 (55) (mín)	552 (80) (mín)	6 (mín)
• Classe 120-90-02 (temperado em óleo e revenido)	621 (90) (mín)	827 (120) (mín)	2 (mín)
Ligas de Alumínio			
Liga 1100			
• Recozida (revenida O)	34 (5)	90 (13)	40
• Endurecida por deformação a frio (revenida H14)	117 (17)	124 (18)	15
Liga 2024			
• Recozida (revenida O)	75 (11)	185 (27)	20
• Tratada termicamente e envelhecida (revenida T3)	345 (50)	485 (70)	18
• Tratada termicamente e envelhecida (revenida T351)	325 (47)	470 (68)	20
Liga 6061			
• Recozida (revenida O)	55 (8)	124 (18)	30
• Tratada termicamente e envelhecida (revenida T6 e T651)	276 (40)	310 (45)	17

Tabela B.4 Valores Típicos do Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração e Ductilidade (Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material/Condição	*Limite de Escoamento (MPa [ksi])*	*Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])*	*Alongamento Percentual*
Liga 7075			
• Recozida (revenida O)	103 (15)	228 (33)	17
• Tratada termicamente e envelhecida (revenida T6)	505 (73)	572 (83)	11
Liga 356.0			
• Como fundida	124 (18)	164 (24)	6
• Tratada termicamente e envelhecida (revenida T6)	164 (24)	228 (33)	3,5
Ligas de Cobre			
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)			
• Laminada a quente	69 (10)	220 (32)	50
• Trabalhada a frio (revenida H04)	310 (45)	345 (50)	12
C17200 (berílio-cobre)			
• Tratada termicamente por solução sólida	195-380 (28-55)	415-540 (60-78)	35-60
• Tratada termicamente por solução sólida, envelhecida a 330°C	965-1205 (140-175)	1140-1310 (165-190)	4-10
C26000 (latão para cartuchos)			
• Recozida	75-150 (11-22)	300-365 (43,5-53,0)	54-68
• Trabalhada a frio (revenida H04)	435 (63)	525 (76)	8
C36000 (latão de fácil usinagem)			
• Recozida	125 (18)	340 (49)	53
• Trabalhada a frio (revenida H02)	310 (45)	400 (58)	25
C71500 (cobre-níquel, 30%)			
• Laminada a quente	140 (20)	380 (55)	45
• Trabalhada a frio (revenida H80)	545 (79)	580 (84)	3
C93200 (bronze para mancais)			
• Fundida em areia	125 (18)	240 (35)	20
Ligas de Magnésio			
Liga AZ31B			
• Laminada	220 (32)	290 (42)	15
• Extrudada	200 (29)	262 (38)	15
Liga AZ91D			
• Como fundida	97-150 (14-22)	165-230 (24-33)	3
Ligas de Titânio			
Comercialmente pura (ASTM classe 1)			
• Recozida	170 (25) (mín)	240 (35) (mín)	30
Liga Ti-5Al-2.5Sn			
• Recozida	760 (110) (mín)	790 (115) (mín)	16
Liga Ti-6Al-4V			
• Recozida	830 (120) (mín)	900 (130) (mín)	14
• Tratada termicamente por solução sólida e envelhecida	1103 (160)	1172 (170)	10
Metais Preciosos			
Ouro (comercialmente puro)			
• Recozido	nulo	130 (19)	45
• Trabalhado a frio (redução de 60%)	205 (30)	220 (32)	4
Platina (comercialmente pura)			
• Recozida	<13,8 (2)	125-165 (18-24)	30-40
• Trabalhada a frio (50%)	—	205-240 (30-35)	1-3
Prata (comercialmente pura)			
• Recozida	—	170 (24,6)	44
• Trabalhada a frio (50%)	—	296 (43)	3,5

Tabela B.4 Valores Típicos do Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração e Ductilidade (Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material/Condição	*Limite de Escoamento (MPa [ksi])*	*Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])*	*Alongamento Percentual*
Metais Refratários			
Molibdênio (comercialmente puro)	500 (72,5)	630 (91)	25
Tântalo (comercialmente puro)	165 (24)	205 (30)	40
Tungstênio (comercialmente puro)	760 (110)	960 (139)	2
Ligas Não Ferrosas Diversas			
Níquel 200 (recozido)	148 (21,5)	462 (67)	47
Inconel 625 (recozido)	517 (75)	930 (135)	42,5
Monel 400 (recozido)	240 (35)	550 (80)	40
Liga de Haynes 25	445 (65)	970 (141)	62
Invar (recozido)	276 (40)	517 (75)	30
Super invar (recozido)	276 (40)	483 (70)	30
Kovar (recozido)	276 (40)	517 (75)	30
Chumbo comercialmente puro	6-8 (0,9-1,2)	16-19 (2,3-2,7)	30-60
Chumbo antimonial (6%) (fundido em coquilha)	—	47,2 (6,8)	24
Estanho (comercialmente puro)	11 (1,6)	—	57
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	—	52,5 (7,6)	30-60
Zinco (comercialmente puro)			
• Laminado a quente (anisotrópico)	—	134-159 (19,4-23,0)	50-65
• Laminado a frio (anisotrópico)	—	145-186 (21-27)	40-50
Zircônio, classe reator 702			
• Trabalhado a frio e recozido	207 (30) (mín)	379 (55) (mín)	16 (mín)
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES[a]			
Arseneto de gálio			
• Orientação {100}, superfície polida	—	66 (9,6)[c]	—
• Orientação {100}, superfície conforme cortada	—	57 (8,3)[c]	—
Carbeto de silício			
• Prensado a quente	—	230-825 (33-120)	—
• Sinterizado	—	96-520 (14-75)	—
Concreto[b]	—	37,3-41,3 (5,4-6,0)	—
Diamante			
• Natural	—	1050 (152)	—
• Sintético	—	800-1400 (116-203)	—
Grafita			
• Extrudada (com a direção do grão)	—	13,8-34,5 (2,0-5,0)	—
• Moldada isostaticamente	—	31-69 (4,5-10)	—
Nitreto de silício			
• Colado por reação	—	250-345 (36-50)	—
• Prensado a quente	—	700-1000 (100-150)	—
• Sinterizado	—	414-650 (60-94)	—
Óxido de alumínio			
• 99,9% puro	—	282-551 (41-80)	—
• 96%	—	358 (52)	—
• 90%	—	337 (49)	—
Sílica, fundida	—	104 (15)	—
Silício			
• Orientação {100}, riscada a laser	—	81,8 (11,9)	—
• Orientação {100}, superfície conforme cortada	—	130 (18,9)	—
Vidro, borossilicato (Pyrex)	—	69 (10)	—
Vidro, cal de soda	—	69 (10)	—
Vidro cerâmico (Pyroceram)	—	123-370 (18-54)	—
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3 (sinterizada)	—	800-1500 (116-218)	—

Tabela B.4 Valores Típicos do Limite de Escoamento, Limite de Resistência à Tração e Ductilidade (Alongamento Percentual) à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material/Condição	*Limite de Escoamento (MPa [ksi])*	*Limite de Resistência à Tração (MPa [ksi])*	*Alongamento Percentual*
	POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	40,7-44,8 (5,9-6,5)	40,7-51,7 (5,9-7,5)	40-80
Elastômeros			
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	—	6,9-24,1 (1,0-3,5)	400-600
• Estireno-butadieno (SBR)	—	12,4-20,7 (1,8-3,0)	450-500
• Silicone	—	10,3 (1,5)	100-800
Epóxi	—	27,6-90,0 (4,0-13)	3-6
Fenólico	—	34,5-62,1 (5,0-9,0)	1,5-2,0
Náilon 6,6			
• 50% de umidade relativa	44,8-58,6 (6,5-8,5)	75,9 (11)	150-300
• Seco, como moldado	55,1-82,8 (8-12)	94,5 (13,7)	15-80
Polibutileno tereftalato (PBT)	56,6-60,0 (8,2-8,7)	56,6-60,0 (8,2-8,7)	50-300
Policarbonato (PC)	62,1 (9)	62,8-72,4 (9,1-10,5)	110-150
Poliéster (termofixo)	—	41,4-89,7 (6,0-13,0)	<2,6
Poliestireno (PS)	—	35,9-51,7 (5,2-7,5)	1,2-2,5
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	91 (13,2)	70,3-103 (10,2-15,00)	30-150
Polietileno			
• Alta densidade (HDPE)	26,2-33,1 (3,8-4,8)	22,1-31,0 (3,2-4,5)	10-1200
• Baixa densidade (LDPE)	9,0-14,5 (1,3-2,1)	8,3-31,4 (1,2-4,55)	100-650
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	21,4-27,6 (3,1-4,0)	38,6-48,3 (5,6-7,0)	350-525
Polietileno tereftalato (PET)	59,3 (8,6)	48,3-72,4 (7,0-10,5)	30-300
Polimetil metacrilato (PMMA)	53,8-73,1 (7,8-10,6)	48,3-72,4 (7,0-10,5)	2,0-5,5
Polipropileno (PP)	31,0-37,2 (4,5-5,4)	31,0-41,4 (4,5-6,0)	100-600
Politetrafluoroetileno (PTFE)	—	20,7-34,5 (3,0-5,0)	200-400
	MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	—	3600-4100 (525-600)	2,8
Carbono (precursor PAN)			
• Módulo padrão (longitudinal)	—	3800-4200 (550-610)	2
• Módulo intermediário (longitudinal)	—	4650-6350 (675-920)	1,8
• Módulo alto (longitudinal)	—	2500-4500 (360-650)	0,6
Vidro E	—	3450 (500)	4,3
	MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras aramidas-matriz epóxi (alinhadas, $V_f = 0{,}60$)			
• Direção longitudinal	—	1380 (200)	1,8
• Direção transversal	—	30 (4,3)	0,5
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi (alinhadas, $V_f = 0{,}60$)			
• Direção longitudinal	—	760 (110)	0,3
• Direção transversal	—	28 (4)	0,4
Fibras de vidro E-matriz epóxi (alinhadas, $V_f = 0{,}60$)			
• Direção longitudinal	—	1020 (150)	2,3
• Direção transversal	—	40 (5,8)	0,4
Madeira			
• Carvalho vermelho (12% umidade)			
Paralelo ao grão	—	112 (16,3)	—
Perpendicular ao grão	—	7,2 (1,05)	—
• Pinheiro de Douglas (12% umidade)			
Paralelo ao grão	—	108 (15,6)	—
Perpendicular ao grão	—	2,4 (0,35)	—

[a]As resistências da grafita e dos materiais cerâmicos e semicondutores são tomadas como as resistências à flexão.
[b]A resistência do concreto é medida em condições de compressão.
[c]Os valores das resistências à flexão são tomados a uma probabilidade de fratura de 50%.
Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1 and 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, e *Materials & Processing Databook (1985)*, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral and S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de sala de aula, 1989; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.5 Valores da Tenacidade à Fratura em Deformação Plana e da Resistência à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Tenacidade à Fratura* $MPa\sqrt{m}$	*Tenacidade à Fratura* $ksi\sqrt{pol.}$	*Resistência*[a] *(MPa)*
METAIS E LIGAS METÁLICAS			
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga			
Liga de aço 1040	54,0	49,0	260
Liga de aço 4140			
• Revenida a 370°C	55-65	50-59	1375-1585
• Revenida a 482°C	75-93	68,3-84,6	1100-1200
Liga de aço 4340			
• Revenida a 260°C	50,0	45,8	.1640
• Revenida a 425°C	87,4	80,0	1420
Aços Inoxidáveis			
Liga inoxidável 17-7PH			
• Endurecida por precipitação a 510°C	76	69	1310
Ligas de Alumínio			
Liga 2024-T3	44	40	345
Liga 7075-T651	24	22	495
Ligas de Magnésio			
Liga AZ31B			
• Extrudada	28,0	25,5	200
Ligas de Titânio			
Liga Ti-5Al-2.5Sn			
• Resfriada ao ar	71,4	65,0	876
Liga Ti-6Al-4V			
• Grãos equiaxiais	44-66	40-60	910
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES			
Arseneto de gálio			
• Na orientação {100}	0,43	0,39	66
• Na orientação {110}	0,31	0,28	—
• Na orientação {111}	0,45	0,41	—
Carbeto de silício			
• Prensado a quente	4,8-6,1	4,4-5,6	230-825
• Sinterizado	4,8	4,4	96-520
Concreto	0,2-1,4	0,18-1,27	—
Diamante			
• Natural	3,4	3,1	1050
• Sintético	6,0-10,7	5,5-9,7	800-1400
Nitreto de silício			
• Colado por reação	3,6	3,3	250-345
• Prensado a quente	4,1-6,0	3,7-5,5	700-1000
• Sinterizado	5,3	4,8	414-650
Óxido de alumínio			
• 99,9% puro	4,2-5,9	3,8-5,4	282-551
• 96%	3,85-3,95	3,5-3,6	358
Sílica, fundida	0,79	0,72	104
Silício			
• Na orientação {100}	0,95	0,86	—
• Na orientação {110}	0,90	0,82	—
• Na orientação {111}	0,82	0,75	—
Vidro, borossilicato (Pyrex)	0,77	0,70	69
Vidro, cal de soda	0,75	0,68	69
Vidro cerâmico (Pyroceram)	1,6-2,1	1,5-1,9	123-370
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	7,0-12,0	6,4-10,9	800-1500
POLÍMEROS			
Cloreto de polivinila (PVC)	2,0-4,0	1,8-3,6	40,7-44,8
Epóxi	0,6	0,55	—
Náilon 6,6	2,5-3,0	2,3-2,7	44,8-58,6
Policarbonato (PC)	2,2	2,0	62,1
Poliéster (termofixo)	0,6	0,55	—
Poliestireno (PS)	0,7-1,1	0,6-1,0	—
Polietileno tereftalato (PET)	5,0	4,6	59,3
Polimetil metacrilato (PMMA)	0,7-1,6	0,6-1,5	53,8-73,1
Polipropileno (PP)	3,0-4,5	2,7-4,1	31,0-37,2

[a]Para as ligas metálicas e os polímeros, a resistência é tomada como o limite de escoamento; para os materiais cerâmicos, a resistência à flexão é usada.
Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 19, Engineered Materials Handbooks, Volumes 2 and 4,* e *Advanced Materials & Processes,* Vol. 137, No. 6, ASM International, Materials Park, OH.

Tabela B.6 Valores do Coeficiente Linear de Expansão Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Coeficiente de Expansão Térmica* $10^{-6}\ (°C)^{-1}$	*Coeficiente de Expansão Térmica* $10^{-6}\ (°F)^{-1}$
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	11,7	6,5
Liga de aço 1020	11,7	6,5
Liga de aço 1040	11,3	6,3
Liga de aço 4140	12,3	6,8
Liga de aço 4340	12,3	6,8
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	17,2	9,6
Liga inoxidável 316	15,9	8,8
Liga inoxidável 405	10,8	6,0
Liga inoxidável 440A	10,2	5,7
Liga inoxidável 17-7PH	11,0	6,1

Tabela B.6 Valores do Coeficiente Linear de Expansão Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Coeficiente de Expansão Térmica* $10^{-6}\ (°C)^{-1}$	$10^{-6}\ (°F)^{-1}$
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	11,4	6,3
• Classe G3000	11,4	6,3
• Classe G4000	11,4	6,3
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	11,2	6,2
• Classe 80-55-06	10,6	5,9
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	23,6	13,1
Liga 2024	22,9	12,7
Liga 6061	23,6	13,1
Liga 7075	23,4	13,0
Liga 356.0	21,5	11,9
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	17,0	9,4
C17200 (berílio-cobre)	16,7	9,3
C26000 (latão para cartuchos)	19,9	11,1
C36000 (latão de fácil usinagem)	20,5	11,4
C71500 (cobre-níquel, 30%)	16,2	9,0
C93200 (bronze para mancais)	18,0	10,0
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	26,0	14,4
Liga AZ91D	26,0	14,4
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	8,6	4,8
Liga Ti-5Al-2.5Sn	9,4	5,2
Liga Ti-6Al-4V	8,6	4,8
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	14,2	7,9
Platina (comercialmente pura)	9,1	5,1
Prata (comercialmente pura)	19,7	10,9
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	4,9	2,7
Tântalo (comercialmente puro)	6,5	3,6
Tungstênio (comercialmente puro)	4,5	2,5
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	13,3	7,4
Inconel 625	12,8	7,1
Monel 400	13,9	7,7
Liga de Haynes 25	12,3	6,8
Invar	1,6	0,9
Super invar	0,72	0,40
Kovar	5,1	2,8
Chumbo comercialmente puro	29,3	16,3
Chumbo antimonial (6%)	27,2	15,1
Estanho (comercialmente puro)	23,8	13,2
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	24,0	13,3
Zinco (comercialmente puro)	23,0-32,5	12,7-18,1
Zircônio, classe reator 702	5,9	3,3
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio	5,9	3,3
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	4,6	2,6
• Sinterizado	4,1	2,3
Concreto	10,0-13,6	5,6-7,6
Diamante (natural)	0,11-1,23	0,06-0,68
Grafita		
• Extrudada	2,0-2,7	1,1-1,5
• Moldada isostaticamente	2,2-6,0	1,2-3,3
Nitreto de silício		
• Colado por reação	3,1	1,7
• Prensado a quente	2,7	1,5
• Sinterizado	3,1	1,7
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	7,4	4,1
• 96%	7,4	4,1
• 90%	7,0	3,9
Sílica, fundida	0,4	0,22
Silício	2,5	1,4
Vidro, borossilicato (Pyrex)	3,3	1,8
Vidro, cal de soda	9,0	5,0
Vidro cerâmico (Pyroceram)	6,5	3,6
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	9,6	5,3
POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	90-180	50-100
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	235	130
• Estireno-butadieno (SBR)	220	125
• Silicone	270	150
Epóxi	81-117	45-65
Fenólico	122	68
Náilon 6,6	144	80
Polibutileno tereftalato (PBT)	108-171	60-95
Policarbonato (PC)	122	68
Poliéster (termofixo)	100-180	55-100
Poliestireno (PS)	90-150	50-83
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	72-85	40-47

Tabela B.6 Valores do Coeficiente Linear de Expansão Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Coeficiente de Expansão Térmica* $10^{-6}\ (°C)^{-1}$	$10^{-6}\ (°F)^{-1}$
Polietileno		
• Alta densidade (HDPE)	106-198	59-110
• Baixa densidade (LDPE)	180-400	100-220
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	234-360	130-200
Polietileno tereftalato (PET)	117	65
Polimetil metacrilato (PMMA)	90-162	50-90
Polipropileno (PP)	146-180	81-100
Politetrafluoroetileno (PTFE)	126-216	70-120
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)		
• Direção longitudinal	−2,0	−1,1
• Direção transversal	60	33
Carbono (precursor PAN)		
• Módulo padrão		
Direção longitudinal	−0,6	−0,3
Direção transversal	10,0	5,6
• Módulo intermediário		
Direção longitudinal	−0,6	−0,3
• Módulo alto		
Direção longitudinal	−0,5	−0,28
Direção transversal	7,0	3,9
Vidro E	5,0	2,8
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras aramidas-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	−4,0	−2,2
• Direção transversal	70	40
Fibras de carbono de módulo alto-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	−0,5	−0,3
• Direção transversal	32	18
Fibras de vidro E-matriz epóxi ($V_f = 0,6$)		
• Direção longitudinal	6,6	3,7
• Direção transversal	30	16,7
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% umidade)		
Paralelo ao grão	3,8-5,1	2,2-2,8
Perpendicular ao grão	25,4-33,8	14,1-18,8
• Carvalho vermelho (12% umidade)		
Paralelo ao grão	4,6-4,9	2,6-3,3
Perpendicular ao grão	30,6-39,1	17,0-21,7

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1* and *2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1* and *4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral and S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas de sala de aula, 1989; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.7 Valores da Condutividade Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Condutividade Térmica* *W/m-K*	*Btu/pé-h-°F*
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	51,9	30
Liga de aço 1020	51,9	30
Liga de aço 1040	51,9	30
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304 (recozida)	16,2	9,4
Liga inoxidável 316 (recozida)	16,2	9,4
Liga inoxidável 405 (recozida)	27,0	15,6
Liga inoxidável 440A (recozida)	24,2	14,0
Liga inoxidável 17-7PH (recozida)	16,4	9,5
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	46,0	26,6
• Classe G3000	46,0	26,6
• Classe G4000	46,0	26,6
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	36,0	20,8
• Classe 80-55-06	36,0	20,8
• Classe 120-90-02	36,0	20,8
Ligas de Alumínio		
Liga 1100 (recozida)	222	128
Liga 2024 (recozida)	190	110
Liga 6061 (recozida)	180	104
Liga 7075-T6	130	75
Liga 356.0-T6	151	87
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	388	224
C17200 (berílio-cobre)	105-130	60-75
C26000 (latão para cartuchos)	120	70
C36000 (latão de fácil usinagem)	115	67

Tabela B.7 Valores da Condutividade Térmica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Condutividade Térmica*	
	W/m-K	*Btu/pé-h-°F*
C71500 (cobre-níquel, 30%)	29	16,8
C93200 (bronze para mancais)	59	34
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	96[a]	55[a]
Liga AZ91D	72[a]	43[a]
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	16	9,2
Liga Ti-5Al-2.5Sn	7,6	4,4
Liga Ti-6Al-4V	6,7	3,9
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	315	182
Platina (comercialmente pura)	71[b]	41[b]
Prata (comercialmente pura)	428	247
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	142	82
Tântalo (comercialmente puro)	54,4	31,4
Tungstênio (comercialmente puro)	155	89,4
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	70	40,5
Inconel 625	9,8	5,7
Monel 400	21,8	12,6
Liga de Haynes 25	9,8	5,7
Invar	10	5,8
Super invar	10	5,8
Kovar	17	9,8
Chumbo comercialmente puro	35	20,2
Chumbo antimonial (6%)	29	16,8
Estanho (comercialmente puro)	60,7	35,1
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	50	28,9
Zinco (comercialmente puro)	108	62
Zircônio, classe reator 702	22	12,7
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio	45,5	26,3
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	80	46,2
• Sinterizado	71	41
Concreto	1,25-1,75	0,72-1,0
Diamante		
• Natural	1450-4650	840-2700
• Sintético	3140	1820
Grafita		
• Extrudada	130-190	75-110
• Moldada isostaticamente	104-130	60-75
Nitreto de silício		
• Colado por reação	10	6
• Prensado a quente	29	17
• Sinterizado	33	19,1
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	39	22,5
• 96%	35	20
• 90%	16	9,2
Sílica, fundida	1,4	0,81
Silício	141	82
Vidro, borossilicato (Pyrex)	1,4	0,81
Vidro, cal de soda	1,7	1,0
Vidro cerâmico (Pyroceram)	3,3	1,9
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	2,0-3,3	1,2-1,9
POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	0,15-0,21	0,08-0,12
Elastômeros		
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	0,25	0,14
• Estireno-butadieno (SBR)	0,25	0,14
• Silicone	0,23	0,13
Epóxi	0,19	0,11
Fenólico	0,15	0,087
Náilon 6,6	0,24	0,14
Polibutileno tereftalato (PBT)	0,18-0,29	0,10-0,17
Policarbonato (PC)	0,20	0,12
Poliéster (termofixo)	0,17	0,10
Poliestireno (PS)	0,13	0,075
Polietileno		
• Alta densidade (HDPE)	0,48	0,28
• Baixa densidade (LDPE)	0,33	0,19
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	0,33	0,19
Polietileno tereftalato (PET)	0,15	0,087
Polimetil metacrilato (PMMA)	0,17-0,25	0,10-0,15
Polipropileno (PP)	0,12	0,069
Politetrafluoroetileno (PTFE)	0,25	0,14
MATERIAIS FIBROSOS		
Carbono (precursor PAN), longitudinal		
• Módulo padrão	11	6,4
• Módulo intermediário	15	8,7
• Módulo alto	70	40
Vidro E	1,3	0,75
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Madeira		
• Carvalho vermelho (12% umidade) Perpendicular ao grão	0,18	0,11
• Pinheiro de Douglas (12% umidade) Perpendicular ao grão	0,14	0,08

[a] A 100°C.
[b] A 0°C.

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1 and 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96* e *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.8 Valores do Calor Específico à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	Calor Específico	
	J/kg-K	*10^{-2} Btu/lb$_m$–°F*
METAIS E LIGAS METÁLICAS		
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga		
Liga de aço A36	486[a]	11,6[a]
Liga de aço 1020	486[a]	11,6[a]
Liga de aço 1040	486[a]	11,6[a]
Aços Inoxidáveis		
Liga inoxidável 304	500	12,0
Liga inoxidável 316	500	12,0
Liga inoxidável 405	460	11,0
Liga inoxidável 440A	460	11,0
Liga inoxidável 17-7PH	460	11,0
Ferros Fundidos		
Ferros cinzentos		
• Classe G1800	544	13
• Classe G3000	544	13
• Classe G4000	544	13
Ferros nodulares		
• Classe 60-40-18	544	13
• Classe 80-55-06	544	13
• Classe 120-90-02	544	13
Ligas de Alumínio		
Liga 1100	904	21,6
Liga 2024	875	20,9
Liga 6061	896	21,4
Liga 7075	960[b]	23,0[b]
Liga 356.0	963[b]	23,0[b]
Ligas de Cobre		
C11000 (cobre eletrolítico tenaz)	385	9,2
C17200 (berílio-cobre)	420	10,0
C26000 (latão para cartuchos)	375	9,0
C36000 (latão de fácil usinagem)	380	9,1
C71500 (cobre-níquel, 30%)	380	9,1
C93200 (bronze para mancais)	376	9,0
Ligas de Magnésio		
Liga AZ31B	1024	24,5
Liga AZ91D	1050	25,1
Ligas de Titânio		
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	528[c]	12,6[c]
Liga Ti-5Al-2.5Sn	470[c]	11,2[c]
Liga Ti-6Al-4V	610[c]	14,6[c]
Metais Preciosos		
Ouro (comercialmente puro)	130	3,1
Platina (comercialmente pura)	132[d]	3,2[d]
Prata (comercialmente pura)	235	5,6
Metais Refratários		
Molibdênio (comercialmente puro)	276	6,6
Tântalo (comercialmente puro)	139	3,3
Tungstênio (comercialmente puro)	138	3,3
Ligas Não Ferrosas Diversas		
Níquel 200	456	10,9
Inconel 625	410	9,8
Monel 400	427	10,2
Liga de Haynes 25	377	9,0
Invar	500	12,0
Super invar	500	12,0
Kovar	460	11,0
Chumbo comercialmente puro	129	3,1
Chumbo antimonial (6%)	135	3,2
Estanho (comercialmente puro)	222	5,3
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	150	3,6
Zinco (comercialmente puro)	395	9,4
Zircônio, classe reator 702	285	6,8
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio	350	8,4
Carbeto de silício		
• Prensado a quente	670	16,0
• Sinterizado	590	14,1
Concreto	850-1150	20,3-27,5
Diamante (natural)	520	12,4
Grafita		
• Extrudada	830	19,8
• Moldada isostaticamente	830	19,8
Nitreto de silício		
• Colado por reação	870	20,7
• Prensado a quente	750	17,9
• Sinterizado	1100	26,3
Óxido de alumínio		
• 99,9% puro	775	18,5
• 96%	775	18,5
• 90%	775	18,5
Sílica, fundida	740	17,7
Silício	700	16,7
Vidro, borossilicato (Pyrex)	850	20,3
Vidro, cal de soda	840	20,0
Vidro cerâmico (Pyroceram)	975	23,3
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	481	11,5
POLÍMEROS		
Cloreto de polivinila (PVC)	1050-1460	25-35
Epóxi	1050	25

Tabela B.8 Valores do Calor Específico à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

	Calor Específico	
Material	*J/kg-K*	*10^{-2} Btu/lb_m-°F*
Fenólico	1590-1760	38-42
Náilon 6,6	1670	40
Polibutileno tereftalato (PBT)	1170-2300	28-55
Policarbonato (PC)	840	20
Poliéster (termofixo)	710-920	17-22
Poliestireno (PS)	1170	28
Polietileno		
• Alta densidade (HDPE)	1850	44,2
• Baixa densidade (LDPE)	2300	55
Polietileno tereftalato (PET)	1170	28
Polimetil metacrilato (PMMA)	1460	35
Polipropileno (PP)	1925	46
Politetrafluoroetileno (PTFE)	1050	25
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49)	1300	31
Vidro E	810	19,3
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Madeira		
• Pinheiro de Douglas (12% umidade)	2900	69,3
• Carvalho vermelho (12% umidade)	2900	69,3

[a]A temperaturas entre 50°C e 100°C.
[b]A 100°C.
[c]A 50°C.
[d]A 0°C.
Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1, 2, and 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.9 Valores da Resistividade Elétrica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia

Material	*Resistividade Elétrica, Ω-m*
METAIS E LIGAS METÁLICAS	
Aços Comuns ao Carbono e Aços de Baixa Liga	
Liga de aço A36[a]	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 1020 (recozida)[a]	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 1040 (recozida)[a]	$1,60 \times 10^{-7}$
Liga de aço 4140 (temperada e revenida)	$2,20 \times 10^{-7}$
Liga de aço 4340 (temperada e revenida)	$2,48 \times 10^{-7}$
Aços Inoxidáveis	
Liga inoxidável 304 (recozida)	$7,2 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 316 (recozida)	$7,4 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 405 (recozida)	$6,0 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 440A (recozida)	$6,0 \times 10^{-7}$
Liga inoxidável 17-7PH (recozida)	$8,3 \times 10^{-7}$
Ferros Fundidos	
Ferros cinzentos	
• Classe G1800	$15,0 \times 10^{-7}$
• Classe G3000	$9,5 \times 10^{-7}$
• Classe G4000	$8,5 \times 10^{-7}$
Ferros nodulares	
• Classe 60-40-18	$5,5 \times 10^{-7}$
• Classe 80-55-06	$6,2 \times 10^{-7}$
• Classe 120-90-02	$6,2 \times 10^{-7}$
Ligas de Alumínio	
Liga 1100 (recozida)	$2,9 \times 10^{-8}$
Liga 2024 (recozida)	$3,4 \times 10^{-8}$
Liga 6061 (recozida)	$3,7 \times 10^{-8}$
Liga 7075 (tratamento T6)	$5,22 \times 10^{-8}$
Liga 356.0 (tratamento T6)	$4,42 \times 10^{-8}$
Ligas de Cobre	
C11000 (cobre eletrolítico tenaz, recozida)	$1,72 \times 10^{-8}$
C17200 (berílio-cobre)	$5,7 \times 10^{-8}$-$1,15 \times 10^{-7}$
C26000 (latão para cartuchos)	$6,2 \times 10^{-8}$
C36000 (latão de fácil usinagem)	$6,6 \times 10^{-8}$
C71500 (cobre-níquel, 30%)	$37,5 \times 10^{-8}$
C93200 (bronze para mancais)	$14,4 \times 10^{-8}$
Ligas de Magnésio	
Liga AZ31B	$9,2 \times 10^{-8}$
Liga AZ91D	$17,0 \times 10^{-8}$
Ligas de Titânio	
Comercialmente pura (ASTM classe 1)	$4,2 \times 10^{-7}$-$5,2 \times 10^{-7}$
Liga Ti-5Al-2.5Sn	$15,7 \times 10^{-7}$
Liga Ti-6Al-4V	$17,1 \times 10^{-7}$

Tabela B.9 Valores da Resistividade Elétrica à Temperatura Ambiente para Vários Materiais Utilizados em Engenharia (*Continuação*)

Material	*Resistividade Elétrica, Ω-m*
Metais Preciosos	
Ouro (comercialmente puro)	$2{,}35 \times 10^{-8}$
Platina (comercialmente pura)	$10{,}60 \times 10^{-8}$
Prata (comercialmente pura)	$1{,}47 \times 10^{-8}$
Metais Refratários	
Molibdênio (comercialmente puro)	$5{,}2 \times 10^{-8}$
Tântalo (comercialmente puro)	$13{,}5 \times 10^{-8}$
Tungstênio (comercialmente puro)	$5{,}3 \times 10^{-8}$
Ligas Não Ferrosas Diversas	
Níquel 200	$0{,}95 \times 10^{-7}$
Inconel 625	$12{,}90 \times 10^{-7}$
Monel 400	$5{,}47 \times 10^{-7}$
Liga de Haynes 25	$8{,}9 \times 10^{-7}$
Invar	$8{,}2 \times 10^{-7}$
Super invar	$8{,}0 \times 10^{-7}$
Kovar	$4{,}9 \times 10^{-7}$
Chumbo comercialmente puro	$2{,}06 \times 10^{-7}$
Chumbo antimonial (6%)	$2{,}53 \times 10^{-7}$
Estanho (comercialmente puro)	$1{,}11 \times 10^{-7}$
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb)	$1{,}50 \times 10^{-7}$
Zinco (comercialmente puro)	$62{,}0 \times 10^{-7}$
Zircônio, classe reator 702	$3{,}97 \times 10^{-7}$
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES	
Arseneto de gálio (intrínseco)	10^{6}
Carbeto de silício	
• Prensado a quente	$1{,}0\text{-}10^{9}$
• Sinterizado	$1{,}0\text{-}10^{9}$
Concreto (seco)	10^{9}
Diamante	
• Natural	$10\text{-}10^{14}$
• Sintético	$1{,}5 \times 10^{-2}$
Grafita	
• Extrudada (com a direção do grão)	$7 \times 10^{-6}\text{-}20 \times 10^{-6}$
• Moldada isostaticamente	$10 \times 10^{-6}\text{-}18 \times 10^{-7}$
Nitreto de silício	
• Colado por reação	$>10^{12}$
• Prensado isostaticamente a quente	$>10^{12}$
• Sinterizado	$>10^{12}$
Óxido de alumínio	
• 99,9% puro	$>10^{13}$
• 96%	$>10^{12}$
• 90%	$>10^{12}$
Sílica, fundida	$>10^{18}$
Silício (intrínseco)	2500
Vidro, borossilicato (Pyrex)	$\sim 10^{13}$
Vidro, cal de soda	$10^{10}\text{-}10^{11}$
Vidro cerâmico (Pyroceram)	2×10^{14}
Zircônia, 3 mol% Y_2O_3	10^{10}
POLÍMEROS	
Cloreto de polivinila (PVC)	$>10^{14}$
Elastômeros	
• Butadieno-acrilonitrila (nitrila)	$3{,}5 \times 10^{8}$
• Estireno-butadieno (SBR)	6×10^{11}
• Silicone	10^{13}
Epóxi	$10^{10}\text{-}10^{13}$
Fenólico	$10^{9}\text{-}10^{10}$
Náilon 6,6	$10^{12}\text{-}10^{13}$
Polibutileno tereftalato (PBT)	4×10^{14}
Policarbonato (PC)	2×10^{14}
Poliéster (termofixo)	10^{13}
Poliestireno (PS)	$>10^{14}$
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	6×10^{14}
Polietileno	
• Alta densidade (HDPE)	$10^{15}\text{-}5 \times 10^{16}$
• Baixa densidade (LDPE)	$10^{15}\text{-}5 \times 10^{16}$
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE)	$>5 \times 10^{14}$
Polietileno tereftalato (PET)	10^{12}
Polimetil metacrilato (PMMA)	$>10^{12}$
Polipropileno (PP)	$>10^{14}$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	10^{17}
MATERIAIS FIBROSOS	
Carbono (precursor PAN)	
• Módulo padrão	17×10^{-6}
• Módulo intermediário	15×10^{-6}
• Módulo alto	$9{,}5 \times 10^{-6}$
Vidro E	4×10^{14}
MATERIAIS COMPÓSITOS	
Madeira	
• Pinheiro de Douglas (seco em forno)	
Paralelo ao grão	$10^{14}\text{-}10^{16}$
Perpendicular ao grão	$10^{14}\text{-}10^{16}$
• Carvalho vermelho (seco em forno)	
Paralelo ao grão	$10^{14}\text{-}10^{16}$
Perpendicular ao grão	$10^{14}\text{-}10^{16}$

[a] A 0°C.

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineered Materials Handbooks, Volumes 1, 2 and 4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, e *Advanced Materials & Processes*, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978*, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; e folhas de especificações técnicas dos fabricantes.

Tabela B.10 Composições de Ligas Metálicas para as quais Estão Incluídos Dados nas Tabelas B.1 a B.9

Liga (*Designação UNS*)	*Composição* (*%p*)
AÇOS COMUNS AO CARBONO E AÇOS DE BAIXA LIGA	
A 36 (ASTM A 36)	98,0 Fe (mín.), 0,29 C, 1,0 Mn, 0,28 Si
1020 (G10200)	99,1 Fe (mín.), 0,20 C, 0,45 Mn
1040 (G10400)	98,6 Fe (mín.), 0,40 C, 0,75 Mn
4140 (G41400)	96,8 Fe (mín.), 0,40 C, 0,90 Cr, 0,20 Mo, 0,9 Mn
4340 (G43400)	95,2 Fe (mín.), 0,40 C, 1,8 Ni, 0,80 Cr, 0,25 Mo, 0,7 Mn
AÇOS INOXIDÁVEIS	
304 (S30400)	66,4 Fe (mín.), 0,8 C, 19,0 Cr, 9,25 Ni, 2,0 Mn
316 (S31600)	61,9 Fe (mín.), 0,08 C, 17,0 Cr, 12,0 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn
405 (S40500)	83,1 Fe (mín.), 0,08 C, 13,0 Cr, 0,20 Al, 1,0 Mn
440A (S44002)	78,4 Fe (mín.), 0,70 C, 17,0 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn
17-7PH (S17700)	70,6 Fe (mín.), 0,09 C, 17,0 Cr, 7,1 Ni, 1,1 Al, 1,0 Mn
FERROS FUNDIDOS	
Classe G1800 (F10004)	Fe (dif.), 3,4-3,7 C, 2,8-2,3 Si, 0,65 Mn, 0,15 P, 0,15 S
Classe G3000 (F10006)	Fe (dif.), 3,1-3,4 C, 2,3-1,9 Si, 0,75 Mn, 0,10 P, 0,15 S
Classe G4000 (F10008)	Fe (dif.), 3,0-3,3 C, 2,1-1,8 Si, 0,85 Mn, 0,07 P, 0,15 S
Classe 60-40-18 (F32800)	Fe (dif.), 3,4-4,0 C, 20-2,8 Si, 0-1,0 Ni, 0,05 Mg
Classe 80-55-06 (F33800)	Fe (dif.), 3,3-3,8 C, 2,0-3,0 Si, 0-1,0 Ni, 0,05 Mg
Classe 120-90-02 (F36200)	Fe (dif.), 3,4-3,8 C, 2,0-2,8 Si, 0-2,5 Ni, 0-1,0 Mo, 0,05 Mg
LIGAS DE ALUMÍNIO	
1100 (A91100)	99,0 Al (mín.), 0,20 Cu (máx.)
2024 (A92024)	90,75 Al (mín.), 4,4 Cu, 0,6 Mn, 1,5 Mg
6061 (A96061)	95,85 Al (mín.), 1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr
7075 (A97075)	87,2 Al (mín.), 5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr
356.0 (A03560)	90,1 Al (mín.), 7,0 Si, 0,3 Mg
LIGAS DE COBRE	
(C11000)	99,90 Cu (mín.), 0,04 O (máx.)
(C17200)	96,7 Cu (mín.), 1,9 Be, 0,20 Co
(C26000)	Zn (dif.), 70 Cu, 0,07 Pb, 0,05 Fe (máx.)
(C36000)	60,0 Cu (mín.), 35,5 Zn, 3,0 Pb
(C71500)	63,75 Cu (mín.), 30,0 Ni
(C93200)	81,0 Cu (mín.), 7,0 Sn, 7,0 Pb, 3,0 Zn
LIGAS DE MAGNÉSIO	
AZ31B (M11311)	94,4 Mg (mín.), 3,0 Al, 0,20 Mn (mín.), 1,0 Zn, 0,1 Si (máx.)
AZ91D (M11916)	89,0 Mg (mín.), 9,0 Al, 0,13 Mn (mín.), 0,7 Zn, 0,1 Si (máx.)
LIGAS DE TITÂNIO	
Comercial, classe 1 (R50250)	99,5 Ti (mín.)
Ti-5Al-2,5Sn (R54520)	90,2 Ti (mín.), 5,0 Al, 2,5 Sn
Ti-6Al-4V (R56400)	87,7 Ti (mín.), 6,0 Al, 4,0 V
LIGAS DIVERSAS	
Níquel 200	99,0 Ni (mín.)
Inconel 625	58,0 Ni (mín.), 21,5 Cr, 9,0 Mo, 5,0 Fe, 3,65 Nb + Ta, 1,0 Co
Monel 400	63,0 Ni (mín.), 31,0 Cu, 2,5 Fe, 0,2 Mn, 0,3 C, 0,5 Si
Liga de Haynes 25	49,4 Co (mín.), 20 Cr, 15 W, 10 Ni, 3 Fe (máx.), 0,10 C, 1,5 Mn
Invar (K93601)	64 Fe, 36 Ni
Super invar	63 Fe, 32 Ni, 5 Co
Kovar	54 Fe, 29 Ni, 17 Co
Chumbo comercialmente puro (L51120)	99,90 Pb (mín.)
Chumbo antimonial, 6% (L53105)	94 Pb, 6 Sb
Estanho (comercialmente puro) (ASTM B339A)	98,85 Sn (mín.)
Solda chumbo-estanho (60Sn-40Pb) (ASTM B32 classe 60)	60 Sn, 40 Pb
Zinco (comercialmente puro) (Z21210)	99,9 Zn (mín.), 0,10 Pb (máx.)
Zircônio, classe reator 702 (R60702)	99,2 Zr + Hf (mín.), 4,5 Hf (máx.), 0,2 Fe + Cr

Fontes: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2*, ASM International, Materials Park, OH.

Apêndice C / Custos e Custos Relativos de Materiais de Engenharia Selecionados

Este apêndice contém informações de preços para o mesmo conjunto de materiais para os quais estão listadas as propriedades no Apêndice B. A coleta de dados referentes a custos que sejam válidos para os vários materiais empregados em engenharia é uma tarefa extremamente difícil, o que explica a escassez de informações sobre os preços de materiais disponível na literatura. Uma razão para tal é o fato de existirem três entidades na cadeia de preços: o fabricante, o distribuidor e o revendedor. Na maioria das circunstâncias, os preços citados são aqueles praticados por distribuidores. Para alguns materiais (por exemplo, as cerâmicas especializadas, tais como o carbeto de silício e o nitreto de silício), foi necessário utilizar os preços praticados pelos fabricantes. Além disso, pode haver uma variação significativa no custo para um material específico. Existem várias razões para tal. Em primeiro lugar, cada revendedor tem seu próprio esquema de preços. Além disso, o custo depende da quantidade de material que é adquirida e, ainda, da forma como ele foi processado ou tratado. Nos esforçamos para coletar dados que fossem aplicáveis a pedidos relativamente grandes, isto é, a quantidades da ordem de 900 kg para materiais vendidos normalmente a granel, e, também, para formas/tratamentos usuais. Sempre que possível, coletamos os preços em pelo menos três distribuidores/fabricantes.

As informações de preços foram coletadas entre maio e agosto de 1998. Os dados de custo estão em dólares norte-americanos por quilograma; além disso, esses dados estão expressos tanto como faixas de preços como em valores únicos. A ausência de uma faixa de preços (isto é, quando um único valor é citado) significa que, ou a variação é pequena, ou que, com base em dados limitados, não foi possível identificar uma faixa de preços. Ademais, como os preços dos materiais variam com o passar do tempo, decidiu-se por utilizar um índice de custo relativo; esse índice representa o custo por unidade de massa (ou custo médio por unidade de massa) de um material dividido pelo custo médio por unidade de massa de um material comumente utilizado em engenharia, o aço comum ao carbono A36. Embora o preço de um determinado material varie ao longo do tempo, a razão entre os preços deste material e de um outro irá, mais provavelmente, variar mais lentamente.

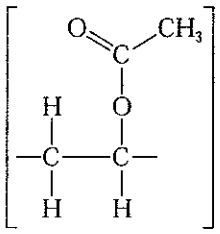
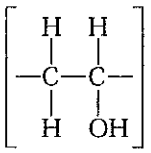
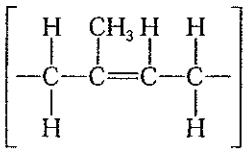
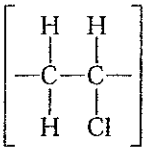
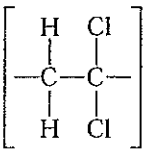
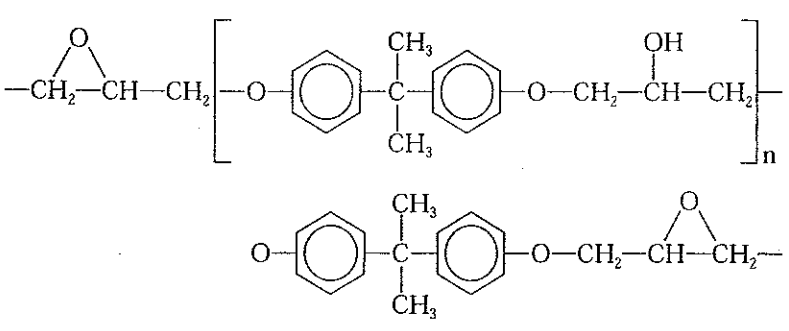
Material/Condição	*Custo ($US/kg)*	*Custo Relativo*
AÇOS COMUNS AO CARBONO E AÇOS DE BAIXA LIGA		
Liga de aço A36		
• Chapa grossa, laminada a quente	0,50 - 0,90	1,00
• Barra em ângulo, laminada a quente	1,15	1,6
Liga de aço 1020		
• Chapa grossa, laminada a quente	0,50 - 0,60	0,8
• Chapa grossa, laminada a frio	0,85 - 1,45	1,6
Liga de aço 1040		
• Chapa grossa, laminada a quente	0,75 - 0,85	1,1
• Chapa grossa, laminada a frio	1,30	1,9
Liga de aço 4140		
• Barra, normalizada	1,75 - 1,95	2,6
• Classe H (redonda), normalizada	2,85 - 3,05	4,2
Liga de aço 4340		
• Barra, recozida	2,45	3,5
• Barra, normalizada	3,30	4,7
AÇOS INOXIDÁVEIS		
Liga inoxidável 304		
• Chapa grossa, acabada a quente e recozida	2,15 - 3,50	4,0
Liga inoxidável 316		
• Chapa grossa, acabada a quente e recozida	3,00 - 4,40	5,3
• Redonda, estirada a frio e recozida	6,20	8,9

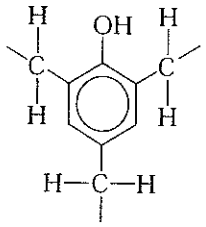
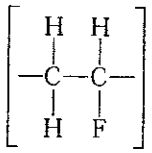
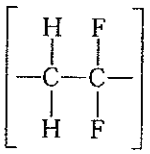
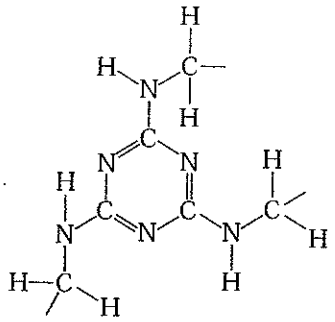
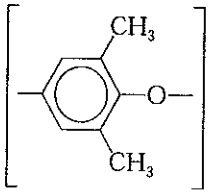
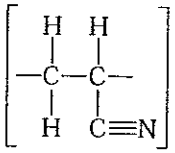
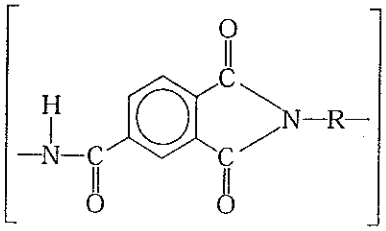
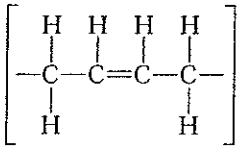
Material/Condição	*Custo ($US/kg)*	*Custo Relativo*
Liga inoxidável 440A		
• Chapa grossa, recozida	4,40 - 5,00	6,7
Liga inoxidável 17-7PH		
• Chapa grossa, laminada a frio	6,85 - 10,00	12,0
FERROS FUNDIDOS		
Ferros cinzentos (todas as classes)		
• Alta produção	1,20 - 1,50	1,9
• Baixa produção	3,30	4,7
Ferros nodulares (todas as classes)		
• Alta produção	1,45 - 1,85	2,4
• Baixa produção	3,30 - 5,00	5,9
LIGAS DE ALUMÍNIO		
Liga 1100		
• Chapa fina, recozida	7,25 - 10,00	12,3
Liga 2024		
• Chapa fina, revenida T3	8,80 - 11,00	14,1
• Barra, revenida T351	11,35	16,2
Liga 6061		
• Chapa fina, revenida T6	4,40 - 6,20	7,6
• Barra, revenida T651	6,10	8,7
Liga 7075		
• Chapa fina, revenida T6	9,00 - 9,70	13,4
Liga 356		
• Como fundida, alta produção	4,40 - 6,60	7,9
• Como fundida, peças personalizadas	11,00	15,7
• Revenida T6, peças personalizadas	11,65	16,6
LIGAS DE COBRE		
Liga C11000 (cobre eletrolítico tenaz), chapa fina	4,00 - 7,00	7,9
Liga C17200 (berílio-cobre), chapa fina	25,00 - 47,00	51,4
Liga C26000 (latão para cartuchos), chapa fina	3,50 - 4,85	6,0
Liga C36000 (latão de usinagem fácil), chapa fina, barras redondas	3,20 - 4,00	5,1
Liga C71500 (cobre-níquel, 30%), chapa fina	8,50 - 9,50	12,9
Liga C93200 (bronze para mancais)		
• Barra	4,50 - 6,50	7,9
• Como fundida, peça personalizada	12,20	17,4
LIGAS DE MAGNÉSIO		
Liga AZ31B		
• Chapa fina (laminada)	11,00	15,7
• Extrudada	8,80	12,6
Liga AZ91D (como fundida)	3,80	5,4
LIGAS DE TITÂNIO		
Comercialmente pura		
• ASTM classe 1, recozida	28,00 - 65,00	66,4
Liga Ti-5Al-2,5SV	90,00 - 130,00	157
Liga Ti-6Al-4V	55,00 - 130,00	132
METAIS PRECIOSOS		
Ouro, em barras	9.500 - 10.250	14.100
Platina, em barras	11.400 - 14.400	18.400
Prata, em barras	170 - 210	271
METAIS REFRATÁRIOS		
Molibdênio		
• Comercialmente puro, chapas finas e barras redondas	85,00 - 115,00	143
Tântalo		
• Comercialmente puro, chapas finas e barras redondas	390 - 440	593

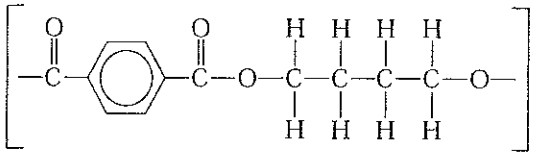
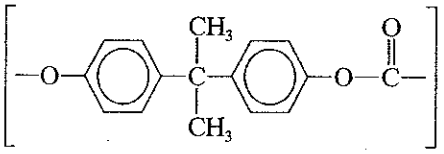
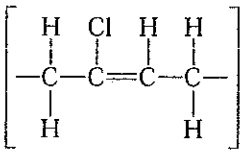
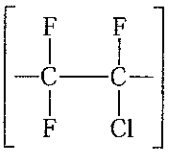
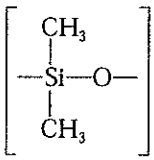
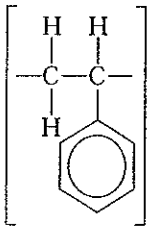
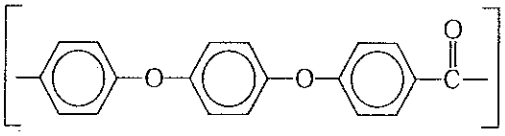
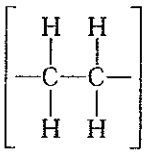
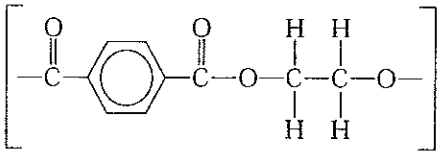
Material/Condição	*Custo ($US/kg)*	*Custo Relativo*
Tungstênio		
• Comercialmente puro, chapa fina	77,50	111
• Comercialmente puro, em barras redondas (1/2-3/8 pol. diâmetro)	97,00 - 135,00	166
LIGAS NÃO FERROSAS DIVERSAS		
Níquel 200	19,00 - 25,00	31,4
Inconel 625	20,00 - 29,00	35,0
Monel 400	15,50 - 16,50	22,9
Liga de Haynes 25	85,50 - 103,50	135
Invar	17,25 - 19,75	26,4
Super invar	22,00 - 33,00	39,3
Kovar	30,75 - 39,75	50,4
Chumbo comercialmente puro		
• Lingote	1,20	1,7
• Chapa grossa	1,55 - 1,95	2,5
Chumbo antimonial (6%)		
• Lingote	1,50	2,1
• Chapa grossa	2,00 - 2,70	3,4
Estanho, pureza comercial (>99,9%), lingote	6,85 - 8,85	11,2
Solda (60Sn-40Pb), barra	5,50 - 7,50	9,3
Zinco, pureza comercial		
• Lingote	1,20	1,7
• Ânodo	1,65 - 2,45	2,9
Zircônio, classe reator 702 (chapa grossa)	44,00 - 48,50	66,1
GRAFITA, CERÂMICAS E MATERIAIS SEMICONDUTORES		
Arseneto de gálio		
• Grau mecânico, pastilhas com 75 mm diâmetro, ~625 μm de espessura	1650 - 2700	3100
• Primeira classe, pastilhas com 75 mm diâmetro, ~625 μm espessura	8500 - 10.000	13.200
Carbeto de silício		
• Pó sinterizável da fase α, tamanho de partículas entre 1 e 10 μm	22,00 - 58,00	57,1
• Fase α, abrasivo para polimento	4,50 - 21,50	18,6
• Pó sinterizável da fase β, tamanho de partículas entre 1 e 10 μm	40,00 - 100,00	100
• Fase β, abrasivo para polimento, 1200 a 400 mesh	8,00 - 22,00	21,4
• Bola de fase α para moinho de bolas, 1/4 pol. de diâmetro, sinterizado	250,00	360
Concreto, misturado	0,04	0,06
Diamante		
• Natural, 1/3 quilate, grau industrial	36.000 - 90.000	90.000
• Sintético, 30-40 mesh, grau industrial	18.750	27.000
• Natural, pulverizado, 45 μm, abrasivo para polimento	5.000	7.100
Grafita		
• Pulverizada, sintética, 99% pureza, tamanho de partículas de ~10 μm	5,00	7,1
• Pulverizada, sintética, 99,7% pureza, tamanho de partículas de ~10 μm	7,50	10,7
• Extrudada, alta pureza, tamanho de partículas fino (<0,75 mm)	6,00 - 7,00	9,3
• Peças prensadas isostaticamente, alta pureza, tamanho de partículas de ~20 μm	15,00 - 25,50	29
Nitreto de silício		
• Pó sinterizável, tamanho de partículas submicrométrico	100,00	143
• Esferas, sem acabamento, diâmetro entre 0,25 e 0,50 pol., prensado isostaticamente a quente	875 - 1100	1400
• Esferas, com moagem final, diâmetro entre 0,25 e 0,50 pol., prensado isostaticamente a quente	2000 - 4000	4300
Óxido de alumínio		
• Pó calcinado, 99,8% pureza, tamanho de partículas entre 0,4 e 5 μm	1,40 - 1,60	2,1
• Bolas para moinho de bolas, 99% pureza, 1/4 pol. diâmetro	28,65	41
• Bolas para moinho de bolas, 96% pureza, 1/4 pol. diâmetro	29,75	42,5
• Bolas para moinho de bolas, 90% pureza, 1/4 pol. diâmetro	15,20	21,7
Sílica, fundida, chapa	315 - 395	500
Silício		
• Classe para testes, não dopado, pastilhas com 100 mm diâmetro, ~425 μm espessura	900 - 2000	2070
• Primeira classe, não dopado, pastilhas com 100 mm diâmetro, ~425 μm espessura	2075 - 2525	3300
Vidro, borossilicato (Pyrex), chapa	8,50 - 17,00	18,2
Vidro, cal de soda, chapa	1,75 - 2,35	2,9
Vidro cerâmico (Pyroceram), chapa	12,25 - 19,25	22,5

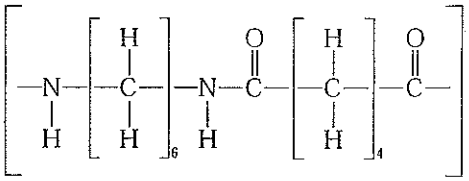
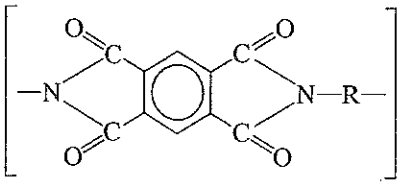
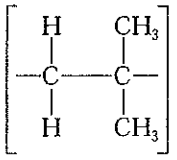
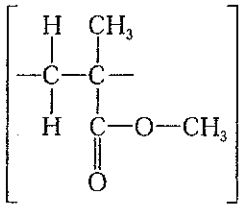
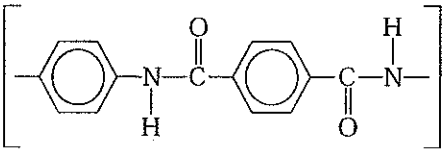
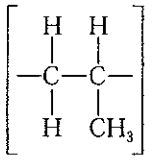
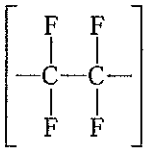
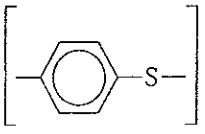
Material/Condição	*Custo ($US/kg)*	*Custo Relativo*
Zircônia, parcialmente estabilizada (3 mol% Y_2O_3)		
• Pó sinterizável, tamanho de partículas submicrométrico	45,00 - 50,00	68
• Pó sinterizável, tamanho de partículas superior a um micrômetro	22,00 - 33,00	39,3
• Bolas para moinho de bolas, 15 mm diâmetro, sinterizada	125,00 - 175,00	215
POLÍMEROS		
Borracha butadieno-acrilonitrila (nitrila)		
• Crua e sem processamento	2,90	4,1
• Folha extrudada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	9,90 - 10,50	14,6
• Folha calandrada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	8,40	12,0
Borracha de silicone		
• Crua e sem processamento	5,50	7,9
• Folha extrudada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	12,60 - 26,20	27,7
• Folha calandrada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	31,50 - 38,50	50,0
Borracha estireno-butadieno (SBR)		
• Crua e sem processamento	1,20	1,7
• Folha extrudada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	7,60 - 12,20	14,1
• Folha calandrada (1/4 a 1/8 pol. de espessura)	6,80	9,7
Cloreto de polivinila (PVC), forma bruta	1,40 - 2,80	3,0
Náilon 6,6		
• Forma bruta	4,40 - 6,00	7,4
• Extrudada	9,40	13,4
Polibutileno tereftalato (PBT)		
• Forma bruta	4,00	5,7
• Em folhas	9,75	13,9
Policarbonato (PC)		
• Forma bruta	4,85 - 5,30	7,3
• Em folhas	7,00 - 10,00	12,1
Poliéster (termofixo), forma bruta	1,50 - 4,40	4,2
Poliestireno (PS), forma bruta	1,00 - 1,10	1,5
Poliéter-éter-cetona (PEEK), forma bruta	90,00 - 110,00	143
Polietileno		
• Baixa densidade (LDPE), forma bruta	1,20 - 1,35	1,8
• Alta densidade (HDPE), forma bruta	1,00 - 1,70	1,9
• Peso molecular ultra-alto (UHMWPE), forma bruta	3,00 - 8,50	8,2
Polietileno tereftalato (PET)		
• Forma bruta	1,90 - 2,10	2,9
• Em folhas	3,30 - 7,70	7,9
Polimetil metacrilato (PMMA)		
• Forma bruta	2,40	3,4
• Folha calandrada	4,20	6,0
• Fundida em célula	5,85	8,4
Polipropileno (PP), forma bruta	0,85 - 1,65	1,8
Politetrafluoroetileno (PTFE)		
• Forma bruta	20,00 - 26,50	33,2
• Em folhas	38,00	54
Resina epóxi, forma bruta	3,00 - 4,00	5,0
Resina fenólica, forma bruta	6,50 - 12,00	13,2
MATERIAIS FIBROSOS		
Aramida (Kevlar 49), contínuas	31,00	44,3
Carbono (precursor PAN), contínuas		
• Módulo padrão	31,50 - 41,50	52,1
• Módulo intermediário	70,00 - 105,00	125
• Módulo alto	175,00 - 225,00	285
Vidro E, contínuas	1,90 - 3,30	3,7
MATERIAIS COMPÓSITOS		
Fibras contínuas de aramidas (Kevlar 49), prepreg epóxi	55,00 - 62,00	84
Fibras contínuas de carbono, prepreg epóxi		
• Módulo padrão	40,00 - 60,00	71
• Módulo intermediário	100,00 - 130,00	164
• Módulo alto	200,00 - 275,00	340
Fibras contínuas de vidro E, prepreg epóxi	22,00	31,4
Madeiras		
• Pinheiro de Douglas	0,54 - 0,60	0,8
• Carvalho vermelho	2,55 - 3,35	4,2

Apêndice D / Estruturas Mero para Polímeros Comuns

Nome Químico	*Estrutura Química do Mero*
Acetato de polivinila (PVAc)	
Álcool polivinílico (PVA)	
cis-Poliisopreno (borracha natural)	
Cloreto de polivinila (PVC)	
Cloreto de polivinilideno (PVDC)	
Epóxi (diglicidil éter de bisfenol A, DGEPA)	

Nome Químico	*Estrutura Química do Mero*
Fenol-formaldeído (Fenólico)	
Fluoreto de polivinila (PVF)	
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	
Melamina-formaldeído (melamina)	
Óxido de polifenileno (PPO)	
Poliacrilonitrila (PAN)	
Poliamida-imida (PAI)	
Polibutadieno	

Nome Químico	*Estrutura Química do Mero*
Polibutileno tereftalato (PBT)	
Policarbonato (PC)	
Policloropreno	
Policlorotrifluoroetileno	
Polidimetil siloxano (borracha de silicone)	
Poliestireno (PS)	
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	
Polietileno (PE)	
Polietileno tereftalato (PET)	

Nome Químico	*Estrutura Química do Mero*
Poliexametileno adipamida (náilon 6,6)	
Poliimida	
Poliisobutileno	
Polimetil metacrilato (PMMA)	
Poliparafenileno tereftalamida (aramida)	
Polipropileno (PP)	
Politetrafluoroetileno (PTFE)	
Sulfeto de polifenileno (PPS)	

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

Polímero	*Temperatura de Transição Vítrea* [°C (°F)]	*Temperatura de Fusão* [°C (°F)]
Aramida	375 (705)	~640 (~1185)
Poliimida (termoplástico)	280-330 (535-625)	*a*
Poliamida-imida	277-289 (530-550)	*a*
Policarbonato	150 (300)	265 (510)
Poliéter-éter-cetona	143 (290)	334 (635)
Poliacrilonitrila	104 (220)	317 (600)
Poliestireno		
• Atático	100 (212)	*a*
• Isotático	100 (212)	240 (465)
Polibutileno tereftalato	—	220-267 (428-513)
Cloreto de polivinila	87 (190)	212 (415)
Sulfeto de polifenileno	85 (185)	285 (545)
Polietileno tereftalato	69 (155)	265 (510)
Náilon 6,6	57 (135)	265 (509)
Polimetil metacrilato		
• Sindiotático	3 (35)	105 (220)
• Isotático	3 (35)	45 (115)
Polipropileno		
• Isotático	−10 (15)	175 (347)
• Atático	−18 (0)	175 (347)
Cloreto de polivinilideno	−17 (1)	198 (390)
• Atático	−18 (0)	175 (347)
Fluoreto de polivinila	−20 (−5)	200 (390)
Fluoreto de polivinilideno	−35 (−30)	—
Policloropreno (borracha de cloropreno ou neoprene)	−50 (−60)	80 (175)
Poliisobutileno	−70 (−95)	128 (260)
cis-Poliisopreno	−73 (−100)	28 (80)
Polibutadieno		
• Sindiotático	−90 (−130)	154 (310)
• Isotático	−90 (−130)	120 (250)
Polietileno de alta densidade	−90 (−130)	137 (279)
Politetrafluoroetileno	−97 (−140)	327 (620)
Polietileno de baixa densidade	−110 (−165)	115 (240)
Polidimetil siloxano (borracha silicone)	−123 (−190)	−54 (−65)

[a]Esses polímeros existem normalmente com pelo menos 95% de não-cristalinidade.

Glossário

A

Abrasivo. Um material duro e resistente ao desgaste (comumente uma cerâmica) usado para desgastar, esmerilhar ou cortar um outro material.

Absorção. O fenômeno ótico segundo o qual a energia de um fóton de luz é assimilada dentro de uma substância, normalmente através de polarização eletrônica ou por um evento de excitação de um elétron.

Aço comum ao carbono. Uma liga ferrosa em que o carbono é o principal elemento de liga.

Aço inoxidável. Uma liga de aço altamente resistente à corrosão em uma variedade de ambientes. O elemento de liga dominante é o cromo, que deve estar presente em uma concentração de pelo menos 11%p; outras adições de elementos de liga, incluindo níquel e molibdênio, também são possíveis.

Aço liga. Uma liga ferrosa (ou baseada no ferro) que contém concentrações apreciáveis de elementos de liga (outros que não o C e quantidades residuais de Mn, Si, S e P). Esses elementos de liga são adicionados geralmente para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Aços com alta resistência e baixa liga (ARBL). Aços relativamente resistentes com baixo teor de carbono, com um total de menos do que aproximadamente 10%p de elementos de ligação.

Adesivo. Uma substância que cola uma à outra as superfícies de dois outros materiais (conhecidos por aderidos).

Alívio de tensões. Tratamento térmico para a remoção de tensões residuais.

Alotropia. A possibilidade de existência de duas ou mais estruturas cristalinas diferentes para uma substância (geralmente um sólido elementar).

Amorfo. Que possui uma estrutura não-cristalina.

Ânion. Um íon não-metálico com carga negativa.

Anisotrópico. Que exibe diferentes valores de uma propriedade em diferentes direções cristalográficas.

Anodo. O eletrodo em uma célula eletroquímica ou par galvânico que experimenta oxidação, ou que cede elétrons.

Anodo de sacrifício. Um metal ou liga ativo que se corrói preferencialmente e protege um outro metal ou liga ao qual ele está eletricamente acoplado.

Antiferromagnetismo. Um fenômeno observado em alguns materiais (por exemplo, MnO); ocorre um cancelamento completo do momento magnético como resultado de um acoplamento antiparalelo de átomos ou íons adjacentes. O sólido macroscópico não possui qualquer momento magnético líquido.

Atática. Um tipo de configuração de cadeia polimérica em que os grupos laterais estão posicionados de maneira aleatória em um ou no outro lado da cadeia.

Aumento de resistência por solução sólida. Endurecimento e aumento da resistência de metais que resulta da formação de ligas em que uma solução sólida é formada. A presença de átomos de impureza restringe a mobilidade das discordâncias.

Austenita. Ferro com estrutura cristalina cúbica de faces centradas; também, ligas de ferro e de aço que possuem uma estrutura cristalina CFC.

Austenitização. Formação de austenita pelo aquecimento de uma liga ferrosa acima da sua temperatura crítica superior, até dentro da região da fase austenita no diagrama de fases.

Autodifusão. Migração atômica em metais puros.

Auto-intersticial. Um átomo ou íon hospedeiro que está posicionado em um sítio intersticial do retículo.

B

Bainita. Um produto de uma transformação austenítica encontrado em alguns aços e ferros fundidos. Ela se forma a temperaturas entre aquelas em que ocorrem as transformações perlítica e martensítica. A microestrutura consiste em α-ferrita e uma fina dispersão de cementita.

Banda de condução. Para materiais isolantes e semicondutores elétricos, a banda de energia eletrônica mais baixa que se encontra vazia de elétrons a 0 K. Os elétrons de condução são aqueles que foram excitados para estados dentro dessa banda.

Banda de energia eletrônica. Uma série de estados de energia dos elétrons que se encontram espaçados muito próximos uns aos outros em relação à energia.

Banda de valência. Para materiais sólidos, a banda de energia eletrônica que contém os elétrons de valência.

Bifuncional. Designa unidades monoméricas que possuem duas posições de ligação ativas.

Bronze. Uma liga cobre-estanho rica em cobre; bronzes de alumínio, silício e níquel também são possíveis.

Buraco (elétron). Para materiais semicondutores e isolantes, um estado eletrônico vazio na banda de valência que, em meio a um campo elétrico, se comporta como um transportador de cargas positivo.

C

Calcinação. Uma reação a alta temperatura em que um material sólido se dissocia para formar um gás e um outro sólido. É uma das etapas no processo de produção do cimento.

Calor específico (c_p, c_v). A capacidade calorífica por unidade de massa do material.

Campo elétrico ($\mathscr{E}$). O gradiente de voltagem ou tensão.

Capacidade calorífica (C_p, C_v). A quantidade de calor exigida para produzir uma elevação unitária de temperatura em um mol do material.

Capacitância (C). A habilidade de um capacitor em armazenar cargas, definida como a magnitude de carga armazenada em cada uma das placas dividida pela voltagem aplicada.

Carbonetação. O processo segundo o qual a concentração de carbono na superfície de uma liga ferrosa é aumentada pela difusão a partir do ambiente circunvizinho.

Cátion. Um íon metálico com carga positiva.

Catodo. O eletrodo em uma célula eletroquímica ou par galvânico em que ocorre uma reação de redução; dessa forma, é o eletrodo que recebe elétrons de um circuito externo.

Célula unitária. A unidade estrutural básica de uma estrutura cristalina. Ela é geralmente definida em termos de posições atômicas (ou iônicas) dentro do volume de um paralelepípedo.

Cementação. O endurecimento da superfície exterior (ou "casca") de um componente de aço mediante um processo de carbonetação ou nitretação; usado para melhorar a resistência ao desgaste e à fadiga.

Cementita. Carbeto de ferro (Fe_3C).

Cementita globulizada. Microestrutura encontrada em ligas de aço que consistem em partículas de cementita com formato esférico no interior de uma matriz de ferrita α. Ela é produzida através de um tratamento térmico apropriado da perlita, bainita ou martensita a temperatura elevada, e é relativamente mole.

Cementita proeutetóide. Cementita primária que existe adicionalmente à perlita para aços hipereutetóides.

Cerâmica. Um composto formado por elementos metálicos e não-metálicos para o qual a ligação interatômica é predominantemente iônica.

Cermeto. Um material compósito que consiste em uma combinação de materiais cerâmicos e metálicos. Os cermetos mais comuns são os carbetos cimentados, que são compostos por uma cerâmica extremamente dura (por exemplo, WC, TiC) colada com um metal dúctil, como o cobalto ou o níquel.

Choque térmico. A fratura de um material frágil como resultado de tensões que são introduzidas por uma rápida variação de temperatura.

Cimento. Uma substância (com freqüência uma cerâmica) que liga agregados particulados através de uma reação química para formar uma estrutura coesa. No caso dos cimentos hidráulicos, a reação química é de hidratação, ou seja, envolve a água.

Cinética. O estudo das taxas de reação e dos fatores que as afetam.

Circuito integrado. Milhares de elementos de circuitos eletrônicos (transistores, diodos,

resistores, capacitores, etc.) incorporados em um *chip* de silício muito pequeno.

Cis. No caso dos polímeros, um prefixo que representa um tipo de estrutura molecular. Para alguns átomos de carbono insaturados em uma cadeia dentro de uma unidade mero, um átomo ou grupo lateral pode estar situado em um dos lados da cadeia ou em uma posição diretamente oposta a essa, segundo uma rotação de 180°. Em uma estrutura cis, dois desses grupos laterais dentro da mesma unidade mero estão localizados do mesmo lado (por exemplo, *cis*-isopreno).

Cisalhamento. Uma força aplicada com o objetivo de causar ou fazer causar o deslizamento de duas partes adjacentes de um mesmo corpo uma em relação à outra, em uma direção paralela ao seu plano de contato.

Cisão. Um processo de degradação de polímeros onde as ligações da cadeia molecular são rompidas por reações químicas ou pela exposição à radiação ou ao calor.

Coeficiente de difusão (D). A constante de proporcionalidade entre o fluxo de difusão e o gradiente de concentração na primeira lei de Fick. A sua magnitude é um indicativo da taxa de difusão atômica.

Coeficiente de expansão térmica, linear (α_l). A variação fracional em comprimento dividida pela variação na temperatura.

Coeficiente de Poisson (ν). Para deformação elástica, a razão negativa entre as deformações lateral e axial que resulta da aplicação de uma tensão axial.

Coeficiente linear de expansão térmica. Ver **Coeficiente de expansão térmica, linear.**

Coercividade (ou campo coercitivo, H_c). O campo magnético aplicado necessário para reduzir a zero a densidade do fluxo magnético de um material ferromagnético ou ferrimagnético magnetizado.

Componente. Um constituinte químico (elemento ou composto) de uma liga, o qual pode ser usado para especificar a sua composição.

Composição (C_i). O teor relativo de um elemento ou constituinte específico (i) em uma liga, expresso geralmente em porcentagem em peso ou porcentagem atômica.

Compósito carbono-carbono. Um compósito que é composto por fibras contínuas de carbono embutidas no interior de uma matriz de carbono. A matriz era originalmente uma resina polimérica que foi subseqüentemente pirolisada para formar carbono.

Compósito com matriz cerâmica (*CMC*). Um compósito para o qual tanto a fase matriz como a fase dispersa é composta por materiais cerâmicos. A fase dispersa é adicionada normalmente para melhorar a tenacidade à fratura.

Compósito com matriz de polímero (*PMC*). Um material compósito para o qual a matriz consiste em uma resina polimérica, e que possui fibras (normalmente de vidro, carbono ou aramidas) como a fase dispersa.

Compósito com matriz metálica (*CMM*). Material compósito que possui um metal ou uma liga metálica como a fase matriz. A fase dispersa pode ser composta por particulados, fibras ou uísqueres, os quais são normalmente mais rígidos, resistentes e/ou mais duros do que a matriz.

Compósito com partículas grandes. Um tipo de compósito reforçado com partículas, onde as interações partícula-matriz não podem ser tratadas em um nível atômico; as partículas reforçam a fase matriz.

Compósito estrutural. Compósito cujas propriedades dependem do projeto geométrico dos elementos estruturais. Compósitos laminares e painéis em sanduíche são duas subclasses desses compósitos.

Compósito híbrido. Um compósito reforçado com dois ou mais tipos diferentes de fibras (por exemplo, vidro e carbono).

Compósito laminar. Uma série de folhas bidimensionais, cada uma possuindo uma direção preferencial de resistência mais alta, prensadas umas sobre as outras segundo diferentes orientações; a resistência no plano do laminado é altamente isotrópica.

Compósito reforçado com fibra. Compósito em que a fase dispersa encontra-se na forma de uma fibra (isto é, um filamento que possui uma grande razão entre o seu comprimento e o seu diâmetro).

Compósito reforçado com partículas. Um compósito para o qual a fase dispersa possui eixos iguais.

Composto intermetálico. Composto de dois metais que possui uma fórmula química distinta. Em um diagrama de fases ele aparece como uma fase intermediária que existe ao longo de uma faixa de composições muito estreita.

Concentração. Ver **Composição.**

Concentração de tensão. A concentração ou amplificação de uma tensão aplicada na extremidade de um entalhe ou pequena fissura.

Concreto. Um material compósito que consiste em um agregado de partículas que se encontram unidas em um corpo sólido por um cimento.

Concreto armado. Concreto reforçado (ou que tem a sua resistência em tração aumentada) pela incorporação de barras, fios ou telas de aço.

Concreto protendido. Concreto em cujo interior foram introduzidas tensões mediante o uso de vergalhões ou barras de aço.

Condutividade elétrica. Ver **Condutividade, elétrica.**

Condutividade, elétrica (σ). A constante de proporcionalidade entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado; também é uma medida da facilidade com que um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

Condutividade térmica (k). Para o escoamento de calor em estado estacionário, a constante de proporcionalidade entre o fluxo de calor e o gradiente de temperaturas. Também, um parâmetro que caracteriza a habilidade de um material em conduzir calor.

Configuração eletrônica. Para um átomo, a maneira segundo a qual os possíveis estados eletrônicos são preenchidos com elétrons.

Constante de Boltzmann (k). Uma constante de energia térmica que possui valor de $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/átomo-K ($8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K). Ver também **Constante dos gases.**

Constante de Planck (h). Uma constante universal que possui valor de $6{,}63 \times 10^{-34}$ J-s. A energia de um fóton de radiação eletromagnética é o produto entre h e a freqüência de radiação.

Constante dielétrica (ϵ_r). A razão entre a permissividade de um meio e a permissividade do vácuo. Chamada freqüentemente de constante dielétrica relativa ou permissividade relativa.

Constante dos gases (R). A constante de Boltzmann por mol de átomos. $R = 8{,}31$ J/mol-K (1,987 cal/mol-K).

Contorno do grão. A interface que separa dois grãos adjacentes que possuem orientações cristalográficas diferentes.

Copolímero. Um polímero que consiste em duas ou mais unidades mero diferentes combinadas ao longo das suas cadeias moleculares.

Copolímero aleatório. Polímero em que duas unidades mero diferentes estão distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia molecular.

Copolímero alternado. Um copolímero em que duas unidades mero diferentes alternam posições ao longo da cadeia molecular.

Copolímero em bloco. Um copolímero linear em que unidades mero idênticas são agrupadas em blocos ao longo da cadeia molecular.

Copolímero por enxerto. Um copolímero onde ramificações laterais de um homopolímero de um tipo de mero são enxertadas nas cadeias principais de um homopolímero de um mero diferente.

Cor. Percepção visual estimulada pela combinação dos comprimentos de onda da luz que são transmitidos ao olho.

Corante. Um aditivo que confere uma cor específica a um polímero.

Corpo cerâmico cru. Uma peça cerâmica, formada como um agregado particulado, que foi seca, porém não cozida.

Corrosão. Perda deteriorativa de um metal como resultado de reações de dissolução no ambiente.

Corrosão galvânica. A corrosão preferencial do metal mais quimicamente ativo dentre dois metais que se encontram eletricamente acoplados e expostos a um eletrólito.

Corrosão intergranular. Corrosão preferencial ao longo das regiões dos contornos dos grãos de materiais policristalinos.

Corrosão por frestas. Uma forma de corrosão que ocorre no interior de frestas estreitas e sob depósitos de sujeira ou produtos de corrosão (isto é, em regiões onde existe uma carência localizada de oxigênio na solução).

Corrosão sob tensão (trincamento). Uma forma de falha que resulta da ação combinada de uma tensão de tração e um ambiente de corrosão. Ocorre em níveis de tensão menores do que os que são exigidos quando o ambiente de corrosão está ausente.

Cozimento. Um tratamento térmico a alta temperatura que aumenta a densidade e a resistência de uma peça cerâmica.

Crescimento do grão. O aumento no tamanho médio do grão de um material policristalino; para a maioria dos materiais, é necessário um tratamento térmico a uma temperatura elevada.

Cristalinidade. Para polímeros, o estado em que se atinge um arranjo atômico periódico e repetido através de um alinhamento da cadeia molecular.

Cristalino. O estado de um material sólido que é caracterizado pela existência de uma matriz periódica e repetida de átomos, íons ou moléculas.
Cristalito. Uma região dentro de um polímero cristalino em que todas as cadeias moleculares estão ordenadas e alinhadas.
Cúbica de corpo centrado (CCC). Uma estrutura cristalina comum encontrada em alguns elementos metálicos. Dentro da célula unitária cúbica, os átomos estão localizados nas posições dos vértices e do centro da célula.
Cúbica de faces centradas (CFC). Uma estrutura cristalina encontrada em alguns dos metais elementares comuns. Dentro da célula unitária cúbica, os átomos estão localizados em todas as posições de vértice e no centro das faces.
Curva solidus. Sobre um diagrama de fases, o conjunto de pontos em que a solidificação está completa em um processo de resfriamento em condições de equilíbrio, ou em que a fusão tem seu início em um processo de aquecimento em condições de equilíbrio.
Curva solvus. O conjunto de pontos sobre um diagrama de fases que representa o limite da solubilidade sólida como uma função da temperatura.

D

Defeito de Frenkel. Em um sólido iônico, um par cátion-lacuna e cátion-intersticial.
Defeito de Schottky. Em um sólido iônico, um defeito que consiste em um par cátion-lacuna e ânion-lacuna.
Defeito pontual. Um defeito cristalino que está associado com um ou, no máximo, vários sítios atômicos.
Deformação anelástica. Deformação elástica (não permanente) dependente do tempo.
Deformação de cisalhamento (γ). A tangente do ângulo de cisalhamento que resulta da aplicação de uma carga de cisalhamento.
Deformação de engenharia (ϵ). A alteração no comprimento útil de um corpo de prova (na direção de uma tensão aplicada) dividida pelo seu comprimento útil original.
Deformação elástica. Uma deformação que não é permanente, isto é, uma que é totalmente recuperada quando da liberação de uma tensão aplicada.
Deformação plana. A condição, importante em análises da mecânica da fratura, onde, para um carregamento em tração, existe uma deformação zero em uma direção perpendicular tanto ao eixo de tensão como à direção da propagação da trinca; essa condição é encontrada em placas espessas, e a direção de deformação zero é perpendicular à superfície da placa.
Deformação plástica. Deformação que é permanente ou não recuperável após a liberação da carga aplicada. Ela é acompanhada por deslocamentos atômicos permanentes.
Deformação plástica a quente. Qualquer operação de conformação de um metal que seja executada acima da temperatura de recristalização do metal.
Deformação verdadeira (ϵ_V). O logaritmo natural da razão entre o comprimento útil instantâneo e o comprimento útil original de uma amostra que está sendo deformada mediante uma força uniaxial.
Deformações da rede cristalina. Pequenos deslocamentos dos átomos em relação às suas posições normais na rede cristalina, normalmente impostos por defeitos cristalinos, tais como discordâncias e átomos intersticiais e de impurezas.
Degradação. Um termo usado para representar os processos de deterioração que ocorrem com materiais poliméricos. Esses processos incluem o inchamento, a dissolução e a cisão da cadeia.
Degradação da solda. Corrosão intergranular que ocorre em alguns aços inoxidáveis soldados em regiões adjacentes à solda.
Densidade de discordâncias. O comprimento total de discordâncias por unidade de volume de um material; de outra forma, o número das discordâncias que interceptam uma unidade de área de uma seção de superfície aleatória.
Densidade do fluxo magnético (B). O campo magnético produzido em uma substância por um campo magnético externo.
Designação de revenimento. Um código com dígito alfanumérico usado para designar o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual uma liga metálica foi submetida.
Deslocamento dielétrico (D). A magnitude de carga por unidades de área de placa de capacitor.
Desvitrificação. O processo segundo o qual um vidro (sólido não-cristalino ou vítreo) se transforma em um sólido cristalino.
Diagrama de fases. Uma representação gráfica das relações entre as restrições do ambiente (como, por exemplo, temperatura e algumas vezes a pressão), a composição e as regiões de estabilidade das fases, normalmente sob condições de equilíbrio.
Diagrama de transformação isotérmica (*T-T-T*). Um gráfico da temperatura em função do logaritmo do tempo para uma liga de aço com composição definida. Usado para determinar quando as transformações começam e terminam para um tratamento térmico isotérmico (temperatura constante) de uma liga previamente austenitizada.
Diagrama de transformação por resfriamento contínuo (*TRC*). Um gráfico da temperatura versus o logaritmo do tempo para uma liga de aço com composição definida. Usado para indicar quando ocorrem transformações à medida que o material inicialmente austenitizado é resfriado continuamente a uma taxa especificada; além disso, a microestrutura e as características mecânicas finais podem ser estimadas.
Diagrama tempo-temperatura-transformação (*T-T-T*). Ver **Diagrama de transformação isotérmica.**
Diamagnetismo. Uma forma fraca de magnetismo induzido ou não-permanente, para a qual a susceptibilidade magnética é negativa.
Dielétrico. Qualquer material que seja eletricamente isolante.
Difração (raios X). Interferência construtiva de feixes de raios X que são espalhados pelos átomos de um cristal.
Difusão. Transporte de massa através do movimento dos átomos.
Difusão em estado estacionário. A condição de difusão para a qual não existe qualquer acúmulo ou exaustão líquida do componente em difusão. O fluxo difusivo é independente do tempo.
Difusão em estado não-estacionário (difusão transiente). A condição de difusão para a qual existe algum acúmulo ou uma exaustão líquida do componente em difusão. O fluxo de difusão depende e varia ao longo do tempo.
Difusão intersticial. Um mecanismo de difusão onde o movimento atômico se dá de um sítio intersticial para outro sítio intersticial.
Difusão por lacunas. O mecanismo de difusão onde a migração atômica líquida se dá de um sítio do retículo para uma lacuna adjacente.
Diodo. Um dispositivo eletrônico que retifica uma corrente elétrica, isto é, que permite o escoamento da corrente em apenas uma direção.
Dipolo (elétrico). Um par de cargas elétricas iguais, porém de sinais opostos, que se encontram separadas por uma pequena distância.
Dipolo elétrico. Ver **Dipolo (elétrico).**
Direção longitudinal. A dimensão ao longo do comprimento. Para um bastão ou uma fibra, na direção do eixo mais longo.
Direção transversal. Uma direção que cruza (geralmente perpendicularmente) a direção longitudinal ou ao longo do comprimento.
Discordância. Um defeito cristalino linear ao redor do qual existe um desalinhamento atômico. A deformação plástica corresponde ao movimento de discordâncias em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento. São possíveis discordâncias aresta, espiral e mista.
Discordância aresta. Um defeito cristalino linear associado com a distorção do retículo cristalino que é produzida na vizinhança da extremidade de um semiplano adicional de átomos no interior de um cristal. O vetor de Burgers é perpendicular à linha da discordância.
Discordância espiral. Um defeito cristalino linear associado com a distorção do retículo criada quando planos normalmente paralelos são unidos entre si para formar uma rampa helicoidal. O vetor de Burgers é paralelo à linha da discordância.
Discordância mista. Uma discordância que possui componentes tanto em aresta como espirais.
Domínio. Uma região de volume de um material ferromagnético ou ferrimagnético em que todos os momentos magnéticos atômicos ou iônicos estão alinhados na mesma direção.
Dopagem. A formação intencional de uma liga de materiais semicondutores contendo concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras.
Ductilidade. Uma medida da habilidade de um material em ser submetido a uma deformação plástica apreciável antes de sofrer uma fratura; ela pode ser expressa na forma de uma porcentagem de alongamento (%AL) ou de uma redução percentual na área (%RA) durante um ensaio de tração.

Dureza. Medida da resistência de um material à deformação pela indentação da sua superfície ou por abrasão.

E

Efeito Hall. O fenômeno onde se fez uma força atuar sobre um elétron ou um buraco em movimento através da aplicação de um campo magnético perpendicular à direção do movimento. A direção da força é perpendicular tanto à direção do campo magnético como à direção do movimento da partícula.

Elastômero. Um material polimérico que pode experimentar deformações elásticas grandes e reversíveis.

Elastômero termoplástico (*TPE*). Um material copolimérico que exibe comportamento elastomérico, mas que no entanto possui natureza termoplástica. À temperatura ambiente, os domínios de um tipo de mero se formam nas extremidades de cadeias moleculares que atuam como ligações cruzadas físicas.

Eletrólito. Solução através da qual uma corrente elétrica pode ser transportada mediante um movimento de íons.

Eletroluminescência. A emissão de luz visível por uma junção *p-n* através da qual é aplicada uma voltagem com fluxo para frente.

Elétron de valência. Elétrons na camada eletrônica ocupada mais exterior, que participam em ligações interatômicas.

Elétron livre. Elétron que foi excitado para um estado energético acima da energia de Fermi (ou para o interior da banda de condução no caso de materiais semicondutores e isolantes) e que pode participar no processo de condução elétrica.

Elétron-volt (eV). Unidade de energia conveniente para sistemas atômicos e subatômicos. Ela é equivalente à energia que é adquirida por um elétron quando ele se desloca através de um potencial elétrico de 1 volt.

Eletronegativo. Para um átomo, um que possui uma tendência para aceitar elétrons de valência. Também, um termo usado para descrever elementos não-metálicos.

Eletroneutralidade. O estado de possuir exatamente os mesmos números de cargas elétricas positivas e negativas (iônicas e eletrônicas), isto é, de ser eletricamente neutro.

Eletropositivo. Para um átomo, um que possui uma tendência para liberar elétrons de valência. Ainda, um termo usado para descrever elementos metálicos.

Enchimento. Uma substância estranha inerte que é adicionada a um polímero para melhorar ou modificar as suas propriedades.

Encruamento. O aumento na dureza e na resistência de um metal dúctil à medida que ele é submetido a uma deformação plástica abaixo da sua temperatura de recristalização.

Endurecibilidade. Uma medida da profundidade até a qual uma liga ferrosa específica pode ser endurecida pela formação de martensita mediante uma têmpera a partir de uma temperatura acima da sua temperatura crítica superior.

Endurecimento por envelhecimento. Ver **Endurecimento por precipitação**.

Endurecimento por precipitação. Endurecimento e aumento da resistência de uma liga metálica através de partículas extremamente pequenas e uniformemente dispersas que se precipitam de uma solução sólida supersaturada; algumas vezes chamado de *endurecimento por envelhecimento*.

Energia de ativação (*Q*). A energia exigida para iniciar uma reação, tal como uma difusão.

Energia de Fermi (E_f). Para um metal, a energia que corresponde ao estado eletrônico preenchido mais elevado a 0 K.

Energia de impacto (resistência ao efeito de entalhe). Medida da energia que é absorvida durante a fratura de uma amostra com dimensões e geometria padrões quando esta é submetida a um carregamento muito rápido (impacto). Os ensaios de impacto Charpy e Izod são usados para medir esse parâmetro, que é importante na avaliação do comportamento de transição de dúctil para frágil de um material.

Energia de ligação. A energia exigida para separar dois átomos quimicamente ligados um ao outro. Ela pode ser expressa em uma base por átomo ou em uma base por mol de átomos.

Energia do espaçamento entre bandas (E_e). Para materiais semicondutores e isolantes, as energias que se encontram entre as bandas de valência e de condução; para os materiais intrínsecos, não se permite que os elétrons possuam energias dentro dessa faixa.

Energia livre. Grandeza termodinâmica que é uma função tanto da energia interna como da entropia (ou aleatoriedade) de um sistema. Em condições de equilíbrio, a energia livre encontra-se em um valor mínimo.

Engenharia, deformação de. Ver **Deformação de engenharia**.

Engenharia, tensão de. Ver **Tensão de engenharia**.

Ensaio Charpy. Um dos dois ensaios (ver também **Ensaio Izod**) que pode ser usado para medir a energia de impacto ou a tenacidade ao entalhe de uma amostra entalhada padrão. Um golpe de impacto é imposto sobre a amostra por meio de um peso em um pêndulo.

Ensaio Izod. Um de dois ensaios (ver também **Ensaio Charpy**) que pode ser usado para medir a energia de impacto de uma amostra entalhada padrão. Um golpe de impacto é impingido ao corpo de prova por meio de um peso em um pêndulo.

Ensaio Jominy da extremidade temperada. Ensaio de laboratório padronizado usado para avaliar a endurecibilidade de ligas ferrosas.

Envelhecimento artificial. Para o endurecimento por precipitação, um envelhecimento acima da temperatura ambiente.

Envelhecimento natural. No caso do endurecimento por precipitação, o envelhecimento à temperatura ambiente.

Equilíbrio (fase). O estado de um sistema em que as características das fases permanecem constantes ao longo de períodos de tempo indefinidos. No equilíbrio, o valor da energia livre é mínimo.

Equilíbrio de fases. Ver **Equilíbrio (fase)**.

Erosão-corrosão. Uma forma de corrosão que surge da ação combinada de um ataque químico e um desgaste mecânico.

Escoamento. O surgimento de uma deformação plástica.

Escorregamento. Deformação plástica como resultado do movimento de discordâncias; ainda, o deslocamento por cisalhamento de dois planos de átomos adjacentes.

Esferulite. Um agregado de cristalitos poliméricos em forma de fita que radiam a partir de um núcleo central comum, cujos cristalitos estão separados por regiões amorfas.

Espaçamento entre bandas de energia. Ver **Energia do espaçamento entre bandas**.

Espuma. Polímero que foi tornado poroso (ou como uma esponja) pela incorporação de bolhas de ar.

Estabilizador. Um aditivo de polímeros que atua contra processos de deterioração.

Estado doador. Para um material semicondutor ou isolante, um nível de energia que está localizado dentro do espaçamento entre bandas de energia, porém próximo à sua parte superior, e a partir do qual os elétrons podem ser excitados para dentro da banda de condução. Ele é introduzido normalmente por um átomo de impureza.

Estado eletrônico (nível). Um dentre os estados de um conjunto de energias discretas e quantizadas que são permitidas para os elétrons. No caso atômico, cada estado é especificado através de quatro números quânticos.

Estado excitado. Estado de energia do elétron, que normalmente não se encontra ocupado, para o qual um elétron pode ser promovido (a partir de um estado de menor energia) pela absorção de algum tipo de energia (por exemplo, calor, radiação).

Estado fundamental. Um estado de energia dos elétrons que está normalmente preenchido e a partir do qual pode ocorrer uma excitação eletrônica.

Estado receptor. Para um material semicondutor ou isolante, um nível de energia que está localizado dentro do espaçamento entre bandas de energia, porém próximo à sua parte inferior, e que pode aceitar elétrons da banda de valência, deixando buracos para trás. O nível é introduzido normalmente por um átomo de impureza.

Estequiometria. Para compostos iônicos, o estado de possuir exatamente a razão de cátions para ânions que é especificada pela fórmula química.

Estereoisomerismo. Isomerismo de polímeros em que os grupos laterais dentro das unidades mero estão ligados ao longo da cadeia molecular na mesma ordem, porém segundo arranjos espaciais diferentes.

Estiramento (metais). Uma técnica de conformação utilizada para fabricar fios e tubos metálicos. A deformação é obtida pelo ato de puxar o material através de uma matriz, empregando-se uma força de tração aplicada pelo lado de saída.

Estiramento (polímeros). Uma técnica de deformação onde a resistência das fibras de polímeros é aumentada através do alongamento.

Estrutura. O arranjo dos componentes internos da matéria: estrutura eletrônica (em um nível subatômico), estrutura cristalina (em um nível atômico) e microestrutura (em um nível microscópico).

Estrutura cristalina. Para materiais cristalinos, a maneira segundo a qual os átomos ou íons estão arranjados espacialmente. Ela é definida em termos da geometria da célula unitária e das posições dos átomos dentro da célula unitária.
Estrutura do defeito. Relaciona-se aos tipos e às concentrações de lacunas e intersticiais em um composto cerâmico.
Estrutura eutética. Uma microestrutura bifásica que resulta da solidificação de um líquido que possui a composição eutética; as fases existem como lamelas que se alternam entre si.
Estrutura molecular (polímero). Em relação aos arranjos atômicos no interior dos polímeros e às interconexões entre moléculas de polímeros.
Extrusão. Técnica de conformação onde um material é forçado, por compressão, através de um orifício em uma matriz.

F

Fadiga. Falha, em níveis relativamente baixos de tensão, de estruturas sujeitas a tensões flutuantes e cíclicas.
Fadiga associada à corrosão. Um tipo de falha que resulta da ação simultânea de uma tensão cíclica e de um ataque químico.
Fadiga térmica. Um tipo de falha por fadiga onde as tensões cíclicas são introduzidas por tensões térmicas flutuantes.
Fase. Uma porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes.
Fase dispersa. Para os materiais compósitos e algumas ligas bifásicas, a fase descontínua que se encontra envolvida pela fase matriz.
Fase eutética. Uma das duas fases encontradas na estrutura eutética.
Fase matriz. A fase em um compósito ou na microestrutura de uma liga bifásica que é contínua ou que envolve completamente a outra fase (fase dispersa).
Fase primária. Uma fase que existe adicionalmente à estrutura eutética.
Fator de concentração de tensões. Pequeno defeito (interno ou de superfície) ou uma descontinuidade estrutural na qual uma tensão de tração aplicada será amplificada e a partir da qual podem se propagar trincas.
Fator de empacotamento atômico (FEA). A fração do volume de uma célula unitária que está ocupada por átomos ou íons como "esferas rígidas".
Fator de intensidade de tensão (K). Fator utilizado na mecânica da fratura para especificar a intensidade da tensão na extremidade de uma fissura.
Ferrimagnetismo. Magnetizações grandes e permanentes encontradas em alguns materiais cerâmicos. O ferrimagnetismo resulta de um acoplamento antiparalelo de *spins* e de um cancelamento incompleto de momentos magnéticos.
Ferrita (cerâmica). Materiais óxidos cerâmicos compostos tanto por cátions divalentes como trivalentes (por exemplo, Fe^{2+} e Fe^{3+}), alguns dos quais ferrimagnéticos.
Ferrita (ferro). Ferro com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado; também, ligas de ferro e aço que possuem estrutura cristalina CCC.
Ferrita proeutetóide. Ferrita primária que existe adicionalmente à perlita para aços hipoeutetóides.
Ferro dúctil. Um ferro fundido que é ligado com silício e uma pequena concentração de magnésio e/ou cério, e onde a grafita livre existe na forma nodular. Algumas vezes é chamado de ferro nodular.
Ferro fundido. Genericamente, uma liga ferrosa cujo teor de carbono é maior do que a solubilidade máxima na austenita à temperatura do eutético. A maioria dos ferros fundidos comerciais contém entre 3,0 e 4,5%p C, e entre 1 e 3%p Si.
Ferro fundido branco. Um ferro fundido com baixo teor de silício e que é muito frágil, onde o carbono se encontra em forma combinada, como cementita; uma superfície fraturada tem uma aparência esbranquiçada.
Ferro fundido cinzento. Um ferro fundido ligado com silício em que a grafita existe na forma de flocos. Uma superfície fraturada se apresenta cinzenta.
Ferro maleável. Ferro fundido branco que foi tratado termicamente para converter a cementita em grupamentos de grafita; um ferro fundido relativamente dútil.
Ferro nodular. Ver **Ferro dúctil**.
Ferroelétrico. Um material dielétrico que pode exibir polarização na ausência de um campo elétrico.
Ferromagnetismo. Magnetizações grandes e permanentes encontradas em alguns metais (por exemplo, Fe, Ni e Co), as quais resultam do alinhamento paralelo de momentos magnéticos vizinhos.
Fiação. O processo segundo o qual as fibras são formadas. Uma multiplicidade de fibras é trefilada à medida que o material fundido é forçado através de muitos orifícios pequenos.
Fibra. Qualquer polímero, metal ou cerâmica que tenha sido estirado na forma de um filamento longo e delgado.
Fluência. Uma deformação permanente dependente do tempo que ocorre sob condições de tensão; para a maioria dos materiais, ela só é importante a temperaturas elevadas.
Fluorescência. Luminescência que ocorre para tempos muito menores do que um segundo após um evento de excitação eletrônica.
Fluxo difusivo (J). A quantidade de massa em difusão que atravessa perpendicularmente uma área de seção reta unitária do material por unidade de tempo.
Fluxo para frente. A tendência da condução para uma junção retificadora *p-n* tal que o fluxo de elétrons se dá para o lado *n* da junção.
Fluxo reverso. O fluxo isolante para uma junção retificadora do tipo *p-n*; os elétrons escoam para o lado *p* da junção.
Fônon. Um único quantum de energia vibracional ou elástica.
Força de Coulomb. Uma força entre partículas carregadas tais como íons; a força é atrativa quando as partículas possuem cargas opostas.
Força do campo magnético (H). A intensidade de um campo magnético aplicado externamente.
Força motriz. O impulso que está por trás de uma reação, tal como difusão, crescimento do grão ou transformação de fases. Geralmente, acompanhada da reação, ocorre uma redução em algum tipo de energia (por exemplo, a energia livre).
Forjamento. Conformação mecânica de um metal através de seu aquecimento e martelamento.
Fosforescência. Luminescência que ocorre em tempos maiores do que da ordem de um segundo após um evento de excitação eletrônica.
Fotocondutividade. Condutividade elétrica que resulta de excitações eletrônicas induzidas por fótons em que a luz é absorvida.
Fotomicrografia. A fotografia feita através de um microscópio, a qual registra uma imagem microestrutural.
Fóton. Uma unidade quântica de energia eletromagnética.
Fragilização por hidrogênio. A perda ou a redução da ductilidade de uma liga metálica (freqüentemente o aço) como resultado da difusão de hidrogênio atômico para o interior do material.
Fratura dúctil. Uma modalidade de fratura que é acompanhada de uma extensa deformação plástica bruta.
Fratura frágil. Fratura que ocorre pela rápida propagação de uma trinca e sem uma deformação macroscópica apreciável.
Fratura intergranular. Fratura de materiais policristalinos pela propagação de uma trinca ao longo dos contornos dos grãos.
Fratura transgranular. Fratura de materiais policristalinos pela propagação de trincas através dos grãos.
Freqüência de relaxação. O inverso do tempo de reorientação mínimo para um dipolo elétrico em meio a um campo elétrico alternado.
Fundição por suspensão. Técnica de modelação usada para alguns materiais cerâmicos. Uma pasta ou suspensão de partículas sólidas em água é derramada no interior de um molde poroso. Uma camada sólida se forma sobre a parede interna à medida que a água é absorvida pelo molde, permanecendo uma casca (ou ao final uma peça sólida) que possui a forma do molde.

G

Gradiente de concentração (dC/dx). A inclinação da curva para o perfil da concentração em uma posição específica.
Grão. Um cristal individual em um metal ou em uma cerâmica policristalinos.
Grau de polimerização. O número médio de unidades mero por molécula de cadeia do polímero.

H

Hexagonal compacta (HC). Uma estrutura cristalina encontrada para alguns metais. A célula unitária HC possui geometria hexagonal e é gerada pelo empilhamento de planos compactos de átomos.
Histerese (magnética). O comportamento irreversível da densidade do fluxo magnético em função da força do campo magnético ($B \times H$)

que é encontrado para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos; um ciclo *B-H* fechado é formado com a reversão do campo.

Homopolímero. Um polímero que possui uma estrutura de cadeia onde todas as unidades mero são do mesmo tipo.

I

Imperfeição. Desvio da perfeição; aplicada normalmente a materiais cristalinos onde existe um desvio da ordem atômica/molecular e/ou continuidade.

Índice de refração (*n*). A razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um dado meio.

Índices de Miller. Um conjunto de três números inteiros (quatro números no caso das estruturas hexagonais) que designam os planos cristalográficos, conforme determinados a partir dos inversos das interseções fracionais com os eixos.

Indução magnética (*B*). Ver **Densidade do fluxo magnético**.

Inibidor. Substância química que, quando adicionada em concentrações relativamente baixas, retarda uma reação química.

Insaturado. Um termo que descreve os átomos de carbono que participam em ligações covalentes duplas ou triplas e, portanto, não se ligam ao máximo de quatro outros átomos.

Interdifusão. Difusão de átomos de um metal para dentro de outro metal.

Isolante (elétrico). Material não-metálico que possui uma banda de valência preenchida a 0 K e um espaçamento entre bandas de energia relativamente amplo. Conseqüentemente, a condutividade elétrica à temperatura ambiente é muito baixa, sendo de menos do que aproximadamente 10^{-10} $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

Isomerismo. O fenômeno onde duas ou mais moléculas de polímero ou unidades mero possuem a mesma composição, porém arranjos estruturais e propriedades diferentes.

Isomorfo. Que possui a mesma estrutura. No sentido do diagrama de fases, isomorficidade significa ter a mesma estrutura cristalina ou solubilidade sólida completa para todas as composições (ver Fig. 9.2*a*).

Isotático. Um tipo de configuração de cadeia polimérica onde todos os grupos laterais estão posicionados do mesmo lado da molécula da cadeia.

Isotérmico. A uma temperatura constante.

Isótopos. Átomos do mesmo elemento que possuem massas atômicas diferentes.

Isotrópico. Que possui valores idênticos de uma propriedade em todas as direções cristalográficas.

J

Junção retificadora. Junção semicondutora do tipo *p-n* que é condutora para um fluxo de corrente em uma direção e altamente resistiva para a direção oposta.

L

Lacuna. Um sítio de ocupação normal do retículo cristalino e do qual um átomo ou íon está faltando.

Laminação. Uma operação de conformação de metais que reduz a espessura de uma lâmina bruta; também, formas alongadas podem ser conformadas empregando-se rolos circulares com ranhuras.

Laser. Acrônimo para amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação; uma fonte de luz que é coerente.

Latão. Uma liga cobre-zinco rica em cobre.

Lei das fases de Gibbs. Para um sistema em condições de equilíbrio, uma equação (Eq. 9.16) que expressa a relação entre o número de fases presente e o número das variáveis que podem ser controladas externamente.

Lei de Bragg. Uma relação (Eq. 3.9) que estipula a condição para a difração por um conjunto de planos cristalográficos.

Lei de Ohm. A voltagem aplicada é igual ao produto entre a corrente e a resistência; de maneira equivalente, a densidade de corrente é igual ao produto entre a condutividade e a intensidade do campo elétrico.

Liga. Uma substância metálica composta por dois ou mais elementos.

Liga ferrosa. Liga metálica para a qual o ferro é o constituinte principal.

Liga hipereutetóide. Para um sistema de ligas que apresenta um eutetóide, uma liga para a qual a concentração de soluto é maior do que a composição eutetóide.

Liga hipoeutetóide. Para um sistema de ligas que apresenta um eutetóide, uma liga para a qual a concentração de soluto é menor do que a composição eutetóide.

Liga não-ferrosa. Uma liga metálica para a qual o ferro *não* é o constituinte principal.

Liga trabalhada. Uma liga metálica que é relativamente dúctil e suscetível ao trabalho a quente e ao trabalho a frio durante a fabricação.

Ligação covalente. Uma ligação interatômica primária formada pelo compartilhamento de elétrons entre átomos vizinhos.

Ligação de hidrogênio. Uma forte ligação interatômica secundária que existe entre um átomo de hidrogênio ligado (seu próton sem proteção) e os elétrons de átomos adjacentes.

Ligação de van der Waals. Uma ligação interatômica secundária entre dipolos moleculares adjacentes, que pode ser permanente ou induzida.

Ligação iônica. Ligação interatômica de Coulomb que existe entre dois íons adjacentes com carga oposta.

Ligação metálica. Uma ligação interatômica primária que envolve o compartilhamento não-direcional de elétrons de valência não-localizados ("nuvem de elétrons") que são compartilhados mutuamente por todos os átomos no sólido metálico.

Ligações primárias. Ligações interatômicas relativamente fortes e para as quais as energias de ligação são relativamente grandes. Os tipos de ligações primárias são iônica, covalente e metálica.

Ligações secundárias. Ligações interatômicas e intermoleculares relativamente fracas e para as quais as energias de ligação são relativamente pequenas. Normalmente, estão envolvidos dipolos atômicos ou moleculares. Os tipos de ligações secundárias são as ligações de van der Waals e de hidrogênio.

Limite de durabilidade. Ver **Limite de resistência à fadiga**.

Limite de escoamento (σ_i). A tensão necessária para produzir uma quantidade de deformação plástica muito pequena, porém definida; um acréscimo de deformação de 0,002 é normalmente utilizado.

Limite de proporcionalidade. O ponto sobre uma curva tensão-deformação em que cessa a proporcionalidade em linha reta entre a tensão e a deformação.

Limite de resistência à fadiga. Para fadiga, o nível máximo de amplitude de tensão abaixo do qual um material pode suportar um número essencialmente infinito de ciclos de tensão sem sofrer falhas.

Limite de resistência à tração (*LRT*). A tensão de engenharia máxima, em tração, que pode ser suportada sem a ocorrência de uma fratura. Chamada freqüentemente de *tensão máxima (tração)*.

Limite de solubilidade. A concentração máxima de soluto que pode ser adicionada sem que ocorra a formação de uma nova fase.

Linha da discordância. A linha que se estende ao longo da extremidade do semiplano de átomos adicional no caso de uma discordância aresta, e ao longo do centro da espiral no caso de uma discordância espiral.

Linha de amarração. Linha horizontal construída através de uma região bifásica de um diagrama de fases binário; as suas interseções com as fronteiras entre fases em ambas as extremidades representam as composições em condições de equilíbrio das respectivas fases na temperatura em questão.

Linha liquidus. Em um diagrama de fases binário, aquela linha ou fronteira que separa as regiões das fases líquida e líquida + sólida. Para uma liga, a temperatura liquidus é aquela temperatura em que uma fase sólida primeiro se forma sob condições de resfriamento em equilíbrio.

Lixívia seletiva. Uma forma de corrosão onde um elemento ou um constituinte de uma liga é preferencialmente dissolvido.

Louças brancas. Um produto cerâmico à base de argila que se torna branco após o cozimento a altas temperaturas; as louças brancas incluem a porcelana e as louças sanitárias.

Luminescência. A emissão de luz visível como resultado do decaimento de um elétron a partir de um estado excitado.

M

Macromolécula. Uma molécula gigantesca feita a partir de milhares de átomos.

Magnetização (*M*). O momento magnético total por unidade de volume do material. Ainda, uma medida da contribuição para o fluxo magnético que é dada por algum material dentro do campo *H*.

Magnetização de saturação, densidade do fluxo de saturação (M_s, B_s). A magnetização máxima (ou densidade do fluxo) para um material ferromagnético ou ferrimagnético.

Magnéton de Bohr (μ_B). O momento magnético mais fundamental, de magnitude $9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m^2.

Martensita. No aço, uma fase metaestável composta por ferro que está supersaturada com carbono e que é o produto de uma transformação sem difusão (atérmica) da austenita.
Martensita revenida. O produto microestrutural que resulta de um tratamento térmico por revenido de um aço martensítico. A microestrutura consiste em partículas de cementita extremamente pequenas e uniformemente dispersas que estão envolvidas dentro de uma matriz contínua de ferrita α. A tenacidade e a ductilidade são melhoradas de maneira significativa pelo revenido.
Material magnético duro. Um material ferrimagnético ou ferromagnético que possui valores elevados do campo coercitivo e da remanência, normalmente utilizado em aplicações que envolvem ímãs permanentes.
Material magnético mole. Um material ferromagnético ou ferrimagnético que possui um pequeno ciclo de histerese $B \times H$, o qual pode ser magnetizado e desmagnetizado com relativa facilidade.
Mecânica da fratura. Uma técnica de análise de fraturas utilizada para determinar o nível de tensão sob o qual trincas preexistentes com dimensões conhecidas irão se propagar, levando a uma fratura.
Mecânica quântica. Ramo da física que lida com sistemas atômicos e subatômicos; ela permite somente valores discretos de energia, os quais se encontram separados uns dos outros. Ao contrário, na mecânica clássica, são permitidos valores de energia contínuos.
Mero. O grupo de átomos que constitui uma unidade que se repete em uma cadeia polimérica.
Mero trifuncional. Designa unidades mero que possuem três posições de ligação ativas.
Metaestável. Estado fora de equilíbrio que pode persistir por um tempo muito longo.
Metal. As ligas e os elementos eletropositivos baseados nesses elementos. A estrutura da banda eletrônica dos metais é caracterizada por uma banda eletrônica parcialmente preenchida.
Metalurgia do pó (P/M). A fabricação de peças metálicas que possuem formas complexas e precisas pela compactação de pós metálicos, seguida por um tratamento térmico de aumento de densidade.
Microconstituinte. Um elemento da microestrutura que possui uma estrutura identificável e característica. Ele pode consistir em mais de uma fase, como ocorre com a perlita.
Microestrutura. As características estruturais de uma liga (por exemplo, as estruturas do grão e da fase) que estão sujeitas a observação sob um microscópio.
Microscopia. A investigação de elementos microestruturais com o uso de algum tipo de microscópio.
Microscópio de ponta de prova. Microscópio que não produz uma imagem usando radiação luminosa. Em vez disso, uma sonda muito pequena e afilada varre cobrindo a superfície da amostra; são monitoradas as deflexões planares fora da superfície em resposta a interações eletrônicas ou de outra natureza com a sonda, a partir das quais é produzido um mapa topográfico da superfície da amostra (em uma escala nanométrica).
Microscópio eletrônico de transmissão (MET). Um microscópio que produz uma imagem pelo uso de feixes de elétrons que são transmitidos (passam através) da amostra. É possível o exame das características internas sob maiores ampliações.
Microscópio eletrônico de varredura (MEV). Microscópio que produz uma imagem pelo uso de um feixe de elétrons que varre a superfície de uma amostra; uma imagem é produzida por feixes de elétrons refletidos. É possível um exame a grandes ampliações das características da superfície e/ou microestruturais.
Mobilidade (elétron, μ_e, e buraco, μ_h). A constante de proporcionalidade entre a velocidade de arraste do transportador e o campo elétrico aplicado; também, uma medida da facilidade com que se desenvolve o movimento do transportador de cargas.
Modelação hidroplástica. A moldagem ou conformação de cerâmicas à base de argila que foram tornadas plásticas e maleáveis pela adição de água.
Modelo atômico de Bohr. Um modelo atômico antigo em que os elétrons são considerados girando ao redor do núcleo em orbitais discretos.
Modelo da cadeia dobrada. Para os polímeros cristalinos, um modelo que descreve a estrutura de cristalitos em plaquetas. O alinhamento molecular é obtido através de dobras da cadeia que ocorrem nas faces do cristalito.
Modelo mecânico-ondulatório. Modelo atômico em que os elétrons são tratados como sendo ondas.
Módulo de elasticidade (E). A razão entre a tensão e a deformação quando a deformação é totalmente elástica; também, uma medida da rigidez de um material.
Módulo de relaxação [$E_a(t)$]. Para polímeros viscoelásticos, o módulo de elasticidade dependente do tempo. Ele é determinado a partir de medições de relaxação de tensões, como a razão entre a tensão (tomada em um dado momento após a aplicação da carga; normalmente 10 s) e a deformação.
Módulo de Young. Ver **Módulo de elasticidade.**
Módulo específico (rigidez específica). A razão entre o módulo de elasticidade e a gravidade específica para um material.
Mol. A quantidade de uma substância que corresponde a $6{,}023 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas.
Molaridade (M). A concentração em uma solução líquida em termos do número de moles de um soluto que se encontra dissolvido em 10^6 mm^3 (10^3 cm^3) da solução.
Moldagem (plásticos). Conformação de um material plástico onde este é forçado, sob pressão e a uma temperatura elevada, para dentro da cavidade de um molde.
Molécula. Um grupo de átomos ligados entre si através de ligações interatômicas primárias.
Molécula polar. Uma molécula em que existe um momento dipolo elétrico permanente em virtude da distribuição assimétrica de regiões carregadas positivamente e negativamente.
Monocristal. Um sólido cristalino para o qual o padrão atômico periódico e repetido se estende ao longo da sua totalidade, sem interrupções.
Monômero. Uma molécula que consiste em um único mero.
MOSFET. Transistor de efeito de campo metal-óxido-silício, um elemento de circuitos integrados.

N

Não-cristalino. O estado sólido em que não existe uma ordenação atômica de longo alcance. Algumas vezes, os termos *amorfo* e *vítreo* são usados como sinônimos.
Normalização. Para ligas ferrosas, a austenitização acima da temperatura crítica superior, seguida pelo resfriamento ao ar. O objetivo desse tratamento térmico é o de aumentar a tenacidade através do refinamento do tamanho do grão.
Nucleação. O estágio inicial em uma transformação de fases. Ela é evidenciada pela formação de pequenas partículas (núcleos) da nova fase, as quais são capazes de crescer.
Número atômico (Z). Para um elemento químico, o número de prótons dentro do núcleo atômico.
Número de coordenação. O número de vizinhos mais próximos atômicos ou iônicos.
Números quânticos. Um conjunto de quatro números, cujos valores são usados para identificar possíveis estados eletrônicos. Três dos números quânticos são inteiros, que também especificam o tamanho, a forma e a orientação espacial de uma densidade de probabilidade de um elétron; o quarto número designa a orientação do *spin*.

O

Opaco. Impermeável à transmissão da luz como resultado da absorção, reflexão e/ou dispersão/espalhamento da luz incidente.
Oxidação. A remoção de um ou mais elétrons de um átomo, íon ou molécula.

P

Painel em sanduíche. Tipo de compósito estrutural que consiste em duas faces externas rígidas e resistentes que estão separadas por um material central de peso leve.
Paramagnetismo. Uma forma relativamente fraca de magnetismo que resulta do alinhamento independente de dipolos atômicos (magnéticos) com um campo magnético que é aplicado.
Parâmetros da rede cristalina. A combinação de comprimentos de aresta da célula unitária e de ângulos interaxiais que define a geometria da célula unitária.
Passividade. A perda de reatividade química, sob condições ambientais específicas, por alguns metais e ligas ativos.
Perfil de concentração. A curva que resulta quando a concentração de um componente químico é plotada em função da sua posição em um material.
Perlita. Uma microestrutura bifásica encontrada em alguns aços e ferros fundidos; ela resulta da transformação da austenita com compo-

sição eutetóide e consiste em camadas alternadas (ou lamelas) de ferrita α e cementita.

Perlita fina. Perlita para a qual as camadas alternadas de ferrita e cementita são relativamente finas.

Perlita grosseira. Perlita para a qual as camadas alternadas de ferrita e cementita são relativamente espessas.

Permeabilidade (magnética, μ). A constante de proporcionalidade entre os campos B e H. O valor da permeabilidade do vácuo (μ_0) é de $1{,}257 \times 10^{-6}$ H/m.

Permeabilidade magnética relativa (μ_r). A razão entre a permeabilidade magnética em um dado meio e a permeabilidade no vácuo.

Permissividade (ϵ). A constante de proporcionalidade entre o deslocamento dielétrico, D, e o campo elétrico, $\mathscr{E}$. O valor da permissividade, ϵ_0, do vácuo é de $8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m.

Peso atômico (A). A média ponderada das massas atômicas dos isótopos que ocorrem naturalmente em um átomo. Pode ser expresso em termos de unidades de massa atômica (em uma base atômica) ou da massa por mol de átomos.

Peso molecular. A soma dos pesos atômicos de todos os átomos em uma molécula.

Piezoelétrico. Um material dielétrico em que a polarização é induzida pela aplicação de forças externas.

Pite. Uma forma de corrosão muito localizada onde se formam pequenos pites ou buracos, geralmente em uma direção vertical.

Plasticizante. Um aditivo polimérico de baixo peso molecular que aumenta a flexibilidade e a trabalhabilidade e reduz a rigidez e a fragilidade.

Plástico. Um material sólido cujo ingrediente principal é um polímero orgânico de alto peso molecular; ele pode conter também aditivos, tais como enchimentos, agentes plasticizantes, retardantes de chama e afins.

Polarização (corrosão). O deslocamento de um potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio como resultado de um fluxo de corrente.

Polarização (eletrônica). Para um átomo, o deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo, o qual é induzido por um campo elétrico.

Polarização (iônica). Polarização como resultado do deslocamento de ânions e cátions em direções opostas.

Polarização (orientação). Polarização que resulta do alinhamento (por rotação) de momentos dipolo elétrico permanentes com um campo elétrico aplicado.

Polarização (P). O momento dipolo elétrico total por unidade de volume do material dielétrico. Também, uma medida da contribuição para o deslocamento dielétrico total que é dada por um material dielétrico.

Polarização por ativação. A condição segundo a qual a taxa de uma reação eletroquímica é controlada pela etapa mais lenta em uma seqüência de etapas que ocorre em série.

Polarização por concentração. A condição em que a taxa de uma reação eletroquímica está limitada pela taxa de difusão na solução.

Policristalino. Refere-se aos materiais cristalinos que são compostos por mais de um cristal ou grão.

Polietileno com peso molecular ultra-alto (*UHMWPE*). Um polímero polietileno que possui peso molecular extremamente alto (de aproximadamente 4×10^6 g/mol). As características distintas desse material incluem altas resistências ao impacto e à abrasão, e um baixo coeficiente de atrito.

Polimerização por adição (ou reação em cadeia). O processo segundo o qual unidades monoméricas bifuncionais são fixadas, uma de cada vez, na forma de uma cadeia, para formar uma macromolécula de polímero linear.

Polimerização por condensação (ou reação em estágios). A formação de macromoléculas de polímeros através de uma reação intermolecular que envolve pelo menos duas espécies de monômeros, geralmente com a produção de um subproduto de baixo peso molecular, como a água.

Polímero. Composto sólido, não-metálico (normalmente orgânico), de alto peso molecular, cuja estrutura é composta por pequenas unidades de repetição (ou mero).

Polímero com ligações cruzadas. Um polímero em que cadeias moleculares lineares adjacentes estão unidas em várias posições através de ligações covalentes.

Polímero cristal líquido (*LCP*). Um grupo de materiais poliméricos que possui moléculas prolongadas e em forma de bastão, as quais, estruturalmente, não se enquadram nas classificações tradicionais para materiais líquidos, amorfos, cristalinos ou semicristalinos. Eles são usados em mostradores digitais e em uma variedade de aplicações nas indústrias eletrônicas e de equipamentos médicos.

Polímero de alto peso molecular. Material polimérico sólido que possui um peso molecular maior do que aproximadamente 10.000 g/mol.

Polímero em rede. Um polímero composto por unidades mero trifuncionais, as quais formam moléculas tridimensionais.

Polímero linear. Um polímero em que cada molécula consiste em unidades mero bifuncionais que estão unidas extremidade a extremidade em uma única cadeia.

Polímero ramificado. Um polímero com estrutura molecular de cadeias secundárias que se estendem a partir das cadeias primárias principais.

Polimorfismo. A habilidade de um material sólido em existir em mais do que uma forma ou estrutura cristalina.

Ponto de amolecimento (vidro). A temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem que ocorra uma deformação permanente; isso corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 4×10^6 Pa-s (4×10^7 P).

Ponto de deformação (vidro). A temperatura máxima na qual o vidro fratura sem sofrer deformação plástica; isso corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 3×10^{13} Pa-s (3×10^{14} P).

Ponto de fusão (vidro). A temperatura na qual a viscosidade de um material vítreo é de 10 Pa-s (100 P).

Ponto de operação (vidro). A temperatura na qual um vidro é facilmente deformado, correspondente a uma viscosidade de 10^3 Pa-s (10^4 P).

Ponto de recozimento (vidros). Aquela temperatura na qual as tensões residuais em um vidro são eliminadas dentro de um intervalo de tempo de aproximadamente 15 min; isso corresponde a uma viscosidade do vidro de aproximadamente 10^{12} Pa-s (10^{13} P).

Ponto invariante. Ponto em um diagrama de fases binário onde três fases estão em equilíbrio.

Porcentagem atômica (%a). Especificação de concentração com base no número de moles (ou átomos) de um elemento específico em relação ao número total de moles (ou átomos) em todos os elementos de uma liga.

Porcentagem em peso (%p). Especificação de concentração com base no peso (ou massa) de um elemento específico em relação à totalidade do peso (ou massa) da liga.

Posição octaédrica. O espaço vazio entre átomos ou íons, como esferas rígidas e compactas, para os quais existem seis vizinhos mais próximos. Um octaedro (pirâmide dupla) é circunscrito por linhas que são construídas a partir dos centros de esferas adjacentes.

Posição tetraédrica. O espaço vazio entre átomos ou íons, como esferas rígidas e compactas, para os quais existem quatro vizinhos mais próximos.

Prepreg. Reforço por fibra contínua que é pré-impregnado com uma resina polimérica que é então parcialmente curada.

Primeira lei de Fick. O fluxo difusivo é proporcional ao gradiente de concentração. A relação é empregada para casos de difusão em regime estacionário.

Princípio da ação combinada. A suposição, freqüentemente válida, de que novas propriedades, melhores propriedades, melhores combinações de propriedades e/ou um maior nível de propriedades pode ser moldado por uma combinação judiciosa de dois ou mais materiais distintos.

Princípio da exclusão de Pauli. O postulado de que para um átomo individual um máximo de dois elétrons, os quais devem necessariamente possuir *spins* opostos, pode ocupar o mesmo estado.

Produtos estruturais à base de argila. Produtos cerâmicos feitos principalmente a partir de argila e usados em aplicações onde a integridade estrutural é importante (por exemplo, tijolos, azulejos, tubulações).

Propriedade. Uma característica de um material expressa em termos da resposta medida para um estímulo específico que é imposto.

Proteção catódica. Um meio para a prevenção de corrosão em que os elétrons são supridos à estrutura a ser protegida a partir de uma fonte externa, tal como um outro metal mais reativo ou uma fonte de energia DC.

Q

Química molecular (polímero). Em relação somente à composição, não à estrutura de um mero.

R

Razão de Pilling-Bedworth (Razão P-B). A razão do volume de óxido metálico para o volume do metal; usado para estimar se a incrustação que é formada irá ou não proteger um metal contra uma oxidação adicional.

Reação eutética. Reação onde, mediante resfriamento, uma fase líquida se transforma isotermicamente e reversivelmente em duas fases sólidas intimamente misturadas.

Reação eutetóide. Reação onde, mediante resfriamento, uma fase sólida se transforma isotermicamente e reversivelmente em duas novas fases sólidas que estão intimamente misturadas.

Reação peritética. Uma reação em que, mediante resfriamento, uma fase sólida e uma fase líquida se transformam isotermicamente e reversivelmente em uma fase sólida que possui uma composição diferente.

Recozimento. Um termo genérico usado para indicar um tratamento térmico em que a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades de um material são alteradas. "Recozimento" se refere com freqüência a um tratamento térmico em que um metal previamente submetido a uma deformação plástica a frio é amolecido pela sua recristalização.

Recozimento intermediário. Recozimento de produtos previamente deformados a frio (comumente ligas de aço em forma de chapas ou fios) abaixo da temperatura crítica inferior (eutetóide).

Recozimento pleno. Para ligas ferrosas, austenitização, seguida pelo resfriamento lento até a temperatura ambiente.

Recozimento subcrítico. Para aços, um tratamento térmico conduzido a uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide em que a microestrutura de cementita globulizada é produzida.

Recristalização. A formação de um novo conjunto de grãos livres de deformação no interior de um material previamente deformado a frio; normalmente, é necessário um tratamento térmico de recozimento.

Recuperação. O alívio de uma parte da energia de deformação interna de um metal previamente deformado a frio, geralmente através de tratamento térmico.

Recuperação elástica. Deformação não-permanente que é recuperada ou novamente ganha quando da liberação de uma tensão mecânica.

Rede cristalina (retículo). O arranjo geométrico regular de pontos no espaço de um cristal.

Redução. A adição de um ou mais elétrons a um átomo, íon ou molécula.

Reflexão. Deflexão de um feixe de luz na interface entre dois meios.

Reforço com fibra. Aumento da resistência ou reforço de um material relativamente fraco pela inserção de uma fase fibrosa resistente no interior do fraco material que compõe a matriz.

Reforço por dispersão. Um meio para aumentar a resistência de materiais onde partículas muito pequenas (geralmente menores do que 0,1 μm) de uma fase dura, porém inerte, são dispersas uniformemente no interior de uma fase matriz que suporta a carga.

Refração. Deflexão de um feixe de luz com a passagem de um meio para outro; a velocidade da luz é diferente nos dois meios.

Refratário. Metal ou cerâmica que pode ser exposto a temperaturas extremamente elevadas sem se deteriorar rapidamente ou sem sofrer fusão.

Regra da alavanca. Expressão matemática, como a Eq. 9.1b ou a Eq. 9.2b, através da qual podem ser calculadas as quantidades relativas das fases em uma liga bifásica em equilíbrio.

Regra de Matthiessen. A resistividade elétrica total de um metal é igual à soma das contribuições que dependem da temperatura, das impurezas e da deformação a frio.

Regra de misturas. As propriedades de uma liga multifásica ou de um material compósito são uma média ponderada (geralmente em uma base volumétrica) das propriedades dos constituintes individuais.

Remanência (indução remanescente, B_r). Para um material ferromagnético ou ferrimagnético, a magnitude da densidade do fluxo residual que permanece quando um campo magnético é removido.

Resiliência. A capacidade de um material em absorver energia quando ele é deformado elasticamente.

Resistência (ruptura) do dielétrico. A magnitude de um campo elétrico necessária para provocar a passagem de uma corrente significativa através de um material dielétrico.

Resistência à fadiga. O nível máximo de tensão que um material pode suportar, sem sofrer falhas, para algum número específico de ciclos.

Resistência à flexão (σ_{rf}). Tensão no momento da fratura em um ensaio de dobramento (ou flexão).

Resistência específica. A razão entre o limite de resistência à tração e a gravidade específica para um material.

Resistividade (ρ). O inverso da condutividade elétrica, e uma medida da resistência de um material à passagem de corrente elétrica.

Retardador de chama. Aditivo polimérico que aumenta a resistência ao fogo.

Ruptura. Falha que é acompanhada por uma deformação plástica significativa; freqüentemente associada com uma falha por fluência.

S

Saturado. Termo que descreve um átomo de carbono que participa somente em ligações covalentes simples com quatro outros átomos.

Segunda lei de Fick. A taxa de variação da concentração ao longo do tempo é proporcional à segunda derivada da concentração. Essa relação é empregada em casos de difusão em regime não-estacionário.

Semicondutor. Um material não-metálico que possui uma banda de valência preenchida a 0 K e um espaçamento entre bandas de energia relativamente estreito. A condutividade elétrica à temperatura ambiente varia entre aproximadamente 10^{-6} e 10^{4} $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

Semicondutor do tipo *n*. Um semicondutor para o qual os elétrons são os transportadores de carga predominantes responsáveis pela condução elétrica. Normalmente, são átomos de impurezas doadores de elétrons que dão origem ao excesso de elétrons.

Semicondutor do tipo *p*. Semicondutor para o qual buracos são os transportadores de carga predominantes responsáveis pela condução elétrica. Normalmente, são átomos de impurezas receptores de elétrons que dão origem ao excesso de buracos.

Semicondutor extrínseco. Material semicondutor para o qual o comportamento elétrico é determinado por impurezas.

Semicondutor intrínseco. Material semicondutor para o qual o comportamento elétrico é característico do material puro; isto é, a condutividade elétrica depende somente da temperatura e da energia do espaçamento entre bandas.

Semipilha padrão. Uma pilha eletroquímica que consiste em um metal puro imerso em uma solução aquosa 1*M* dos seus íons, e que está acoplada eletricamente a um eletrodo padrão de hidrogênio.

Série de potenciais de eletrodo (fem). Uma classificação ordenada dos elementos metálicos de acordo com os seus potenciais padrões da pilha eletroquímica.

Série galvânica. Classificação ordenada de metais e ligas de acordo com as suas reatividades eletroquímicas relativas em meio a água do mar.

Sindiotático. Um tipo de configuração de cadeia polimérica em que os grupos laterais alternam regularmente posições em lados opostos da cadeia.

Sinterização. Coalescência de partículas de um agregado pulverizado por difusão, que é realizada por cozimento a uma temperatura elevada.

Sistema. São possíveis dois significados: (1) um corpo específico de material que está sendo considerado, e (2) uma série de possíveis ligas que consistem nos mesmos componentes.

Sistema cristalino. Um esquema segundo o qual as estruturas cristalinas são classificadas de acordo com a geometria da célula unitária. Essa geometria é especificada em termos das relações entre comprimentos de arestas e ângulos interaxiais. Existem sete sistemas cristalinos diferentes.

Sistema de escorregamento. A combinação de um plano cristalográfico e, dentro daquele plano, uma direção cristalográfica ao longo da qual ocorre o escorregamento (isto é, movimento de discordâncias).

Sobreaquecimento. Aquecimento até acima de uma temperatura de transição de fases sem a ocorrência da transformação.

Solda branca. Uma técnica para união de metais que utiliza uma liga metálica de enchimento que possui uma temperatura de fusão menor do que aproximadamente 425°C (800°F). Ligas chumbo-estanho são soldas comuns.

Solda-brasagem. Uma técnica de junção de metais que emprega uma liga metálica de enchimento fundida com temperatura de fusão maior do que aproximadamente 425°C (800°F).

Soldagem. Uma técnica para união de metais em que a verdadeira fusão das peças a serem unidas ocorre na vizinhança da ligação. Um metal de enchimento pode ser usado para facilitar o processo.

Solução sólida. Uma fase cristalina homogênea que contém dois ou mais componentes

químicos. São possíveis soluções sólidas tanto substitucionais como intersticiais.

Solução sólida intermediária. Fase ou solução sólida que possui uma faixa de composições que não se estende até qualquer um dos componentes puros do sistema.

Solução sólida intersticial. Uma solução sólida onde átomos de soluto relativamente pequenos ocupam posições intersticiais entre os átomos de solvente ou átomos hospedeiros.

Solução sólida substitucional. Solução sólida em que os átomos de soluto repõem ou substituem os átomos hospedeiros.

Solução sólida terminal. Solução sólida que existe ao longo de uma faixa de composições que se estende em direção a uma das extremidades de composição de um diagrama de fases binário.

Soluto. Um componente ou elemento de uma solução que está presente em uma menor concentração. Ele está dissolvido no solvente.

Solvente. O componente de uma solução que está presente na maior quantidade. Ele é o componente que dissolve o soluto.

Supercondutividade. Fenômeno observado em alguns materiais: o desaparecimento da resistividade elétrica a temperaturas próximas a 0 K.

Superenvelhecimento. Durante o endurecimento por precipitação, o envelhecimento além do ponto no qual a resistência e a dureza estão nos seus pontos máximos.

Super-resfriamento. Resfriamento até abaixo de uma temperatura de transição de fases sem a ocorrência da transformação.

Susceptibilidade magnética (χ_m). A constante de proporcionalidade entre a magnetização, M, e a força do campo magnético, H.

T

Tabela periódica. O arranjo dos elementos químicos em ordem crescente do número atômico, de acordo com a variação periódica na estrutura eletrônica. Os elementos não-metálicos estão posicionados na extremidade direita da tabela.

Tamanho do grão. O diâmetro médio do grão conforme determinado a partir de uma seção reta aleatória.

Taxa de penetração da corrosão (TPC). Perda de espessura de um material por unidade de tempo como resultado de um processo corrosivo; geralmente expressa em termos de mils (milésimos de polegada) por ano ou milímetros por ano.

Taxa de transformação. O inverso do tempo necessário para que uma reação prossiga até a metade da sua execução total.

Têmpera (vidro). Ver **Têmpera térmica**.

Têmpera térmica. Aumento da resistência de uma peça de vidro pela introdução de tensões compressivas residuais dentro da superfície exterior usando um tratamento térmico apropriado.

Temperatura crítica inferior. Para uma liga de aço, a temperatura abaixo da qual, sob condições de equilíbrio, toda a austenita se transformou nas fases ferrita e cementita.

Temperatura crítica superior. Para uma liga de aço, a temperatura mínima acima da qual, sob condições de equilíbrio, apenas a austenita está presente.

Temperatura Curie (T_c). Aquela temperatura acima da qual um material ferromagnético ou ferrimagnético se torna paramagnético.

Temperatura de recristalização. Para uma liga específica, a temperatura mínima em que irá ocorrer uma recristalização completa dentro de aproximadamente uma hora.

Temperatura de transição vítrea (T_v). Aquela temperatura em que, mediante um resfriamento, uma cerâmica ou um polímero não-cristalino se transforma de um líquido superesfriado em um vidro rígido.

Tenacidade. Uma medida da quantidade de energia que é absorvida por um material à medida que este fratura. A tenacidade é indicada pela área total sob a curva tensão deformação em tração para o material.

Tenacidade à fratura (K_c). Valor crítico do fator de intensidade de tensão para o qual ocorre uma extensão da trinca.

Tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}). O valor crítico do fator de intensidade de tensão (isto é, em que ocorre a propagação da trinca) para a condição de deformação plana.

Tensão admissível (σ_t). Uma tensão usada para propósitos de projeto; para metais dúcteis, ela é o limite de escoamento dividido por um fator de segurança.

Tensão de cisalhamento (τ). A carga de cisalhamento instantânea que é aplicada dividida pela área de seção reta original através da qual ela é aplicada.

Tensão de cisalhamento resolvida. Uma tensão de tração ou de compressão aplicada que é resolvida em uma componente de cisalhamento ao longo de um plano e uma direção específicos dentro daquele plano.

Tensão de cisalhamento resolvida crítica (τ_{crss}). Aquela tensão de cisalhamento, resolvida dentro de um plano e direção de escorregamento, necessária para iniciar um escorregamento.

Tensão de engenharia (σ). A carga instantânea aplicada sobre uma amostra dividida pela sua área de seção reta antes de qualquer deformação.

Tensão de projeto (σ_p). Produto do nível de tensão calculado (com base na carga máxima estimada) e um fator de projeto (que possui um valor maior do que a unidade). Usada para proteger contra uma falha não antecipada.

Tensão máxima (tração). Ver **Limite de resistência à tração**.

Tensão residual. Uma tensão que persiste em um material que está livre de forças externas ou gradientes de temperatura.

Tensão térmica. Tensão residual introduzida dentro de um corpo que resulta de uma alteração na temperatura.

Tensão verdadeira (σ_v). A carga aplicada instantânea dividida pela área de seção reta instantânea de uma amostra.

Termofixo (polímero). Um material polimérico que, uma vez curado (ou endurecido) através de uma reação química, não irá amolecer ou fundir se for aquecido posteriormente.

Termoplástico (polímero). Material polimérico que amolece quando aquecido e endurece quando resfriado. Enquanto ele se encontra no estado amolecido, os artigos podem ser conformados mediante moldagem ou extrusão.

Trabalho a frio. A deformação plástica de um metal a uma temperatura abaixo daquela na qual ela se recristaliza.

Trans. No caso dos polímeros, um prefixo que representa um tipo de estrutura molecular. Para alguns átomos de carbono insaturados em uma cadeia dentro de uma unidade mero, um átomo ou grupo lateral pode estar situado em um dos lados da cadeia ou em uma posição diretamente oposta a essa, segundo uma rotação de 180°. Em uma estrutura trans, dois desses grupos laterais dentro da mesma unidade mero estão localizados em lados opostos da cadeia (por exemplo, *trans*-isopreno).

Transformação atérmica. Uma reação que não é ativada termicamente, que ocorre geralmente sem difusão, como é o caso da transformação martensítica. Normalmente, a transformação ocorre com grande velocidade (isto é, independentemente do tempo), e a extensão da reação depende da temperatura.

Transformação congruente. Uma transformação de uma fase em outra com a mesma composição.

Transformação de fase. Uma alteração no número e/ou na natureza das fases que constituem a microestrutura de uma liga.

Transformação termicamente ativada. Uma reação que depende de flutuações térmicas atômicas; os átomos que possuem energias maiores do que uma dada energia de ativação irão reagir ou se transformar espontaneamente. A taxa desse tipo de transformação depende da temperatura de acordo com a Eq. 10.3.

Transição dúctil-frágil. A transição de um comportamento dúctil para um comportamento frágil em função de uma diminuição da temperatura exibida por ligas CCC; a faixa de temperaturas ao longo da qual ocorre a transição é determinada através de ensaios de impacto Charpy e Izod.

Transistor de junção. Dispositivo semicondutor composto por junções *n-p-n* ou *p-n-p* apropriadamente direcionadas, usado para amplificar um sinal elétrico.

Translúcido. Que possui a propriedade de transmitir a luz somente de forma difusa; os objetos vistos através de um meio translúcido não são claramente distinguíveis.

Transparente. Que possui a propriedade de transmitir a luz com absorção, reflexão e dispersão relativamente pequenas, de modo tal que os objetos vistos através de um meio transparente podem ser distinguidos de imediato.

Tratamento térmico por precipitação. Tratamento térmico usado para precipitar uma nova fase a partir de uma solução sólida supersaturada. Para o endurecimento por precipitação, ele é conhecido por *envelhecimento artificial*.

Tratamento térmico por solubilização. O processo usado para formar uma solução sólida pela dissolução de partículas de precipitado. Com freqüência, a solução sólida está supersaturada e é metaestável sob condições ambientes, como resultado do resfriamento rápido desde uma temperatura elevada.

U

Uísquer. Monocristal muito fino, de alta perfeição, que possui uma razão comprimento/diâmetro extremamente grande. Os uísqueres são usados como a fase de reforço em alguns compósitos.

Unidade de massa atômica (uma). Uma medida da massa atômica; um doze avos da massa de um átomo de C^{12}.

V

Vetor de Burgers (b). Um vetor que representa a magnitude e a direção da distorção de um retículo associada a uma discordância.

Vibração atômica. A vibração de um átomo ao redor da sua posição normal em uma substância.

Vida em fadiga (N_f). O número total de ciclos de tensão que irá causar uma falha por fadiga em alguma amplitude de tensão específica.

Vidro-cerâmico. Material cerâmico cristalino com grãos finos que foi moldado como um vidro e subseqüentemente desvitrificado (ou cristalizado).

Viscoelasticidade. Um tipo de deformação que exibe as características mecânicas de escoamento viscoso e deformação elástica.

Viscosidade (η). A razão entre a magnitude de uma tensão de cisalhamento aplicada e o gradiente de velocidades que ela produz; isto é, uma medida da resistência de um material não-cristalino a uma deformação permanente.

Vitrificação. Durante o cozimento de uma peça cerâmica, a formação de uma fase líquida que, mediante resfriamento, se torna uma matriz de ligação vítrea.

Vulcanização. Uma reação química não-reversível que envolve o enxofre ou um outro agente adequado, onde são formadas ligações cruzadas entre as cadeias moleculares nas borrachas. O módulo de elasticidade e a resistência da borracha são aumentados.

Respostas a Problemas Selecionados

Capítulo 2

2.3 **(a)** $1{,}66 \times 10^{-24}$ g/uma;
(b) $2{,}73 \times 10^{26}$ átomos/lb-mol

2.13

$$r_0 = \left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}$$

$$E_0 = -\frac{A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{n/(1-n)}}$$

2.14 **(c)** $r_0 = 0{,}279$ nm; $E_0 = -4{,}57$ eV
2.19 63,2% para TiO_2; 1,0% para InSb

Capítulo 3

3.3 $V_C = 6{,}62 \times 10^{-29}$ m³
3.9 $R = 0{,}136$ nm
3.12 **(a)** $V_C = 1{,}40 \times 10^{-28}$ m³;
(b) $a = 0{,}323$ nm, $c = 0{,}515$ nm
3.15 Metal B: cúbico de faces centradas
3.17 **(a)** $n = 8{,}0$; **(b)** $\rho = 4{,}96$ g/cm³
3.20 $V_C = 8{,}63 \times 10^{-2}$ nm³
3.27 **(a)** Direção 1: $[0\bar{1}2]$; **(b)** Plano 1: (020)
3.29 Direção A: $[0\bar{1}\,\bar{1}]$; Direção C: $[11\bar{2}]$
3.30 Direção B: $[\bar{2}3\bar{2}]$; Direção D: $[13\bar{6}]$
3.31 **(b)** $[\bar{1}\,\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ e $[1\bar{1}0]$
3.33 Plano B: $(\bar{1}\,\bar{1}2)$ ou $(11\bar{2})$
3.34 Plano A: $(32\bar{2})$
3.35 Plano B: $(2\bar{2}1)$
3.37 **(a)** $(1\bar{1}00)$
3.40 **(a)** (100) e $(0\bar{1}0)$
3.41 **(c)** [010]
3.42 [100]: DL = 0,71
3.43 [111]: DL = 1,0
3.44 (100): DP = 0,79
3.45 (100): DP = 0,83
3.51 $2\theta = 81{,}38°$
3.52 $d_{110} = 0{,}2862$ nm
3.54 **(a)** $d_{321} = 0{,}1523$ nm; **(b)** $R = 0{,}2468$ nm
3.56 $d_{110} = 0{,}2015$ nm; $a = 0{,}285$ nm

Capítulo 4

4.1 $N_v/N = 2{,}41 \times 10^{-5}$
4.3 $Q_v = 1{,}10$ eV/átomo
4.5 Para CFC, $r = 0{,}41\,R$
4.8 $C_{Pb} = 10{,}0\%$p; $C_{Sn} = 90{,}0\%$p
4.10 $C'_{Sn} = 72{,}5\%$a; $C'_{Pb} = 27{,}5\%$a
4.12 $C'_{Fe} = 94{,}2\%$a; $C'_{Si} = 5{,}8\%$a
4.14 $6{,}02 \times 10^{28}$ átomos/m³
4.18 $N_{Au} = 3{,}36 \times 10^{21}$ átomos/cm³
4.22 $C_{Nb} = 35{,}2\%$p
4.25 **(a)** CFC: $\mathbf{b} = a/2[110]$;
(b) Al: $|\mathbf{b}| = 0{,}2862$ nm
4.30 $d \approx 0{,}07$ mm
4.32 **(a)** $N = 8$
4.P1 $C_{Li} = 1{,}537\%$p

Capítulo 5

5.6 $M = 2{,}6 \times 10^{-3}$ kg/h
5.8 $D = 3{,}9 \times 10^{-11}$ m²/s
5.11 $t = 19{,}7$ h
5.15 $t = 40$ h
5.18 $T = 1152$ K (879°C)
5.21 **(a)** $Q_d = 252{,}4$ kJ/mol, $D_0 = 2{,}2 \times 10^{-5}$ m²/s
(b) $D = 5{,}3 \times 10^{-15}$ m²/s
5.24 $T = 1044$ K (771°C)
5.29 $x = 1{,}6$ mm
5.P1 Não é possível

Capítulo 6

6.4 $l_0 = 250$ mm (10 pol.)
6.7 **(a)** $F = 89.400$ N (20.000 lb_f)
(b) $l_i = 115{,}28$ mm (4,511 pol.)
6.9 $\Delta l = 0{,}10$ mm (0,004 pol.)
6.12

$$\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} = -\frac{2A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{3/(1-n)}} + \frac{(nB)(n+1)}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{(n+2)/(1-n)}}$$

6.14 **(a)** $\Delta l = 0{,}50$ mm (0,02 pol.);
(b) $\Delta d = -1{,}62 \times 10^{-2}$ mm ($-6{,}2 \times 10^{-4}$ pol.); diminuir
6.15 $F = 16.250$ N (3770 lb_f)
6.16 $\nu = 0{,}280$
6.18 $E = 170{,}5$ GPa ($24{,}7 \times 10^6$ psi)
6.21 **(a)** $\Delta l = 0{,}10$ mm (4×10^{-3} pol.);
(b) $\Delta d = -3{,}6 \times 10^{-3}$ mm ($-1{,}4 \times 10^{-4}$ pol.)
6.24 Aço

6.27 (a) Tanto elástico como plástico; (b) $\Delta l = 4{,}0$ mm (0,16 pol.)
6.29 (b) $E = 62$ GPa (9×10^6 psi) (c) $\sigma_i = 285$ MPa (41.500 psi) (d) $LRT = 370$ MPa (53.500 psi) (e) %AL = 16% (f) $U_r = 0{,}66 \times 10^6$ J/m^2 (95,7 pol.-lb$_m$/pol.^{3})
6.32 Fig. 6.12: $U_r = 3{,}32 \times 10^5$ J/m^3 (47,6 pol.-lb$_f$/pol.^{3})
6.34 $\sigma_i = 381$ MPa (55.500 psi)
6.39 $\epsilon_R = 0{,}237$
6.41 $\sigma_R = 440$ MPa (63.700 psi)
6.43 Tenacidade = $3{,}65 \times 10^9$ J/m^3 ($5{,}29 \times 10^5$ pol.-lb$_m$/pol.^{3})
6.45 $n = 0{,}134$
6.47 (a) ϵ (elástico) $\approx 0{,}0027$; ϵ (plástico) $\approx 0{,}0023$ (b) $l_i = 461{,}1$ mm (18,05 pol.)
6.49 (a) 125 HB (70 HRB)
6.54 Fig. 6.12: $\sigma_i = 125$ MPa (18.000 psi)
6.P2 (a) $\Delta x = 2{,}5$ mm; (b) $\sigma = 10$ MPa

Capítulo 7

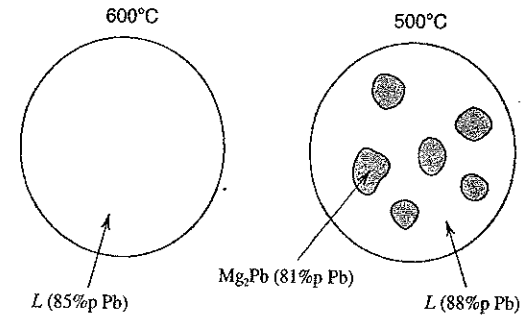
7.10 $\cos\lambda \cos\phi = 0{,}408$
7.12 (b) $\tau_{tcrc} = 0{,}80$ MPa (114 psi)
7.13 $\tau_{tcrc} = 0{,}45$ MPa (65,1 psi)
7.20 $d = 1{,}48 \times 10^{-2}$ mm
7.21 $d = 6{,}9 \times 10^{-3}$ mm
7.25 $r_d = 8{,}25$ mm
7.27 $r_0 = 10{,}6$ mm (0,424 pol.)
7.29 $\tau_{tcrc} = 20{,}2$ MPa (2920 psi)
7.35 (b) $t \approx 150$ min
7.36 (b) $d = 0{,}085$ mm
7.P1 É possível
7.P6 Trabalho a frio até entre 21 e 23%TF [até $d_0' \approx 12{,}8$ mm (0,50 pol.)], recozimento, e então deformação a frio para produzir um diâmetro final de 11,3 mm (0,445 pol.).

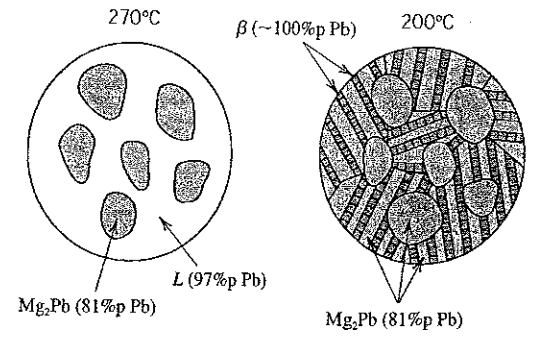
Capítulo 8

8.3 $\sigma_m = 2404$ MPa (354.000 psi)
8.6 $\sigma_c = 16{,}2$ MPa
8.8 (a) $\sigma_x = 171$ MPa (25.000 psi), $\sigma_y = 247$ MPa (35.800 psi) (d) $\sigma_x = 41{,}7$ MPa (6050 psi), $\sigma_y = 126$ MPa (18.300 psi)
8.10 (a) $\sigma_m = 170$ MPa (24.650 psi)
8.11 (a) $\sigma_m = 120$ MPa (17.400 psi)
8.13 Alumínio 2024-T3: $B \geq 40{,}6$ mm (1,6 pol.); aço 4340 (revenido a 260°C): $B \geq 2{,}3$ mm (0,10 pol.)
8.15 Não irá ocorrer fratura
8.17 $a = 24$ mm (0,95 pol.)
8.19 Não está sujeito a detecção, uma vez que $a < 4{,}0$ mm
8.22 (b) −105°C; (c) −95°C
8.25 (a) $\sigma_{máx} = 275$ MPa (40.000 psi), $\sigma_{mín} = -175$ MPa (−25.500 psi); (b) $R = -0{,}64$; (c) $\sigma_i = 450$ MPa (65.500 psi)
8.27 $N_f = 1 \times 10^5$ ciclos
8.29 (b) $T = 250$ MPa; (c) $N_f \approx 2{,}2 \times 10^6$ ciclos
8.30 (a) $\tau = 130$ MPa; (c) $\tau = 195$ MPa
8.32 (a) $t = 120$ min; (c) $t = 220$ h
8.42 $\Delta\epsilon/\Delta t = 7{,}0 \times 10^{-3}$ min^{-1}
8.43 $\Delta l = 7{,}1$ mm (0,29 pol.)
8.45 $t_r = 36.000$ h
8.47 427°C: $n = 5{,}3$
8.48 (a) $Q_f = 186.200$ J/mol
8.50 $\dot{\epsilon}_r = 0{,}118$ (h)$^{-1}$
8.P1 $K_{Ic} = 67{,}9$ MPa$\sqrt{\text{m}}$ (62,3 ksi$\sqrt{\text{pol.}}$)
8.P3 $W \geq 4{,}4$ mm
8.P7 $\sigma_{máx} = 178$ MPa
8.P9 $a_c = 0{,}25$ pol.
8.P14 $T = 991$ K (718°C)
8.P16 Para 5 anos: $\sigma = 260$ MPa (37.500 psi)

Capítulo 9

9.5 (a) $\epsilon + \eta$; $C_\epsilon = 87\%$p Zn-13%p Cu, $C_\eta = 97\%$p Zn-3%p Cu; (c) Líquido; $C_L = 55\%$p Ag-45%p Cu; (e) $\beta + \gamma$; $C_\beta = 49\%$p Zn-51%p Cu, $C_\gamma = 57\%$p Zn-43%p Cu; (g) α; $C_\alpha = 63{,}8\%$p Ni-36,2%p Cu
9.7 (a) $W_\epsilon = 0{,}70$, $W_\eta = 0{,}30$; (c) $W_L = 1{,}0$; (e) $W_\beta = 0{,}50$, $W_\gamma = 0{,}50$; (g) $W_\alpha = 1{,}0$
9.9 (a) $V_\epsilon = 0{,}70$, $V_\eta = 0{,}30$
9.11 (a) $T = 300$°C (570°F)
9.12 (a) $m_s = 5022$ g; (b) $C_L = 64\%$p açúcar; (c) $m_s = 2355$ g
9.13 (a) A pressão deve ser elevada até aproximadamente 570 atm
9.18 É possível
9.21 (a) $T = 550$°C (1020°F); (b) $C_\alpha = 22\%$p Pb-78%p Mg; (c) $T = 465$°C (870°F); (d) $C_L = 66\%$p Pb-34%p Mg
9.24 (a) $T \approx 230$°C (445°F); (b) $C_\alpha = 15\%$p Sn; $C_L = 42\%$p Sn
9.25 $C_\alpha = 90\%$p A-10%p B; $C_\beta = 20{,}2\%$p A-79,8%p B
9.27 Não é possível
9.31 É possível
9.34 $C_0 = 82{,}4\%$p Sn-17,6%p Pb
9.37





9.41 Eutéticos: (1) 12%p Nd, 632°C, $L \rightarrow Al + Al_{11}Nd_3$; (2) 97%p Nd, 635°C, $L \rightarrow AlNd_3 + Nd$; Ponto de fusão congruente: 73%p Nd, 1460°C, $L \rightarrow Al_2Nd$
Peritéticos: (1) 59%p Nd, 1235°C, $L + Al_2Nd \rightarrow Al_{11}Nd_3$; (2) 84%p Nd, 940°C, $L + Al_2Nd \rightarrow AlNd$; (3) 91%p Nd, 795°C, $L + AlNd \rightarrow AlNd_2$; (4) 94%p Nd, 675°C, $L + AlNd_2 \rightarrow AlNd_3$
Não existem eutetóides presentes.
9.44 Para o ponto B, $F = 2$
9.51 $C_0' = 0{,}42\%p\ C$
9.54 (a) ferrita α; (b) 2,26 kg de ferrita, 0,24 kg de Fe_3C; (c) 0,38 kg de ferrita proeutetóide, 2,12 kg de perlita
9.56 $C_0 = 0{,}55\%p\ C$
9.58 $C_0 = 0{,}61\%p\ C$
9.61 Possível
9.64 Duas respostas são possíveis: $C_0 = 1{,}11\%p\ C$ e $0{,}72\%p\ C$
9.67 HB (liga) = 128
9.70 (a) T = (eutetóide) = 650°C (1200°F); (b) ferrita; (c) $W_{\alpha'} = 0{,}68$, $W_p = 0{,}32$

Capítulo 10

10.2 $t = 305$ s
10.4 $r = 4{,}42 \times 10^{-3}\ min^{-1}$
10.6 $y = 0{,}51$
10.7 (c) $t \approx 250$ dias
10.10 (b) 265 HB (27 HRC)
10.14 (a) 50% perlita grosseira e 50% martensita; (d) 100% martensita; (e) 40% bainita e 60% martensita; (g) 100% perlita fina
10.16 (a) martensita; (c) bainita; (e) ferrita, perlita média, bainita e martensita; (g) ferrita proeutetóide, perlita e martensita
10.19 (a) martensita
10.24 (a) martensita; (c) martensita, ferrita proeutetóide e bainita
10.34 (b) 180 HB (87 HRB); (g) 265 HB (27 HRC)
10.36 (c) LRT = 915 MPa (132.500 psi)
10.37 (a) Resfrie rapidamente até aproximadamente 675°C (1245°F), mantenha a essa temperatura por pelo menos 200 s, então resfrie até a temperatura ambiente
10.P1 Não é possível
10.P5 Revenido a uma temperatura entre 400 e 450°C (750 e 840°F) por 1 h

Capítulo 11

11.3 (a) 890–920°C (1635–1690°F)
11.4 (b) 790–815°C (1450–1500°F)
11.P5 Diâmetro máximo = 75 mm (3 pol.)
11.P7 Diâmetro máximo = 70 mm (2,75 pol.)
11.P9 Por aproximadamente 10 h a 149°C, ou entre aproximadamente 35 e 400 h a 121°C

Capítulo 12

12.13 $V_{Gr} = 11{,}1\%vol$

Capítulo 13

13.5 (a) Cloreto de césio; (c) cloreto de sódio
13.7 FCA = 0,73
13.9 (a) CFC; (b) tetraédrico; (c) metade
13.11 (a) octaédrico; (b) todos
13.15 (a) $a = 0{,}421$ nm; $a = 0{,}424$ nm
13.17 (a) ρ (calculado) = 4,11 g/cm³; (b) ρ (medido) = 4,10 g/cm³
13.19 (a) $\rho = 4{,}20$ g/cm³
13.21 Cloreto de césio
13.23 FCA = 0,84
13.25 FCA = 0,68
13.29 (a) $C = 45{,}9\%p\ Al_2O_3$–$54{,}1\%p\ SiO_2$
13.33 (a) lacuna de O^{-2}; uma lacuna de O^{2-} para cada dois Li^+ adicionados
13.36 (a) 8,1% de lacunas de Mg^{2+}
13.38 $\rho_e = 0{,}39$ nm
13.41 $R = 4$ mm
13.42 $F_f = 10.100$ N (2165 lb_f)
13.45 (a) $E_0 = 342$ GPa; (b) $E = 280$ GPa
13.47 (b) $P = 0{,}186$

Capítulo 14

14.7 (b) $Q_{vis} = 362$ kJ/mol
14.24 (a) $T = 2000$°C (3630°F)
14.26 (a) $W_L = 0{,}86$; (c) $W_L = 0{,}66$
14.27 (a) 1890°C (3435°F); entre ~77 e 100%p Al_2O_3

Capítulo 15

15.4 $n_n = 23.700$
15.6 (a) $\overline{M} = 33.040$ g/mol; (c) $n_n = 785$
15.9 (a) $C_{Cl} = 20{,}3\%p$
15.11 $L = 1254$ nm; $r = 15{,}4$ nm
15.16 8530 de unidades mero tanto do estireno como do butadieno
15.18 Propileno
15.21 f(isopreno) = 0,88; f(isobutileno) = 0,12
15.25 $\rho = 0{,}998$ g/cm³
15.27 (a) $\rho_a = 2{,}000$ g/cm³, $\rho_c = 2{,}301$ g/cm³; (b) % cristalinidade = 87,9%

Capítulo 16

16.6 LRT = 44 MPa
16.22 $E_a(10) = 4{,}25$ MPa (616 psi)
16.31 (a) m(ácido adípico) = 117,7 kg
(b) m(poliéster) = 153,2 kg
16.38 Fração de sítios vulcanizados = 0,180
16.40 Fração de sítios mero com ligações cruzadas = 0,47

Capítulo 17

17.4 $k_{máx} = 33{,}3$ W/m-K; $k_{mín} = 29{,}7$ W/m-K
17.9 $\tau_c = 34{,}5$ MPa
17.12 Possível
17.14 $E_f = 70{,}4$ GPa ($10{,}2 \times 10^6$ psi); $E_m = 2{,}79$ GPa ($4{,}04 \times 10^5$ psi)
17.17 (a) $F_f/F_m = 23{,}4$;
(b) $F_f = 42.598$ N (9573 lb_f), $F_m = 1902$ N (427 lb_f)
(c) $\sigma_f = 444$ MPa (63.820 psi), $\sigma_m = 8{,}5$ MPa (1220 psi);
(d) $\epsilon = 3{,}4 \times 10^{-3}$
17.19 $\sigma_{cl}^* = 633$ MPa (91.700 psi)
17.21 $\sigma_{cl}^* = 1340$ MPa (194.400 psi)
17.28 $E_{cl} = 69{,}1$ GPa ($10{,}0 \times 10^6$ psi)
17.P1 Carbono (PAN com módulo padrão) e aramida
17.P2 Não é possível

Capítulo 18

18.5 (a) $\Delta V = +0{,}031$ V;
(b) $Fe^{2+} + Cd \rightarrow Fe + Cd^{2+}$
18.7 $[Pb^{2+}] = 2{,}5 \times 10^{-2}\ M$
18.13 $t = 10$ anos
18.16 TPC = 5,24 mpa
18.20 (a) $r = 8{,}0 \times 10^{-14}$ mol/cm^2-s;
(b) $V_C = -0{,}019$ V
18.34 Sn: razão P-B = 1,33; protetora
18.36 (a) Cinética parabólica; (b) $W = 1{,}51$ mg/cm^2

Capítulo 19

19.2 $d = 1{,}88$ mm
19.5 (a) $R = 4{,}7 \times 10^{-3}\ \Omega$; (b) $I = 10{,}6$ A; (c) $J = 1{,}5 \times 10^6$ A/m^2; $\mathscr{E} = 2{,}5 \times 10^{-2}$ V/m
19.12 $\sigma = 0{,}096\ (\Omega\text{-m})^{-1}$
19.13 (a) $n = 1{,}25 \times 10^{29}$ m^{-3};
(b) 1,48 elétrons livres/átomo
19.16 (a) $\rho_0 = 1{,}55 \times 10^{-8}\ \Omega$-m, $a = 6{,}7 \times 10^{-11}\ \Omega$-m/°C;
(b) $A = 1{,}12 \times 10^{-6}\ \Omega$-m;
(c) $\rho = 4{,}15 \times 10^{-8}\ \Omega$-m
19.18 $\sigma = 7{,}3 \times 10^6\ (\Omega\text{-m})^{-1}$
19.21 (b) para Si, $2{,}7 \times 10^{-13}$; para Ge, $5{,}6 \times 10^{-10}$
19.30 (a) $n = 8{,}9 \times 10^{21}$ m^{-3}; (b) extrínseco do tipo p
19.33 $\mu_e = 0{,}50$ m^2/V-s; $\mu_h = 0{,}02$ m^2/V-s
19.38 $E_e = 1{,}46$ eV
19.39 (b) $\sigma = 3{,}8 \times 10^{-5}\ (\Omega\text{-m})^{-1}$
19.40 (a) $\sigma = 61{,}4\ (\Omega\text{-m})^{-1}$; (b) $n = p = 1{,}16 \times 10^{21}$ m^{-3}
19.45 $B_z = 0{,}58$ tesla
19.52 $l = 1{,}6$ mm
19.56 $p_i = 2{,}26 \times 10^{-30}$ C-m
19.58 (a) $V = 17{,}3$ V; (b) $V = 86{,}5$ V; (c) $P = 1{,}75 \times 10^{-7}$ C/m^2
19.60 Fração de ϵ_r devido a $P_i = 0{,}67$
19.P2 $\rho = 4{,}1 \times 10^8\ \Omega$-m
19.P3 Possível; 30%p < C_{Ni} < 32,5%p

Capítulo 20

20.2 $T_f = 49$°C (120°F)
20.4 (a) $c_v = 139$ J/kg-K; $c_v = 925$ J/kg-K
20.9 $\Delta l = -9{,}2$ mm (−0,36 pol.)
20.14 $T_f = 129{,}5$°C
20.16 (b) $dQ/dt = 9{,}3 \times 10^8$ J/h
20.24 k(superior) = 26,4 W/m-K
20.28 (a) $\sigma = 155$ MPa (22.500 psi); compressão
20.29 $T_f = 39$°C (102°F)
20.30 $\Delta d = 0{,}0251$ mm
20.P1 $T_f = 42{,}2$°C (108°F)
20.P4 Vidro-cerâmico: $\Delta T_f = 335$°C

Capítulo 21

21.1 (a) $H = 10.000$ A-voltas/m;
(b) $B_0 = 1{,}26 \times 10^{-2}$ tesla;
(c) $B = 1{,}257 \times 10^{-2}$ tesla;
(d) $M = 1{,}81$ A/m
21.6 (a) $\mu = 1{,}26 \times 10^{-6}$ H/m;
(b) $\chi_m = 6 \times 10^{-3}$
21.8 (a) $M_s = 1{,}45 \times 10^6$ A/m
21.16 4,6 magnétons de Bohr/íon Mn^{2+}
21.24 $M_s = 1{,}69 \times 10^6$ A/m
21.27 (b) $\mu_i = 3{,}0 \times 10^{-3}$ H/m, $\mu_{ri} = 2400$;
(c) μ(máx) $\approx 9 \times 10^{-3}$ H/m
21.29 (b) (i) $\mu \approx 1{,}1 \times 10^{-2}$ H/m; (iii) $\chi_m \approx 8750$
21.32 (a) 2,5 K: $1{,}33 \times 10^4$ A/m; (b) 5,96 K

Capítulo 22

22.9 $v = 2{,}09 \times 10^8$ m/s
22.10 Sílica: 0,53; vidro de cal de soda: 0,33
22.11 Sílica fundida: $\epsilon_r = 2{,}13$; polietileno: $\epsilon_r = 2{,}28$
22.19 $I_T'/I_0' = 0{,}81$
22.21 $l = 67{,}3$ mm
22.30 $\Delta E = 1{,}78$ eV

Capítulo 23

23.P2 Rigidez: $P = \sqrt{G}/\rho$
23.P3 Rigidez: $P = \sqrt{E}/\rho$; resistência: $P = \sigma_y^{2/3}/\rho$
23.P6 (a) $F = 21{,}5$ N (4,8 lb$_f$);
(b) $F = 53{,}6$ N (12,0 lb$_f$)

Índice

Os números de páginas em itálico se referem ao Glossário

A

Abrasivos, 562
Absorção da luz
  em metais, 483
  em não-metais, 485-490
Absortividade, 482-484
Acetábulo, 508
Acetato de polivinila, estrutura do mero, 557
Acetileno, 309
Ácido, 310-312
  acético, 310-312
Aços. *Ver também* Aços liga; Aços inoxidáveis, 190
  ARBL (aço com alta resistência e baixa liga), 562
  classificação, 212, 247
  coeficiente de Poisson, 82
  com alta resistência e baixa liga (ARBL), 247, *563*
  com alto teor de carbono, 249
  com baixo teor de carbono, 247
  com médio teor de carbono, 248
  comuns ao carbono, 212, 246-247, *563*
  condutividade elétrica, 421
  custos, 553
  energia de impacto, 145
  esquema de designação AISI/SAE, 249
  eutetóide, mudanças/desenvolvimento da microestrutura, 191
  galvanizado, 262
  inoxidáveis. *Ver também* Ligas ferrosas; 25, 251-256, *563*
    austeníticos, 250
    composições, propriedades, e aplicações para selecionados, 252
    condutividade elétrica, 421
    degradação da solda, 401
    endurecíveis por precipitação, 251
    ferríticos, 251-256
    martensíticos, 251
    para próteses da bacia, 511
    passividade, 394-396
    propriedades térmicas, 452
    resistência à fluência, 160
  liga. *Ver também* Aços, 212, 246, *563*
  limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
  módulos de elasticidade e cisalhamento, 82
  para molas, 506, 523
  propriedades
    como fios (reforço de fibras), 370
    magnéticas, 472
    térmicas, 452
  revisão dos tipos, 247
  tenacidade à fratura em deformação plana, 140, 545
  tratamentos térmicos, 227
Aços-ferramenta, 25, 250-251
ARBL (aço com alta resistência e baixa liga), 247-251
Acrílicos. *Ver* Polimetil metacrilato
Acrilonitrila. *Ver* Poliacrilonitrila (PAN)
  butadieno-estireno (ABS), 343
  estrutura do mero, 320
Adesivo, 349, *563*
  transdérmico, 527
Aditivos, polímeros, 343
Agentes de fixação, 512
Água
  como ambiente de corrosão, 404
  como meio de têmpera, 232
  diagrama de fases, 196
  do mar, como ambiente de corrosão, 404
  energia de ligação e temperatura de fusão, 14
  ligação hidrogênio na, 17
Álcool, 311
  metílico, 311
  polivinílico, estrutura do mero, 558
Aldeídos, 311
Alnico, 472
Alongamento, percentual, 87-89
  materiais selecionados, 541-544
  metais selecionados, 90
  polímeros selecionados, 329
Alotropia, 25, *563*
Alumina. *Ver* Óxido de alumínio, 296
Alumínio
  coeficiente de Poisson, 82-86
  condutividade elétrica, 420, 422
  energia de ligação e temperatura de fusão, 14
  limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 8-9
  módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82-84
  propriedades térmicas, 451-452
  raio atômico e estrutura cristalina, 219
  sistemas de escorregamento, 111
  temperatura crítica supercondutora, 476
  temperatura de recristalização, 123
  usado em latas de bebidas, 527
Aluminossilicatos, 297
Amônia, energia de ligação e temperatura de fusão, 14
Amplitude de tensão, 147, 507
Analisador de dureza de Rockwell, 74
Análise/avaliação do ciclo de vida, 530-534
Análise de tensão de trincas, 136-137
Anelasticidade, 83
Ângulo de difração, 378-380
Ânions, 266, *563*
Anisotropia, 352
  do módulo de elasticidade, 36, 85, 101
Anisotrópico, *563*
Anodos, 381, *563*
  de sacrifício, 405, *563*
  efeito da área, corrosão galvânica, 399
Antiferromagnetismo, 46-50, *563*
  dependência em relação à temperatura, 468
Antimoneto de índio, características elétricas, 422-423
Aquermanita, 273
Ar, como meio de têmpera, 230
Arames metálicos, 370
Aramida
  compósitos com matriz polimérica reforçados com fibras, 372
  custo, como fibra, 556
  estrutura do mero, 372, 561
  propriedades como fibra, 37
  temperaturas de fusão e de transição vítrea, 561
Argila(s)
  caolinita, 262, 274, 297
  refratárias, 300
Argônio, energia de ligação e temperatura de fusão, 14
Armazenamento magnético, 473
Arseneto de gálio
  características elétricas, 422
  custo, 556
  padrão de difração, 198
  para diodos emissores de luz, 494-496
  para lasers, 491
Articulação da bacia, anatomia, 508
Ataque
  químico, 58, *573*
  uniforme, 394-395
Aumento da resistência de metais
  aumento da resistência por solução sólida, 117
  encruamento. *Ver* Encruamento
  mecanismo, 116
  redução do tamanho de grão, 116
Aumento de resistência por solução sólida, 117, 176, *563*
Aumento de tenacidade, 374
Austenita, 189, *563*
  retida, 211
  transformações, 205-214, 220
Austenitização, 228, *563*
Autodifusão, 64, *563*
Auto-intersticiais, 469-471, *563*

B

Bainita, 22, 212, *563*
  superior, 207
  inferior, 207
  comportamento mecânico, 215-218
Banda(s)
  de condução, 418-419, *563*
  de endurecibilidade, 23
  de energia, estruturas para metais, isolantes, e semicondutores, 417-420
  de valência, 419, *563*
Baquelite. *Ver* Fenol-formaldeído (baquelite)
Barras
  de enchimento, Ônibus Espacial, 516
  de erro, 97-69
Base (transistor), 432
Batentes de soldas, 522
  empacotamento de circuitos integrados, 523
Berília, 300
Bifuncional, mero, *563*
Biocompatibilidade, 51
Biomateriais, 4
Blindagem cerâmica, 304
Bloco isolador de deformações, 516
Boro
  compósitos reforçados com fibras, 373
  propriedades como uma fibra, 370
  semicondutores de silício dopados com boro, 424, 427-428
Borracha(s), 317, 319, 320
  à base de silicone, 349
  acrilonitrila-butadieno, 348
  de cloropreno
    características e aplicações, 348
    temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
  estireno
    butadieno (SBR), 319, 320
    características e aplicações, 348
    resistência à degradação, 409
  natural (poli-isopreno), 318, 348
    comportamento tensão, deformação, 347-349
    propriedades térmicas, 452
    resistência à degradação, 409
    temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
  neoprene, 409
  neopreno, 348
  nitrílica (NBR), 319, 320
    características e aplicações, 347-349
    resistência à degradação, 409
  nomes comerciais, características e aplicações, 348
    características e aplicações, 348
    resistência à degradação, 409
  sintética, 319, 320, 348, 409
    natural. *Ver* Borracha natural (poli-isopreno)
Bronze, 257, *563*
Buckminsterfullereno (fulereno Buckminster), 275-277
Buracos, 419, 423, *563*
  dependência da concentração em relação à temperatura, 424-426
  mobilidade, semicondutores selecionados, 422-424
Butadieno, 409
  estrutura do mero, 320
Butano, 309

C

Cabos, 375
Cal, 303
Calandragem, 376
Calcinação, 303, *563*
Calor específico, 448, *563*
  valores para materiais selecionados, 452, 550-551
Campo elétrico, 416, 420, *563*

Capacidade calorífica, 450, *563*
contribuição vibracional, 450
dependência em relação à temperatura, 450
vibracional, 450
Capacidade de amortecimento, aço × ferro fundido, 254
Capacitância, 436, *563*
Capacitores, 436
Carbeto
cementado, 361
de boro
dureza, 286
em blindagem cerâmica, 303-305
de silício
como abrasivo, 300
como cerâmica avançada, 304
como refratário, 300
dureza, 286
módulo de elasticidade, 284
propriedades, 374
propriedades como uísqueres e fibras, 370
proteção contra oxidação, Ônibus Espacial, 516
resistência à flexão, 284
de tungstênio
como abrasivo, 301
dureza, 286
Carbonetação, 68, *563*
Carbono
polimorfismo, 25, 275-276
grafita versus, 370-373
Carregamento
longitudinal, compósitos, 365, 367
transversal, compósitos, 367, 368
Cátions, 266, *563*
Catodos, 388, *563*
Células unitárias. *Ver também* Estruturas cristalinas, 21, *563*
sistemas cristalinos, 26, 27
Cementita, 189, *563*
decomposição, 251
no ferro branco, 252, 255
proeutetóide, 193-194, 563
Cementita globulizada, 208, *563*
dureza e tenacidade, 217
Cerâmica(s). *Ver também* Vidro, 265, *563*
abrasivas, 291, 301
avançadas, 291, 303
cálculo da densidade, 271
classificação das técnicas de fabricação, 293
como isolantes, 435, 437, 441
como supercondutores, 476
cor, 488
corrosão, 407
custos, 554-557
defeitos, 277
deformação plástica, 283
diagramas de fases, 279
esquema de aplicação, classificação, 292
estruturas cristalinas, 266
resumo, 270
fratura frágil, 281
impurezas em, 278
índices de refração, 486
magnéticas, 466-468
porosidade, 284
propriedades
mecânicas de, 281-283
térmicas, 452, 454, 456
silicatos, 271
tradicionais × novas, 266
translucidez e opacidade, 489
valores
da condutividade elétrica para selecionadas, 435
da condutividade térmica, 452, 548-549
da densidade, 537-539
da resistência à flexão, 284
da resistência à tração, 545
da resistividade elétrica, 551-553
da tenacidade à fratura, 140, 546
do calor específico, 55, 452
do coeficiente de expansão térmica, 452, 546-548
do coeficiente de Poisson, 541
do módulo de elasticidade, 284, 538
Cerâmica-vítrea, resistência à flexão, 284
módulo de elasticidade, 284
Cerâmico, diagramas de fases, 187
definição, 4
Cercor (vitrocerâmico), 296
Cermetos, 361, *563*
Chips, semicondutores, 433, 517
Choque térmico, 295, 453, *563*
materiais frágeis, 456
máxima variação de temperatura sem, 459
Chumbo, 262
raio atômico e estrutura cristalina, 22
temperatura crítica supercondutora, 476
temperatura de recristalização, 124
Chuva ácida, como ambiente corrosivo, 403
Ciclo
de tensões alteradas, 147
de tensões invertidas, 50-51, 52-53
de tensões repetidas, 146-157
Cimento, 292, 303, *563*
Portland, distribuição da resistência à fratura, 281
Cinética, *203*, *563*
cristalização de polímeros, 333
oxidação, 406-408
transformações de fases, 203
Circuitos integrados, 433, *563*
cerâmicas avançadas em, 304
fabricação, 517
micrografia eletrônica de varredura, 410, 434
seleção de materiais, 517
cis, 318, *563*
Cisão, 408, *563*
Clínquer, 303
Clivagem, 132
Cloreto
de hidrogênio, 16, 189
de polivinila
características mecânicas, 329
código de reciclagem e produtos, 533
densidade, 538
estrutura do mero, 311, 558
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 335, 562
de sódio
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
estrutura, 267-268
ligação iônica, 138-141
Cloro, energia de ligação e temperatura de fusão, 14
Cloropreno, estrutura do mero, 319-320
Cobalto
como material ferromagnético, 463-464
raio atômico e estrutura cristalina, 22
temperatura Curie, 468
Cobre
coeficiente de Poisson, 82
condutividade elétrica, 421
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 8-9
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
OFHC — Oxygen-Free High-Conductivity, 422
padrão de difração, 438
propriedades térmicas, 451-454
raio atômico e estrutura cristalina, 22
recristalização, 124, 204
sistemas de escorregamento, 11-12
Códigos e produtos de reciclagem, 533
Coeficiente
de absorção, 486-488
de difusão, 66, *564*
dependência em relação à temperatura, 70
relação com a mobilidade iônica, 435
valores para vários sistemas metálicos, 68
de expansão térmica, 156
de Hall, 429
de Poisson, 85, *564*
metais selecionados, 83
valores para vários materiais, 541
linear de expansão térmica, 451, 456, 564
valores para materiais selecionados, 451, 519, 546-547
volumétrico de expansão, 452
Coercibilidade (força coercitiva), 470
Coercividade (campo coercitivo, H_c), *564*
Colagem
automatizada com fita, 522
da matriz, 518
Coletor, 432-434
Colocação das fitas, em processamento prepreg, 376
Compact disc (CD), 527
Componente, 164, 187, *564*
Comportamento tensão-deformação
aço comum ao carbono, 12
borracha natural, vulcanizada e não vulcanizada, 347
cerâmicas, 283
compósitos, fibrosos (longitudinal), 365
deformação elástica, 82
deformação plástica, 86
não-linear, 82
polímeros, 326, 330
verdadeiro, 91
Composição, *564*
equações de conversão, 49, 59
especificação de, 485
eutética, 182
Compósitos
carbono-carbono, 374-375, 516, *564*
com matriz
cerâmica, 374, *564*
de polímero, 371, *564*
de polímero reforçados com fibras de carbono, 372
metálica, 373, *564*
com partículas grandes, 36, *564*
comportamento elástico
longitudinal, 365
transversal, 365-366
comportamento tensão, deformação, 36-40
custos, 557
de carbono reforçados com carbono, 514, 516
definição, 4, 359
esquema de classificação, 359
estruturais, 380, *564*
expressões para a regra das misturas, 360-363, 366-368, 379-380
híbrido, 375, *564*
laminar, 38, 360, 368, 369, *564*
matriz cerâmica, 374
metálica, matriz, 373
partículas grandes, 360-363
polímero reforçado
com fibras aramidas, 372
com fibras de carbono, 372
com fibras de vidro, 371
processos de produção, 376
propriedades, reforçados com fibras de vidro, carbono, aramidas, 372
reforçados com fibras, 363, *564*
bórsicas, 374
carregamento longitudinal, 36-40, 367
carregamento transversal, 367, 368
contínuas e alinhadas, 364-366
de vidro, 371
descontínuas e alinhadas, 368
descontínuas e orientadas aleatoriamente, 369
efeito da orientação/concentração da fibra, 364-369
efeito do comprimento da fibra, 363
eficiência de reforço, 369
fase da fibra, 369, 371
fase matriz, 370
processamento, 376-378
reforçados com partículas, 36, 360-363, *564*
reforçados por dispersão, 362-363, *564*
resistência
longitudinal, 368
transversal, 368
Compostos intermetálicos, 184, 185, 238, 409, 519, *564*
Comprimento
crítico da fibra, 363, 264
útil, 7-9
Computadores, semicondutores em, 433
Concentração. *Ver também* Composição, 48, *564*
de tensão, 133, 142, 155, *564*
polímeros, 339
Concreto, 362, *564*
armado, 362, *564*
asfáltico, 361
condutividade elétrica, 435
de cimento Portland, 362
pós-tracionamento, 362
protendido, 362, *564*
tenacidade à fratura em deformação plana, 140
Condução
elétrica, 416
em isolantes e semicondutores, 419
eletrônica, 417-418
em metais, 419
iônica, 417, 435
térmica, 450, 454
Condutividade
elétrica, 416, 420, *564*
cerâmicas e polímeros selecionados, 435
influência da deformação plástica, 421
influência da temperatura, 421
influência de impurezas, 421
materiais de barras de terminais de circuitos integrados, 519
metais selecionados, 421
semicondutores selecionados, 422-424
variação em relação à temperatura, 427
extrínseca, variação de temperatura, 424-426
intrínseca, 423
térmica, 453, *564*

dos materiais de barras de terminais, 519
influência de impurezas, 454
materiais selecionados, 452, 548-549
Configurações, 318
atática, 318, *563*
cabeça a cabeça, 317
cabeça a cauda, 317-319
eletrônicas, 10, *564*
elementos, 10
estável, 10
tabela periódica e, 11
isotática, 318
moleculares, polímeros, 318
sindiotática, 318
Conformação, 316
plástica a quente. *Ver também* Tratamentos térmicos, 244
Conjugados de difusão, 63
Considerações
ambientais e materiais, 530
eletroquímicas, 388-392
sociais, ciência dos materiais, 530
Constante
de Boltzmann, 46, *564*
de Faraday, 390-392
de Planck, 483, *564*
de Wiedemann-Franz, 454, 456-457
dielétrica, 436, *564*
cerâmicas e polímeros selecionados, 436
dependência em relação à freqüência, 440
relação com o índice de refração, 485
dos gases, 46, *564*
Contornos
de fase, 55
de grão de baixo ângulo, 51, 116-117, 539-540
de grãos, 35, 515, *564*
de macla, 55
inclinados, 51, 539-540
Contração de volume, produtos à base de argila, 298
Copolímeros, 313, 319, *564*
aleatórios, 318-319, *564*
alternados, 318-319, *564*
em bloco, 319, *564*
em bloco estirênicos, 351
por enxerto, 319, *564*
Cor
metais, 484
não-metais, 488-489
Corantes, 343, *564*
Coríndom. *Ver também* Óxido de alumínio, 300
estrutura cristalina, 287
Corningware (vidrocerâmica), 295
Corpos cerâmicos crus, 298, *564*
Correntes de turbilhonamento, 471
Corrosão, 564
ambientes de, 404
circuitos integrados, 52
efeitos ambientais, 398
eletroquímica da, 388
formas de, 399
galvânica, 399, *564*
intergranular, 401, *564*
materiais cerâmicos, 408
passividade, 396-398
por frestas, 40, 51, *564*
por pites, 400, 401, 510
seca, 405-406
série galvânica, 391
sob tensão, trincamento, *564*
taxas, 392-393
visão geral da, 381
Covalência, grau de, 149-155
Cozimento, 296, 298-299, *564*
Crazing (fendilhamento), 340
Crescimento
do grão, 125, *564*
do domínio, 469
monocristal de ferro, 46
Cristalinidade, polímeros, 320, *564*
influência sobre as características mecânicas, 330-332
Cristalino, material, *565*
Cristalitos, 321, *564*
Cristalização (polímeros), 333
Cristobalita, 271, 281
Cúbica de corpo centrado, *565*
Cunife, 472
Cura, plásticos, 345
Curva
de endurecibilidade, 229
liquidus, 171, 177
solidus, 171, 177-185, *564*
solvus, 177-185, *565*
Custo de vários materiais, 554-556

D

Decapagem, de aços, 404
Defeitos. *Ver também* Discordâncias
de Frenkel, 277, *565*
de impurezas intersticiais, 47
de impurezas substitucionais, 47
de Schottky, 277, *565*
em cerâmicas, 277-278
interfaciais, 51-55, 277-278, 515
lineares, 505
pontuais, 277-278, 465, *565*
pontuais atômicos, 277
vibrações atômicas e, 55
volumétricos, 55
Deformação. *Ver também* Comportamento tensão-deformação
compressiva, 79, 92
da rede cristalina, 110, 117, 238, *565*
de cisalhamento, 79, 81, *565*
deformação, 81
elástica, 82-83, *565*
recuperação da, *565*
elastômeros, 339
engenharia, 78, *566*
plana, 136-137, *565*
plástica, 86, *565*
a quente. *Ver também* Tratamentos térmicos, 12-13, *565*
cerâmicas, 283
influência sobre a condutividade elétrica, 421
maclagem, 114
materiais policristalinos, 114
movimento de discordâncias e, 108-109
na fratura, 136
polímeros semicristalinos, 330
retículo cristalino, 110, 117
torcional, 79, 93
verdadeira, 91, *565*
Degradação, *565*
da solda, 401-403, *565*
de polímeros, 408
Densidade
atômica linear, 323
atômica planar, 339
cálculo para cerâmicas, 271
cálculo para ligas metálicas, 49
cálculo para metais, 249
de corrente, 409
de corrente de troca, 393-398
de discordâncias, 109, 125, 126, *565*
do fluxo magnético, 461-464, *565*
valores críticos para supercondutores, 476
polímeros, 328
relação com a cristalinidade percentual para polímeros, 320-321
valores para vários materiais, 537-538
Descarbonetação, 74
Descarte de materiais, 530
Desempenho de materiais, 2
Designação de revenimento, 258, *565*
Deslocamento dielétrico, 437, *565*
Deslustre, 406
Desvio padrão, 97-69
Desvitrificação, *565*
Diagrama
constitucionais. *Ver* de fases
de equilíbrio. *Ver* de fases
de fases, 171, *565*
alumínio-neodímio, 200
cerâmicos e ternários, 187
chumbo-estanho, 178, 181, 183
cobre-prata, 177, 187
cobre-titânio, 200
definições e conceitos básicos, 169
específicos
açúcar-água, 169
água (pressão-temperatura), 195
água-cloreto de sódio, 197
alumínio-cobre, 237
alumínio-neodímio, 20
chumbo-estanho, 178, 181-185
cobre-berílio, 239
cobre-níquel, 171-177
cobre-prata, 176, 187-189
cobre-zinco, 185, 186
Cu-Ag, 188
ferro-carbono (grafita), 253
ferro fundido, 255
níquel-titânio, 187
fases intermediárias em, 183
interpretação, 171-172
magnésio-chumbo, 185
óxido de alumínio-óxido de cromo, 278
óxido de magnésio-óxido de alumínio, 279
reações eutetóide e peritética, 185
sílica-alumina, 281
sistemas cerâmicos e ternários, 279
sistemas eutéticos binários, 177-185
sistemas isomorfos binários, 171-175
ternários, 187
titânio-cobre, 200
transformações de fases congruentes, 186-187
zirconita-calcia, 279-281
de seleção de materiais, 501
de transformação de fases
isotérmico, 22-25, 205-214, *565*
resfriamento contínuo, 214-216, 220, *565*
de transformação isotérmica, 205-207, *565*
aço 0,45%p C, 223
aço-liga (tipo 4340), 212
de transformação por resfriamento contínuo, 214, *565*
aço tipo 4340, 215-218
aço com 1,13%p C, 223
liga ferro-carbono, 214
tempo-temperatura, transformação. *Ver* Diagrama de transformação isotérmica
T-T-T. *Ver* Diagrama de transformação isotérmica
Diamagnetismo, 463, *565*
Diamante, 275
como abrasivo, 300
custo, 55-59
dureza, 286
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
películas, 275
valor da condutividade térmica, 548-549
Diboreto de titânio, 304
Dielétrico, material, *565*
Difração, 36, *565*
de raios X, 364
Difratômetros, 379
Difusão, 63, *565*
crescimento do grão e, 124
curto-circuito, 7-12
do carbono, em aços, 191-195, 218-220
e desenvolvimento da microestrutura, 173-174, 181
em estado estacionário, 66, *565*
em estado não-estacionário, 67, *565*
em regime não-estacionário, 97, *565*
intersticial, 65, *565*
mecanismos, 64
por lacunas, 64, 565
Difusividade térmica, 459
Digitalização de informações/sinais, 474, 494
Dimetilsiloxano. *Ver também* Silicones; Borrachas à base de silicone, 320, 349
Diodo, 430, *565*
emissores de luz, 490
Dióxido de silício. *Ver* Sílica
Dipolo
elétrico, 16, *565*
induzido, 16
magnético, 46, 460
permanente, 16, 440
Direções. *Ver* Direções cristalográficas
cristalográficas, 26-29
famílias, 279-281
de escorregamento, 111
longitudinal, 364, *565*
transversal, 364-369, *565*
Discordâncias, 505, *565*
aresta, 108, 499, *565*
interações, 110
campos de deformação, 110
características das, 110
deformação plástica e, 85, 108-110
espirais, 51, 52, 53, 105, 108-116, *565*
interações, 110
mistas, 102, 509-513, 529, *565*
multiplicação, 110-111
nas barreiras entre fases, 219
Dispersão dos dados, 97
Dispositivo
para ensaio de tração, 80
semicondutores, 431
Distribuição

da probabilidade eletrônica, 7, 9
dos pesos moleculares, 313
Doadores, 424
Domínios, 464-465, 469, *565*
magnéticos. *Ver* Domínios
Dopagem, 424-427, *565*
Ductilidade, 89, *565*
cementita globulizada, 217
liga de alumínio endurecida por precipitação, 238-240
martensita revenida, 219
materiais para próteses da bacia, 512
materiais selecionados, 541-544
metais selecionados, 89
perlita fina e grosseira, 217
Dureza, *565*
bainita, perlita versus temperatura de transformação, 218
Barcol, 341
cerâmicas, 285
comparação de escalas, 96
correlação com o limite de resistência à tração, 96
diagrama de conversão, 96
Knoop, 95
martensita revenida, 218, 219
pelo durômetro, 95, 341
perlita fina e grosseira, cementita globulizada, 216
perlita, martensita, martensita revenida, 218
polímeros, 341
por escleroscópio, 95

E

Economia, seleção de materiais
considerações na engenharia dos materiais, 527
eixo tensionado em torção, 504
eixo tubular com enrolamento de filamento, 378
Efeito
da radiação, polímeros, 409
Hall, 428, 430
Meissner, 476
memória de forma, 523
Eficiência de reforço, tabela de, 369
Eixo tensionado em torção, estudo de caso, 500-504
Elastômeros, 326, 347, *566*
deformação, 339
em compósitos, 361
nomes comerciais, propriedades e aplicações, 348
termoplástico, 350-352, *566*
Elementos de aquecimento de um forno, 422
Eletrodeposição, 39
Eletrodo de hidrogênio, 390
Eletrólitos, 39, *566*
Eletroluminescência, 490, *566*
Eletronegatividade, 11, 15
influência sobre a solubilidade sólida, 476
valores para os elementos, 11
Eletronegativo, *566*
Eletroneutralidade, 276, *566*
Elétron-volt, *566*
Elétrons, 7
bandas de energia. *Ver* Bandas de energia
de valência, 11, *566*
em semicondutores, 423
variação da concentração em função da temperatura, 424-426
espalhamento, 420, 450
livres, 419, *566*
contribuições para a capacidade calorífica, 451
papel na condução de calor, 454
níveis energéticos, 79
processo de condução, 423, 433
spin, 8, 463
Eletropositividade, 12
Eletropositivo, *566*
Embalagem eletrônica, cerâmicas avançadas no, 304
Emissor, 433
Empescoçamento, 87
critério para, 102
em fratura dúctil, 131
estado de tensão complexo em, 92
polímeros, 330
Enchimentos, 342-343, *566*
Encruamento, 93, 119, 244, *566*
corrosão e, 399
influência sobre a resistividade elétrica, 421
influência sobre as propriedades mecânicas, 119-121
recristalização após, 121
Endurecibilidade, 229, *566*
Endurecimento
de camada superficial, 63, 155
por envelhecimento. *Ver* Endurecimento por precipitação
por precipitação, 236, *566*
mecanismo, 238
tratamentos térmicos, 233-234
por trabalho a frio. *Ver* Encruamento
Energia
contorno de grão, 54
de ativação, *566*
para difusão, 68
para escoamento viscoso, 304
para fluência, 157
transformações de fases, 203-204
de deformação elástica, 135-136
de Fermi, 419, 424, 444, 451, *566*
de impacto, 143-146, *566*
dependência em relação à temperatura, 145
perlita fina, 216
de ligação, 13, 128, *566*
e temperatura de fusão para materiais selecionados, 14, 138-141
de superfície, 51
do contorno de grão, 54
do espaçamento entre bandas, *566*
determinação, 426
semicondutores intrínsecos, 422-423
e materiais, 531
formação de lacunas, 46
fóton, 483
interfacial, 55
livre, 17, 170, *566*
questões atuais sobre, 4, 531-532
Engenharia dos materiais, 2, 79, 500
Engrenagem endurecida superficialmente, 61
Entrijecimento, rigidez da cadeia, 316-317, 334, 335
Enrolamento de filamento, 376-378
Ensaio(s)
Charpy, *566*
de cisalhamento, 81
de compressão, 80-81
de dureza, 93
de Brinell, 94
de Rockwell, 94
de Rockwell superficial, 94
de Vickers, 94, 95
resumo de ensaios, 94
de fadiga, 148
curvas T-N, 16-17, 148, 341, 506
de flexão transversal, 282-283
equação para deflexão máxima, 286
de fluência e ruptura, 158
extrapolação de dados, 159
de fratura por impacto, 143-145
de microdureza, 95
de tração. *Ver também* Comportamento tensão-deformação, 80
Izod, *566*
Jominy da extremidade temperada, 23, 229, *566*
não-destrutivo, 140
por impacto de Charpy, 143
por impacto Izod, 143
torcionais, 81
Entropia, 170, 339
Envelhecimento
artificial, 238, *566*
natural, 238, *566*
Epóxis,
compósitos com matriz polimérica, 373
estrutura do mero, 557
nomes comerciais, características, aplicações, 345
para fabricação de circuitos integrados, 522
resistência à degradação, 409
Equação
de Avrami, 203-204, 333
de Hall-Petch, 116-117
de Nernst, 391
Equilíbrio
definição, 170
fases, 170, *566*
Erosão-corrosão, 402, *566*
Escala de dureza de Mohs, 93, 96
Escoamento, 87, *566*
viscoso, 86-91
em cerâmicas, 284
em polímeros, 337-339
Escórias
ácidas, 300
básicas, 300
Escorregamento, 87, 108, *566*
comparado com maclagem, 115
materiais policristalinos, 114
monocristais, 112
Esferulites, em polímeros, 306, 322, *566*
alteração durante a deformação, 330
fotomicrografia do polietileno, 322
micrografia eletrônica de transmissão, 308
Espaçamento
entre bandas, 417-420
interplanar, cristais cúbicos, 369-371
Espectro
eletromagnético, 482
visível, 482-483
Espinélio, 270, 279
estrutura, 270-271
índice de refração, 486
módulo de elasticidade, 284
propriedades térmicas, 452
resistência à flexão, 284
Espumas, 35, *566*
de poliestireno (Styrofoam), 455
Esquema de designação
de aços AISI/SAE, 248
UNS, 249
Esqui, seção transversal, 356
Estabilizadores, 343, *566*
Estado(s)
de tensão, considerações geométricas, 81
doador, *566*
eletrônicos, *566*
excitados, 484, *566*
fundamental, 9, 484, *566*
metaestáveis, 171
receptor, *566*
Estanho, 262
temperatura crítica supercondutora, 476
temperatura de recristalização, 124
Esteatita, propriedades dielétricas, 437
Estequiometria, 277-278, *566*
Estereoisomerismo, 318, *566*
Ésteres vinílicos, compósitos com matriz polimérica, 373
Estiramento
fibras de polímeros, 349
influência sobre as propriedades dos polímeros, 332
metais, *566*
polímeros, *566*
vidro, 295
Estireno, 320
Estrias (fadiga), 150
Estrutura(s)
atômica, 70-106
cerâmicas compactas, 270
cristal. *Ver* cristalinas
cristalinas. *Ver também* Estrutura cúbica de corpo centrado; cristalinas compactas; cristalinas cúbicas de faces centradas; Estrutura hexagonal compacta, 212, *566*
AmBnxp, 269
Amxp, 269
Ax, 268
cerâmicas, 266
compactas, 34, 339
cúbica de corpo centrado (CCC), 23
cúbica de faces centradas (CFC), 22
empilhamento de ânions, 270
planos compactos, 329
sistemas de escorregamento, 111
cúbica simples, 399-405
determinação por difração de raios X, 364
do sal-gema, 27, 267
metais, 22
tipos, 33-34, 220
cúbica de corpo centrado,
maclação em, 115
sistemas de escorregamento, 112
cúbica do diamante, 275
da banda eletrônica. *Ver* Bandas de energia
da blenda de zinco, 268, 270
da esfalerita, 268, 270
da fluorita, 269
da perovskita, 47-55, 269, 442
de defeitos, 276, *566*
definição, *566*
do cloreto de césio, 27, 268
em colméias, 380-381
eutética, 181-185, *567*
hexagonal compacta, 23
empilhamento de ânions, 270
maclação em, 115
planos compactos, 333
sistemas de escorregamento, 112

inversa à do espinélio, 466
molecular, polímeros, 317, *567*
Etano, 309
Éter dimetílico, 311
Éteres, 311
Etileno, 309
polimerização, 310
Eutetóide, deslocamento da posição, 194-195
Exaustão, em semicondutores extrínsecos, 428
Exemplo de projeto
condutividade de um semicondutor do tipo n, 427-429
difusão em estado não-estacionário, 7-11
dispositivo para ensaios de tração, 99
eixo de aço, liga/tratamento térmico de, 232
eixo tubular em compósito com enrolamento de filamento, 377-378
estimativa da vida em fadiga, 154
ímã à base de ferrita mista cúbica, 467
tempo de vida até a ruptura por fluência para um aço S-590, 159
trabalho a frio e recristalização, 124
vaso de pressão esférico (falha de), 140
Expansão térmica, 451
coeficiente de, 156
coeficiente linear de, 451, 456
coeficiente volumétrico de, 452
materiais selecionados, 452, 519, 546-547
relação com a ligação, 452
Expoente de encruamento, 12, 91
determinação do, 105
ligas metálicas selecionadas, 92
Extrusão, *567*
metais, 244-247
polímeros, 346
produtos à base de argila, 297

F

Fabricação
cerâmicas, 292, 293
circuitos integrados, 516
compósitos reforçados com fibras, 376-377
metais, 244
produtos à base de argila, 297
Fadiga, 146, *567*
associada à corrosão, 156, 510, *567*
ciclo baixo versus ciclo alto, 148-149
corrosão, 156
curvas de probabilidade, 149
de alto ciclo, 148
de baixo ciclo, 149
efeitos ambientais, 156
estática, 282
iniciação e propagação de trincas, 149-155
molas de válvulas de automóveis, 506
polímeros, 340
tensões cíclicas, 145
térmica, 156, *567*
Faixa de operação, 294
Falha, mecânica. *Ver* Fluência; Fadiga; Fratura
de empilhamento, 55
Fase(s), 17, *567*
dispersa, 359, *567*
definição, 359
geometria, 359
eutética, *567*
matriz, *567*
compósitos reforçados com fibras, 370
definição, 359
primária, 182, *567*
Fator(es)
de concentração de tensões, 133-134, 155, *567*
em cerâmicas, 281, 285
de conversão, unidades magnéticas, 463
de empacotamento atômico, 229-232, *567*
de intensidade de tensão, 137, *567*
e taxa de propagação de trinca de fadiga, 151-155
de projeto, 97-98
de Schmid, 125-126
de segurança, 99, 140-143, 500-504
Feldspato, 297
Fenol, 311
Fenol-formaldeído (baquelite)
características mecânicas, 329
condutividade elétrica, 435
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
estrutura do mero, 312, 558-561
propriedades térmicas, 452
Fenólicos, nomes comerciais, características, aplicações, 344-345
Fenômeno do pico de escoamento descontínuo, 86
Ferrimagnetismo, 466, *567*
dependência em relação à temperatura, 468
Ferrita (a), 466-468, *567*
como armazenamento magnético, 474
cúbicas, 46-50
da decomposição da cementita, 251
de níquel, 467
eutetóide/proeutetóide, 168, 192, *567*
hexagonais, 466-468
proeutetóide, 192, *567*
temperatura Curie, 468
Ferro(s). *Ver também* Ligas ferrosas; Aços, 262
como material ferromagnético, 464
comportamento tensão-deformação, 90
condutividade elétrica, 421
dúctil (nodular), 253, 255, *567*
composições, propriedades mecânicas e aplicações, 254
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
ferrita (α), 132,188, 192, *567*
fundido(s), 190, 247, 251-252, *567*
branco, 253, 254, *567*
composições, comportamento mecânico, e aplicações, 254
cinzento, 251-252, *567*
comportamento tensão-deformação (cinzento), 12
composições, comportamento mecânico, e aplicações, 253
diagrama de fases, 251, 256
efeito do tratamento térmico sobre a microestrutura, 256
formação de grafita em, 251
maleável, 253, 256
composições, propriedades mecânicas e aplicações, 252
recozimento, 228-229
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
maleável, *567*
padrão de difração, 389-390
polimorfismo, 26
propriedades magnéticas, 471
propriedades térmicas, 452
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
temperatura Curie, 468
temperatura de recristalização, 124
Ferroeletricidade, 441, 442
Ferroelétrico, *567*
Ferromagnetismo, 464, *567*
dependência em relação à temperatura, 468
Ferrugem, 389
Fiação,
do material fundido, 349
fibras poliméricas, 349, *567*
Fiadoras (spinnerettes), 349
Fibras, 349, *567*
contínuas, 363-364
custos, 557
de carbono, 372
propriedades como fibra, 370
de vidro, 292, 293, 371
compósitos reforçados com fibras de vidro, 371, 372
conformação, 295
propriedades como fibra, 370
descontínuas, 363-364
em compósitos, 359
contínuas versus descontínuas, 363
efeito do comprimento, 363
orientação e concentração, 364-368
fase, em compósitos, 369
fiação, 349
limite de resistência à tração, 370
óticas, 494
polímeros, 349
propriedades de selecionadas, 370
têxteis, 349
valores
da condutividade térmica, 549
da densidade, 538
da resistividade elétrica, 552
do calor específico, 550-551
do coeficiente de expansão térmica, 547
do limite de resistência à tração, 545
do módulo de elasticidade, 54, 370
Fluência, 157, *567*
cerâmicas, 286
em polímeros, 338
estágios da, 156
influência da temperatura e da tensão sobre, 157-160
mecanismos, 158
primária, 157
secundária, 157
terciária, 157
transiente em estado estacionário, 156-157
viscoelástica, 338
Fluorescência, 490, *567*
Fluoreto
de hidrogênio, 169, 189-191
de magnésio, propriedades óticas, 486
de polivinila
estrutura do mero, 559
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
de polivinilideno
estrutura do mero, 526
temperatura de transição vítrea, 526
Fluorocarbonos, 311
nomes comerciais, características, aplicações, 343, 344
Fluxo
de calor, 453
difusivo, 66, *567*
para frente, 431-432, *567*
reverso, 432, *567*
Fomaldeído, 311
Fônons, 450, 454, *567*
Força(s)
de Coulomb, 13, *567*
de ligação, 121-124
do campo magnético, 461, 462, *567*
motriz, 66, *567*
crescimento de grão, 124
difusão em estado estacionário, 66
reações eletroquímicas, 390
recristalização, 121
sinterização, 301-302
Forjamento, 242, 244-247, *567*
Forma molecular, polímeros, 314
Formação de trincas, 13
vidro, 296
Formadores de rede (vidro), 273
Fosfeto de gálio
características elétricas, 423
para diodos emissores de luz, 494-496
Fosforescência, 49, *567*
Fotocondutividade, 490, *567*
Fotoelasticidade, 48
Fotomicrografias, 559, *567*
Fótons, 450, 483, *567*
Fração volumétrica (fase), 173-174
Fractografias
estrias de fadiga, 151-155
fratura intergranular, 133-136
fratura transgranular, 134
superfícies de fratura do tipo taça e cone, 13-14
Fragilização
por revenido, 219
por hidrogênio, 403, *567*
Fratura. *Ver também* Fratura frágil; Fratura dúctil; Ensaios de Fratura por Impacto
do tipo taça e cone, 131
dúctil, 89, 131, *567*
frágil, 13, 89, 132, *567*
cerâmicas, 281
fundamentos da, 130
intergranular, 134, *567*
polímeros, 339
retardada, 281-283
tipos, 89, 132
transgranular, 132, 133, *567*
Freqüência de relaxação, 440, *567*
Fullerenos, 276
Função erro de Gauss, 67
Fundição
com dreno, 297
com matriz, 245-246
contínuo, 246
em fita, 303
em molde de areia, 246
pelo processo de "cera perdida", 246
por suspensão, 297, *567*
Furos de ataque químico, 107
Fusão (polímeros), 33-34

G

Gadolínio, 464
Gás eletrônico, 419

Gases inertes, 11
"Gel bobo" (Silly putty), 336
Germânio
características elétricas, 422, 446
estrutura cristalina, 275
Gesso de Paris, 297, 302
Globalizada, 228
Gradiente
de concentração, 65, *567*
de temperatura, 453-456
tensões térmicas, 455-457
Grafita, 275
como um refratário, 300
comparada ao carbono, 370, 372
condutividade elétrica, 435
custo, 556
da decomposição da cementita, 251
em ferros fundidos, 251
estrutura da, 275
propriedades como uísquer, 370
Granada, 466-468
de ferro-ítrio (YIG), 476
Grãos, *567*
definição, 34
distorção durante a deformação plástica, 112-114
Grau de polimerização, 314, *567*
Graus de liberdade, 187
Gravadores videocassete, 473, 527
Grupo(s)
fenila, 311
hidrocarbonetos mais comuns, 311
metil, 311
Guta-percha, 318

H

Halogênios, 11
Hertz, 483
Hexagonal compacta, estrutura, *567*
Hexano, 31
Hidratação, do cimento, 303
Hidrocarbonetos, 309
aromáticos (grupos da cadeia), 311, 335
insaturados, 309
saturados, 309
Hidrogênio
purificação difusiva, 72-73, 75, 96-97
redução, 393-396
Hidroplasticidade, 297
Histerese, 47
ferromagnético, *567-568*
materiais magnéticos moles e duros, 471
magnética, 470
materiais magnéticos moles e duros, 471-473
Homopolímeros, 312, *567*

I

Ímãs
neodímio-ferro-boro, 472
samário-cobalto, 472
Imperfeição. *Ver* Defeitos; Discordâncias
dependência das propriedades em relação aos, 45
Impurezas, 474-475
difusão, 64
nas cerâmicas, 278
condutividade elétrica, 421-422
condutividade térmica, 454
Incrustação, 405-406
Índice
de desempenho, 501
de Miller, 293, *568*
de refração, 485, *567*
materiais transparentes, 485-486
Indução magnética. *Ver* Densidade do fluxo magnético
Inibidores, 405, *568*
de corrosão, 405
Iniciação e propagação de trincas, fadiga e, 149
Insaturado, hidrocarboneto, *568*
Insuflação, do vidro, 295
Intemperismo, de polímeros, 410
Interdifusão, 64, *568*
Intersticiais
auto, 469
em cerâmicas, 277
Intervalo de tensões, 147
Invar, 452, 453
Investigação
fractográfica, 132
metalográfica, 56
Irídio, 262
Isobutano, 310
Isobutileno, 320
estrutura do mero, 320
Isodeformação, em compósitos reforçados com fibras, 364-371
Isolamento
de superfície reutilizável
de feltro (FRSI), 514
flexível avançado (AFRSI), 514
para altas temperaturas (HRSI), 51-55, 512-516
para baixas temperaturas (LRSI), 512-516
por Compósito Fibroso Refratário (FRCI), 514
térmico, para o sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial, 512-516
Isolantes elétricos. *Ver também* Materiais dielétricos, *568*
cerâmicas e polímeros como, 435, 441
cor, 488-490
definição, 417
estrutura da banda eletrônica, 419-420
translucidez e opacidade, 489
Isolantes térmicos, sistema de proteção térmica do Ônibus Espacial, 512
Isomerismo, 310, *568*
estereoisomerismo, 318, 319
geométrico, 318, 319
Isomorfos, sistemas, *568*
Isopreno, 318
Isotática, configuração, *568*
Isotensão, em compósitos reforçados com fibras, 365-367
Isoterma eutética, 178
Isótopos, 7, *568*
Isotrópicos, materiais, *568*

J

Jateamento, 155, 507
Junções retificadoras p-n, 431, *568*

K

Kevlar. *Ver* Aramida
Kovar, 453
para fabricação de circuitos integrados, 518
propriedades térmicas, 452

L

Lacunas, 459, *568*
difusão, 65, *568*
em cerâmicas, 277
número em equilíbrio, 459
Lamelas, 322
Laminação, de metais, 245, *568*
Lasers, 490, *568*
semicondutor, 491, 494
tipos, características e aplicações, 492
Latão, 256-263, *568*
coeficiente de Poisson, 82
comportamento de recozimento, 122
comportamento em fadiga, 16-17
comportamento tensão-deformação, 87
condutividade elétrica, 421, 442
corrosão sob tensão, 402
diagramas de fase, 184-185
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
propriedades térmicas, 452
temperatura de recristalização, 123
Latas de estanho, 410
LEDs (diodos emissores de luz), 490
Lei
das fases de Gibbs, 187, *568*
de Bragg, 369, *568*
de Goodman, 506
de Hooke, 82, 335
de Ohm, 415, 416, *568*
de Wiedemann-Franz, 454
Ligação(ões)
carbono-carbono, 311
covalente, 14, 262, 266, 309, *568*
cruzadas, 317
elastômeros, 339, 346
influência sobre o comportamento viscoelástico, 337-339
polímeros termofixos, 335
de cimentação, 303
de hidrogênio, 14, 16, 159, *568*
de van der Waals, 160, 568
em argilas, 274
em polímeros, 33, 317, 330
hidrocarbonetos, 309
dos fios, 517-519
duplas, 309
híbrido *sp*, 10
hidrogênio, 16, 159, *568*
interatômica, 13
iônica, 13, 131, 266, *568*
em cerâmicas, 266
metálica, 15, *568*
no cimento, 303
primárias, 131-132, *568*
secundárias, 160, *568*
Ligas. *Ver também* Ferros fundidos; Ferro; Aços, 247, *568*
alongamento percentual, 541
alta temperatura, 159
alumínio-cobre, diagramas de fase, 237
alumínio-lítio, 258
aumento de resistência. *Ver* Aumento da resistência de metais
berílio-cobre, 257
cobalto-níquel-cromo-molibdênio, para bacias artificiais, 510
cobre-berílio, 421
cobre-níquel, 99
condutividade elétrica, 422
limite de escoamento versus composição, 118
limite de resistência à tração versus composição, 118, 177
tenacidade versus composição, 117-119
composições para várias, 552
custos, 552, 554-555
de alumínio, 258
circuitos integrados, 517
comportamento em fadiga, 164
endurecimento por precipitação, 226, 238
propriedades e aplicações, 258
tenacidade à fratura em deformação plana, 137-141
de cobre, 256
diagrama de fases, 241-242
para fabricação de circuitos integrados, 518
propriedades e aplicações de, 256-258
de magnésio, 258
de nióbio, como supercondutores, 476
de titânio, 26, 260
para próteses da bacia, 511
propriedades e aplicações de, 260
tenacidade à fratura em deformação plana, 140
de zinco, 262
definição, 47
equações para densidade, 489
equações para o peso atômico, 49
especificação da composição, 48
eutéticas binárias, 177
limite de resistência à tração, 223
ferro-carbeto de ferro, 189
ferro-carbono. *Ver* ferrosas
ferrosas. *Ver também* Ferros fundidos; Ferro; Aços, *568*
classificação, 190, 247
comportamento mecânico de, 215
diagramas de transformação isotérmica, 205, 214
microestruturas, 191
propriedades mecânicas de, 542
recozimento, 228
ferro-silício, propriedades magnéticas, 471
forjadas, 256
fundidas, 256
hipereutetóides, 194, *568*
hipoeutetóides, 192, *568*
metálicas. *Ver* Ligas
não ferrosas, 256, *568*
trabalhadas, 256, *568*
tratável termicamente, 256
valores
da condutividade térmica, 548
da densidade, 535
da resistividade elétrica, 551
da tenacidade à fratura, 545
do calor específico, 55
do coeficiente de Poisson, 540
do coeficiente linear de expansão térmica, 546
do limite de escoamento, 541-544
do limite de resistência à tração, 541
do módulo de elasticidade, 539-540
Limite
de durabilidade. *Ver também* Limite de resistência à fadiga, 147

de elasticidade, 328
de escoamento, 86-94, *568*
dependência em relação ao tamanho de grão (latão), 117
em cisalhamento, projeto de mola, 505
inferior, 85-87
martensita revenida, 219
materiais para próteses da bacia, 510, 512
metais selecionados, 90
perlita fina, 217
polímeros selecionados, 329
valores para vários materiais, 140, 541-545
de proporcionalidade, 86, 87, *568*
de resistência à fadiga, 50-51, 52-53, 152-154, 506, *568*
de resistência à tração, 87, *568*
compósitos fibrosos, 368
correlação com a dureza, 96
fio, como uma função do diâmetro, 507
influência da recristalização sobre, 122-123
liga de alumínio endurecida por precipitação, 238-240
martensita revenida, 219
materiais para prótese da bacia, 510, 512
materiais selecionados para reforço por fibra, 370
metais selecionados, 90
perlita fina, 217
polímeros selecionados, 329
valores para vários materiais, 541-545
de solubilidade, 169, *568*
fatores que influenciam para a fase sólida, 47
superior de escoamento, 86
Linha(s)
da discordância, 498, 519, 529, *568*
de amarração, 172, *568*
de escorregamento, 112-114
liquidus, 171-177, *568*
solidus, 172
Linhas-guia de projeto, 501
Lixívia seletiva, 402, *568*
Louças brancas, 296, *568*
Luminescência, 490, *568*
Luz
absorção, 486
espalhamento, 489
reflexão, 486
refração, 485
transmissão, 487

M

Macla de deformação. *Ver também* Maclagem, 55, 114-116, 549
de recozimento, 549
Maclagem, 114
comparada ao escorregamento, 115
Macromoléculas, 310, *568*
Madeira
calor específico, 550-551
coeficiente de expansão térmica, 547-548
como compósito, 359
compensada, 38
condutividade térmica, 549
custo, 557
densidade, 538
limite de resistência à tração, 545
módulo de elasticidade, 540
resistividade elétrica, 552
Magnésia. *Ver* Óxido de magnésio
Magnésio
coeficiente de Poisson, 82
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
sistemas de escorregamento, 112
Magnetismo
conceitos básicos, 461
spin eletrônico e, 463
Magnetita mineral (Pedra-ímã), 466
Magnetização de saturação, 462, 465, 466, 469, *568*
dependência em relação à temperatura, 468
Magnéton de Bohr, 463, *568*
Maleabilidade. *Ver* Tenacidade
Mapas de mecanismo de deformação, 158
Marcas
de praia (fadiga), 150
de sargento, 13-16
Martensita, 21, 22, 214, *568*
dureza, 218
dureza versus teor de carbono, 218
em placas, 211
em ripas, 210
estrutura cristalina, 21
formação de ligas para favorecimento da formação de, 214
lenticular, 211
maciça, 211
revenida, 218, *568*
dureza versus teor de carbono, 218
propriedades mecânicas versus temperatura de revenimento, 219
Massa
atômica, 6
molecular, 312
Materiais
amorfos, 209, 389-390, *563*
avançados, 4
ciclo total, 530
classificação de, 4
considerações econômicas, 529
cristalinos, 209, 349
defeitos, 475
monocristais, 34
custos, 376-378, 504, 554-556
descarte de, 531-532
desenvolvimento histórico de, 2
dielétricos, 436, 441
engenheirados, 53
ferroelétricos, 442
fontes não-renováveis de, 531
frágeis, choque térmico, 456
isotrópicos, 359, 369
magnéticos
duros, 472, *569*
convencionais, 472
propriedades, 473
ligas neodímio-ferro-boro, 473
ligas samário-cobalto, 472
moles, 470, *569*
propriedades, 471
moleculares, 17
não-cristalinos, 21, 39
necessidades atuais e futuras, 4-5
para pacotes de circuitos integrados, 517-523
piezoelétricos, 442
policristalinos, 35
deformação plástica, 114
recursos não-renováveis de, 4
Matriz (silício), 516
Mecânica
da fratura, 132, *569*
análise de tensões de trincas, 136
aplicada a cerâmicas, 281
polímeros, 340
taxa de propagação da trinca, 15
teoria de Griffith, 132, 136
uso em projetos, 140
dos materiais, 82
quântica, 7, *569*
Mechas, 375
Medições de relaxação de tensões, 336-339
Meios de gravação magnética por películas delgadas, 474
Meios de têmpera, 232
Meios particulados de gravação magnética, 473
Melamina-formaldeído, estrutura do mero, 559
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
temperatura crítica supercondutora, 476
Meros, *569*
bifuncionais, 312
trifuncionais, 312, *569*
MET (Microscopia eletrônica de transmissão), 54, *569*
Metaestável, *569*
de microestruturas, 204
Metal(is). *Ver também* Ligas; Materiais cristalinos
alcalinos, 11
terrosos, 11
aumento da resistência. *Ver* Aumento da resistência de metais
coeficiente de Poisson para selecionados, 540
como condutores elétricos, 416
corrosão. *Ver* Corrosão
custos, 554-555
de douradura, 256
de transição, 11
definição, 4, *569*
estrutura cristalina. *Ver* Estruturas cristalinas
estrutura da banda eletrônica, 419
fabricação, 244-246
módulos de cisalhamento, 82
muntz, 256
nobres, 261
oxidação, 406
propriedades óticas, 484
refratários, 260
resistência à fluência, 16
tenacidade à fratura para selecionados, 140, 546
valores
da condutividade térmica, 452, 548
da densidade, 535
da resistividade elétrica, 551
do calor específico, 452, 550
do coeficiente linear de expansão térmica, 452, 546
do módulo de elasticidade, 82, 539-540
Metalurgia do pó, 246, *569*
Metano, 14, 309
MEV. *Ver* Microscopia eletrônica de varredura
Mica, 274
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
Micélios, 321
Microconstituintes.
definição, 182, *569*
em ligas de aço, 192-194
em ligas eutéticas, 183
Microeletrônica, 434
seleção de materiais para, 517-523
Microestrutura, 56, *569*
abrasivo cerâmico colado, 301
austenita, 189
bainita, superior e inferior, 207
borracha reforçada com negro de fumo, 361
carbeto cementado, 361
cementita globulizada, 209
cerâmica sinterizada, 302
circuito integrado, 413, 434
corrosão sob tensão no latão, 403
desenvolvimento em ligas eutéticas, 178
desenvolvimento em ligas isomorfas
carbono, 191
resfriamento em condições de equilíbrio, 171-174
resfriamento fora das condições de equilíbrio, 174
disco de armazenamento magnético, 473-475
esferulite (borracha natural), 306
eutético (chumbo-estanho), 181-185
exame microscópico, 554-557
fendilhamento em óxido de polifenileno, 340
ferrita (α), 189
ferro fundido cinzento, 253
ferros fundidos, 253, 255
fibras de sílica, revestimento do Ônibus Espacial, 515
influência da taxa de resfriamento, 229
latão durante a recristalização e o crescimento de grão, 121
liga de aço hipoeutetóide, 192
liga de aço proeutetóide, 168, 195
liga de alumínio endurecida por precipitação, 226
liga ferro-cromo monofásica, 56
martensita,
em ripas, 211
lenticular, 211
revenida, 218
metaestável, 171
metal policristalino antes e após deformação, 115
perlita(s), 191, 208
grosseira e fina, 208
parcialmente transformada em cementita globulizada, 202
poliestireno reforçado com borracha, 327
porcelana, 299
vidrocerâmica, 29
Micrografia de força atômica, 58
Micrômetro, 559
Microscopia, 56, *569*
de campo iônico, 447
de ponta de prova, 58
eletrônica, *569*
de transmissão (MET), 54, *569*
de varredura, 573
ótica, *565*
Microscópio
de ponta de prova, *569*
eletrônico de transmissão, 199, *569*
eletrônico de varredura, *569*
Microtrincas, 134
em cerâmicas, 282
Microvazios, 34, 130-131
Mobilidade
de portadores de cargas, 419, *569*
iônica, 435
valores para semicondutores intrínsecos, 422-423
eletrônica, 419
semicondutores selecionados, 423
Modelação hidroplástica, 297, *569*
Modelo
atômicos

de Bohr, 7, 8, *569*
mecânico-ondulatório, *569*
da cadeia dobrada, 322, *569*
da esfera rígida, 21
do micélio com borda, 321
mecânico ondulatório, 8
Modificadores de rede (vidro), 273
Módulo
de cisalhamento, 83
desempenho de um eixo tensionado em torção, 504
metais selecionados, 82
projeto de mola, 504-508
relação com o módulo de elasticidade, 84
de elasticidade, 82, *569*
anisotropia, 36, 101
cerâmicas selecionadas, 284, 538
cobre reforçado com tungstênio, 361
dependência da força de coesão em relação ao, 132
dependência direcional para cristais cúbicos, 101
dependência em relação à temperatura, 83
e fadiga térmica, 156
e tensões térmicas, 455, 456
influência da porosidade sobre, em cerâmicas, 284, 285
ligação atômica e, 83, 101
ligas para próteses da bacia, 512
materiais selecionados usados como reforço por fibras, 54, 370
metais selecionados, 82, 539
polímeros selecionados, 539-540
relação com o módulo de cisalhamento, 83
valores para materiais vários, 539
de fluência, 338
de relaxação, 337, *569*
viscoelástico, 337
de resiliência, 90
de ruptura. *Ver também* Resistência à flexão, 283
de tração, polímeros selecionados, 329
de Young. *Ver* Módulo de elasticidade
elástico. *Ver* Módulo de elasticidade
específico, 258, 363, *569*
materiais selecionados de reforço por fibra, 370
secante, 82
tangencial, 82
Mol, 7, *569*
Molaridade, 389, *569*
Moldagem, plásticos, 345, *569*
por compressão, 345-347
por injeção, 346
por insuflação, 346
por transferência, 345-347
Moléculas
polares, 16, *569*
definição, 169-171, *569*
Molibdênio, 26
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
propriedades como arame metálico, 370
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
Momento
de inércia, 283, 286, 378, 500
polar, 500
de spin, 8
de torção, 500
dipolo, 436
magnéticos, 463
cátions, 467
de spin, 463
Monel, 262
de fluorita, 349-350
Monocristais, 34, *569*
escorregamento em, 112
Monômeros, 310, *569*
Moscovita (mica), 274
MOSFET, transistores, *569*
Movimento de discordâncias, 108
analogia com a locomoção de uma lagarta, 109
em cerâmicas, 283
influência sobre a resistência, 118
nos contornos dos grãos, 116
recuperação e, 120
Mulita, 281, 300
módulo de elasticidade, 284
resistência à flexão, 284

N

Náilon(s)
comportamento em fadiga, 341
nomes comerciais, características, e aplicações, 343-345
Náilon 6, 6, 313
características mecânicas, 329
condutividade elétrica, 434
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
densidade, 32-33, 329
propriedades térmicas, 452
resistência à degradação, 408-410
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 334, 562
Não-cristalinos, materiais, *569*
Não-estequiométrico, 277-278
NBR. *Ver* Borracha nitrílica
Negro de fumo, como reforço em borrachas, 348, 361
Nêutrons, 7
Nicromo, 422
Nióbio, 260
Níquel, 262
coeficiente de Poisson, 82
com óxido de tório disperso (TD), 363
como material ferromagnético, 464, 465
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
propriedades térmicas, 452
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
temperatura Curie, 468
temperatura de recristalização, 124
Nitreto de alumínio, uso em embalagem/pacotes eletrônicos, 304
Nitreto de boro, 304
Nitreto de silício
como cerâmica avançada, 304
módulo de elasticidade, 284
propriedades como um uísquer, 370
resistência à flexão, 284
Níveis ou estados energéticos, 8, 417
Nomes comerciais
elastômeros selecionados, 348
plásticos selecionados, 344
Normalização, 215, 228, *569*
Nucleação, 200, *569*
Núcleos iônicos, 15
Número(s)
atômico, 6, *569*
de Avogadro, 7
de coordenação, 229-236, 239, 267, 273, *569*
do tamanho de grão (ASTM), 59
quânticos, 89, *569*
magnéticos, 463
principal, 7-9
Nuvem
de elétrons, 149-155
eletrônica, 8

O

Óleo, como meio de têmpera, 232
Ondas reticulares, 450
Ônibus Espacial, 50, 498
Opacidade, 483
em isolantes, 489
em semicondutores, 486-487
Opaco, *569*
Operações de conformação, 243
Orbitais eletrônicos, 7
Ósmio, 261
Osso
características mecânicas, 508
como compósito, 359
Ouro, 262
condutividade elétrica, 421
micrografia da superfície em microscópio de força atômica (AFM), 5
para fabricação de circuitos integrados, 519
propriedades térmicas, 452
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
Oxidação, 388, *569*
cinética, 407
metais, 406-407
Óxido de alumínio
como uísqueres e fibras, 37
condutividade elétrica, 434
dureza, 285
índice de refração, 486
microestrutura sinterizada, 302
módulo de elasticidade, 283
propriedades térmicas, 452
resistência à flexão, 283
tenacidade à fratura em deformação plana, 138
translucidez, 489
uso em bacias artificiais, 510
uso em blindagem cerâmica, 303-305
uso em pacotes de componentes eletrônicos, 304
Óxido de ítrio-bário-cobre, 476
Óxido de magnésio
como material antiferromagnético, 466
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
índice de refração, 485
módulo de elasticidade, 284
propriedades térmicas, 452
resistência à flexão, 284
Óxido de polifenileno (PPO), estrutura do mero, 559
Ozônio, degradação de polímeros, 409-410

P

Padrões ASTM, 78
Painéis em sanduíche, 380-381, *569*
Paládio, 66, 262
Palheta de turbinas, 160
Par galvânico, 390
Parafinas, 309
Paramagnetismo, 463, *569*
Parâmetro
de eficiência da fibra, 368
de Larson-Miller, 158
de rede, 26, 27
cristalina, *569*
Paredes de domínios, 468
ferromagnético, 55
Parisons, 294, 346
Pascal-segundo, 284
Passividade, 398, *569*
Pasta de Paris, 246
Pedra-ímã (magnetita), 461
Pedra-ímã (magnetita mineral), 466
Películas
diamante, 275
polímero, 35
Pentano, 31
Percentual de caráter iônico, 15
Perda dielétrica, 440
Perfil de concentração, 65, *569*
Perfis de fratura, 130-131
Periclásio. *Ver* óxido de magnésio, 299, 300
Perlita, 190, *570*
colônias, 191
como compósito, 356
comportamento mecânicos, 215, 218
dureza versus temperatura de transformação, 217
fina, 57, 205-216, 217, *570*
formação, 21-26, 191-196, 204-205, 215, 220
grosseira, 57, 205-215, *570*
Permalloy (45), propriedades magnéticas, 471
Permeabilidade, 461, 462, 482, 485, *570*
inicial, 469
magnética, 462, 463, 482, 485
magnética relativa, *570*
relativa, 462, 463
Permissividade, 13, 436, 482, 485, *570*
relativa. *Ver* Constante dielétrica
Peso atômico, 7, *570*
ligas metálicas, equações para, 49
Peso molecular, *570*
influência sobre as temperaturas de fusão e de transição vítrea dos polímeros, 335
influência sobre as características mecânicas, polímeros, 330-333
médio pelo número, 314
médio pelo peso, 314
PET. Ver Poliéster(es)
Piezoeletricidade, 442
Piezoelétrico, *570*
Pilhas
de concentração, 40
eletroquímicas, 389
Piroceram,
composição, 293
módulo de elasticidade, 284
resistência à flexão, 284
Pites, corrosão, *570*
Plano(s)
cristalográficos, 29-32
arranjos atômicos, 309, 322
compactos, 333
difração por, 36
famílias, 309-311

de escorregamento, 108-116
Plasticizantes, 342, *570*
Plásticos, *570*
características e aplicações, 343
em compósitos, 361
técnicas de conformação, 345
Platina, 262
condutividade elétrica, 421
raio atômico e estrutura cristalina, 219-220
Plexiglas. *Ver* Polimetil metacrilato
Pó de alumínio sinterizado (SAP), 363
Poise, 284
Polarização (corrosão), 393, *570*
taxas de corrosão a partir da, 394
Polarização. *Ver também* Polarização eletrônica;
Polarização iônica; Polarização de orientação, 436, *570*
de orientação, 440, *570*
eletrônica, 439, 484, 486, *570*
iônica, 44, *570*
por ativação, 398, *570*
por concentração, 395, *570*
Poliacrilonitrila (PAN)
estrutura do mero, 559
fibras de carbono, 371
Poliamida-imida (PAI), estrutura do mero, 558
Polibutadieno. *Ver* Butadieno
estrutura do mero, 559
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
Polibutileno tereftalato (PBT), estrutura do mero, 56
Policarbonatos
características mecânicas, 329
densidade, 329
estrutura do mero, 312-316, 560
nomes comerciais, características, aplicações, 344
propriedades de reforçados versus não reforçados, 368
resistência à degradação, 408-410
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 334, 562
Policloropreno. *Ver* Cloropreno; Borracha de cloropreno
estrutura do mero, 560
Policlorotrifluoroetileno, estrutura do mero, 56
Policristalinos, materiais, *570*
Polidimetil siloxano. *Ver também* Silicones; Borrachas à base de silicone, 348, 460
estrutura do mero, 560
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 560
Poliéster(es)
comportamento em fadiga (PET), 341
densidade (PET), 329
em compósitos com matriz polimérica, 373
estrutura do mero (PET), 313
nomes comerciais, características, aplicações, 344-345
propriedades mecânicas (PET), 329
resistência à degradação (PET), 409
temperaturas de fusão e de transição vítrea (PET), 335, 562
Poliestireno
comportamento em fadiga, 341
comportamento viscoelástico, 337-339
condutividade elétrica, 435
densidade, 538
estrutura do mero, 560
índice de refração, 486
nomes comerciais, características, aplicações, 344
propriedades dielétricas, 437
propriedades térmicas, 452
resistência à degradação, 409
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 335, 562
tenacidade à fratura em deformação plana, 140
Poliéter-éter-cetona (PEEK — Polyetheretherketone), 373
estrutura do mero, 560
resistência à degradação, 409
temperatura de transição vítrea, 562
Polieterimida (PEI), 373
Polietileno, 311
características mecânicas, 329
código de reciclagem e produtos (PET), 532, 533
comportamento em fadiga, 341
condutividade elétrica, 435
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
densidade, 329, 537-538
estrutura cristalina do, 320-321
estrutura do mero, 311
índice de refração, 48-50
monocristais, 321
nomes comerciais, características, aplicações, 344
peso molecular ultra-alto
propriedades térmicas, 452
resistência à degradação, 409
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 335, 562
tereftalato (PET). *Ver* Poliéster(es)
estrutura do mero (PET), 560
Poliimidas
compósitos com matriz polimérica, 373
estrutura do mero, 560
para fabricação de circuitos integrados, 521
temperatura de transição vítrea, 562
Poliisobutileno
estrutura do mero, 561
módulo de relaxação, 352
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
Poliisopreno. *Ver* Borracha natural
Polimerização, 310, 342
com reação em estágios, 342, *570*
grau de, 314
por adição, 341, *570*
por condensação, 342, *570*
por reação em cadeia, 341, *570*
Polímero(s). *Ver também* Plásticos, 3, 310, *570*
ABS, 344
avançados, 350
características diversas, 340
características mecânicas, 328-330
fatores que afetam, 330-331
valores das, 541-545
classificação, 319
com ligações cruzadas, *570*
como aditivos, 343
como isolantes, 435, 441
comportamento tensão-deformação, 328-330
condutores, 435-436
configurações moleculares, 317
cristais, 321
cristais líquidos, 350-352, *570*
cristalinidade, 320, *564*
cristalização, 333
custos, 556
de alto peso molecular, 314, *570*
definição, 3, 310
deformação,
elástica, 329
plástica, 330
degradação de, 408
densidade, 320
efeitos da radiação, 409
elastômeros, 347, 437, 551-552
em rede, 317, *570*
esferulites em, 308, 322, 330, 332
estereoisomerismo, 318
estrutura molecular, 317
fibras, 349
forma molecular, 316
fusão, 33-34
inchamento e dissolução, 408-410
índices de refração, 485-490
intemperismo, 41
ligações cruzadas. *Ver* Ligações cruzadas,
lineares, 317, *570*
mecânica da fratura, 340
natural, 308
opacidade e translucidez, 490
para fabricação de circuitos integrados, 520
peso molecular, 312
propriedades elétricas, 435
propriedades térmicas, 452, 454
química molecular, 310
ramificados, 316-317, *570*
semicristalinos, 320, 330-332
mecanismos de deformação
elástico, 330
plástico, 330-331
temperaturas de fusão, 334, 562
temperaturas de transição vítrea, 325
termofixos, 336
características e aplicações, 345
resistência à degradação, 409
técnicas de conformação, 345-347
termoplásticos, 336
características e aplicações, 344
resistência à degradação, 409
técnicas de conformação, 345
tipos de, 308
transição vítrea, 334
valores
da condutividade térmica, 452, 549
da densidade, 329, 538
da ductilidade, 329, 541-545
da tenacidade à fratura, 14, 546
do calor específico, 452, 550-551
do coeficiente de expansão térmica, 452, 546-548
do coeficiente de Poisson, 540
do limite de escoamento, 329, 545
do limite de resistência à tração, 329, 545
do módulo de elasticidade, 539-540
do módulo de tração, 329
viscoelasticidade, 336
Polimetil metacrilato
agente de fixação para prótese da bacia, 512
características mecânicas, 329
comportamento em fadiga, 341
comportamento tensão, deformação como função da temperatura, 330
condutividade elétrica, 435
densidade, 538
estrutura do mero, 313, 561
índice de refração, 486
nomes comerciais, características, aplicações, 344
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
tenacidade à fratura em deformação plana, 140
Polimorfismo, 249-250, *570*
Poliparafenileno tereftalamida. *Ver* Aramida
Polipropileno, 311
características mecânicas, 329
cinética da cristalização, 333
código de reciclagem e produtos, 532
comportamento em fadiga, 341
densidade, 32-33, 538
estrutura do mero, 58, 311
índice de refração, 486
nomes comerciais, características, aplicações, 344
propriedades térmicas, 452
resistência à degradação, 409
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 335, 562
Polissulfetos, para fabricação de circuitos integrados, 521
Politetrafluoroetileno, 311
características mecânicas, 329
comportamento em fadiga, 341
condutividade elétrica, 435
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
densidade, 326, 538
estrutura do mero, 311, 558
índice de refração, 486
propriedades térmicas, 452
resistência à degradação, 409
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 335, 562
Poliuretano, para fabricação de circuitos integrados, 522
Polixametileno adipamida. *Ver* Náilon 6,6
Ponto
de amolecimento, *570*
de deformação (vidro), 294, *570*
de fusão (temperatura), 294
e energia de ligação para materiais selecionados, 14
fatores que influenciam (polímeros), 334
polímeros, 334, 562
vidros, *570*
de operação (vidro), 294, *570*
de recozimento, vidros, 294, *570*
invariante, 178, *570*
Porcelana, 296, 299
condutividade elétrica, 435
constante dielétrica e resistência dielétrica, 437
microestrutura, 299
Porosidade
cerâmicas, 285
refratárias, 299-301
formação durante a sinterização, 301
influência sobre a condutividade térmica, 454
influência sobre a resistência à flexão, cerâmicas, 285
influência sobre o módulo de elasticidade, cerâmicas, 285
translucidez e opacidade ótica, 490
Portadores de carga
majoritários versus minoritários, 424
variação de temperatura, 424-426
Posição
octaédrica, 270, 466, *570*
tetraédrica, 270, 466, *570*
Potenciais de eletrodo, 389
valores do, 390-391
Praga púrpura, 519
Prata, 262
condutividade elétrica, 421, 422
de lei, 47, 262
propriedades térmicas, 452
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
Prensagem
cerâmicas, 301
vidro, 294
Prensagem
a quente, 301-302
de pós isostática, 301

de pós uniaxial, 301
do pó, cerâmicas, 301, 302
hidrostática do pó, 301
Prepreg, processos de produção, *570*
Prevenção da corrosão, 405
Primeira lei de Fick, 66, 454, *570*
Princípio
da ação combinada, 358, *570*
da exclusão de Pauli, 9, *570*
Pyroceram, 296
Processamento, de materiais, 2
Processos
de produção prepreg, 376
termicamente ativados, 204
Produtos
à base de argila, 292, 296
características, 296
fabricação, 297
secagem e cozimento, 296, 298
da energia magnética, 471
estruturais à base de argila, 296, *570*
verde, 531
Projeto. *Ver também* Seleção de materiais, 50
com vazamento antes da quebra, 141-143
componente, 528
de barra de terminais, 52, 518
de mola de válvula, 501-504
de mola, seleção de materiais, 504-508
Propagação de trincas. *Ver também* Mecânica da fratura, 130
em cerâmicas, 281-283
em fratura dúctil, 130
em fratura frágil, 132
fadiga e, 149
teoria de Griffith, 135
Propano, 309
Propriedades, *570*
categorias de, 2
dos materiais, variabilidade, 97
mecânicas, tamanho do grão e, 125
óticas, 48
de metais, 485
de não-metais, 48-50
térmicas, 45
materiais selecionados, 452
materiais utilizados, 546-551
Proteção
catódica, 399, 405, *570*
térmica do Ônibus Espacial, 449
seleção de materiais, 512-516
Prótese
artificial da bacia, seleção de materiais, 508
da junta da bacia, seleção de materiais, 508-512
Prótons, 7
PTFE. *Ver* Politetrafluoroetileno
Pultrusão, 376

Q

Quartzo, 273, 296-299
como material piezoelétrico, 442
dureza, 286
índice de refração, 486
Química molecular, polímeros, 310, *570*

R

Radiação eletromagnética, 482
interações com átomos/elétrons, 484-485
Raios iônicos, 266-272
de metais selecionados, 22
Raios X, 481, 483
Razão de Pilling-Bedworth, 406, *570*
de tensões, 147
metais selecionados, 406-408
Reações
eutéticas, 178, 182, *571*
sistema ferro-carbeto de ferro, 19
eutetóides, 186
sistema ferro-carbeto de ferro, 19, *571*
peritéticas, 185, *570*
Receptores, 424-426
Reciclagem
de materiais compósitos, 533
de metais, 530-534
de plásticos e borrachas, 532
do vidro, 531
questões relacionadas à ciência e engenharia dos materiais, 532-533
Recipientes de bebidas, 527
estágios da produção, 24
Recombinação, elétron-buraco, 431-435, 486-487
Recozimento, 214-216, 223, 228, *571*
intermediário, 224, *571*
ligas ferrosas, 228
para o alívio de tensões, 227
pleno, 215, 228, *571*
subcrítico, *571*
vidro, 295
Recristalização, 121, 227, *571*
cinética para o cobre, 204
efeito sobre as propriedades, 12-13
Recuperação, 120-126, *571*
da deformação elástica, 93
elástica, *571*
Redução de área, percentual, 88
Redução (eletroquímica), *571*
Refletividade, 483, 486
Reflexão, 486, *571*
Refração, 485, *571*
índice de, 485, *568*
Refratários básicos, 300
Refratários (cerâmicas), 292, 299, *571*
corrosão, 408
Região coriácea, polímeros, 336-339
Regra
da alavanca, 172, *571*
inversa, 172
de misturas, *571*
compósitos, 360-363, 366, 368, 379-380
resistividade elétrica, 421
de Matthiessen, 421, *571*
Remanência (indução remanescente), 47, *571*
Remoção do zinco, do latão, 402
Resfriamento fora das condições de equilíbrio, 194-195
Resiliência, 90, *571*
Resina, polímero, 371
Resistência , 87
à dobra. *Ver também* Resistência à flexão, 282-283
à fadiga, 148, *571*
à flexão, 282, *571*
cerâmicas, 282
influência da porosidade sobre, cerâmicas, 285
influência do tamanho da amostra, 282
materiais para prótese da bacia, 510-511
valores para cerâmicas selecionadas, 284
à fratura. *Ver também* Resistência à flexão, 87
distribuição da, 281
influência da porosidade, 285
influência do tamanho da amostra, 369
à ruptura, polímeros, 341
à tração, valores para cerâmicas selecionadas, 545
ao choque térmico, 456
ao cisalhamento, 500-504
ao efeito de entalhe, 90, 143
ao impacto, polímeros, 340
dielétrica, 441
cerâmicas e polímeros selecionados, 436
do dielétrico, *571*
elétrica, 416
específica, 258, 363, *571*
materiais selecionados de reforço por fibra, 370
para um eixo tensionado em torção, 500
Resistividade, *571*
elétrica. *Ver também* Condutividade elétrica, 415
valores para vários materiais, 551-552
Retardadores de chama, 343, *571*
Retículos, 21, *571*
Retificação, 431-432
Revenido
aços, 218-220
vidro, 282, 295, 306
Revestimentos, polímeros, 349
Rigidez. *Ver* Módulo de elasticidade
Ródio, 262
Rouge (óxido de ferro), 301
Rubi. *Ver também* Óxido de alumínio, 491
características óticas, 489
lasers, 491
Ruptura, 157, *571*
da ligação, em polímeros, 409
dielétrica, 432, 441
Rutênio, 262

S

Safira. *Ver também* Óxido de alumínio
transmitância ótica, 489
Sal de Rochelle, 442
Saturação, semicondutores extrínsecos, 428
Saturado, hidrocarboneto, *571*
SBR. *Ver* Borracha estireno-butadieno
Secagem, produtos a base de argila, 298
Segregação, 175
Segunda lei de Fick, 96-97, 458, *571*
Seleção de materiais, 500
estudos de casos,
eixo cilíndrico tensionado em torção, 500
materiais para pacotes de circuitos integrados, 517-523
projeto de mola de válvula, 504-508
proteção térmica do Ônibus Espacial, 512-516
prótese da bacia, 508-512
Semicondutores
absorção da luz, 486-487
custos, 556
definição, 4, 417, *571*
dependência da condutividade em relação à temperatura, 424-426
do germânio, 444
do tipo *n*, 423-426, *571*
do tipo *p*, 423-426, *571*
em computadores, 433
estrutura da banda, 417-419
extrínsecos, 424, *571*
saturação, 428
fullerenos como, 276
intrínsecos, 422, *571*
Semipilhas
de referência, 390
padrão, 390, *571*
Semi-reações, 388-392
Separação interatômica, 119, 128
Série de potenciais de eletrodo, 390
Série galvânica, 391, 405, *571*
Severidade da têmpera, 232
Sílica, 273
como refratário, 300
estruturas cristalinas e não-cristalinas, 39
fibras para comunicações óticas, 494
fibras, placas do Ônibus Espacial, 514
fundida, 273
características, 293-294
condutividade elétrica, 435
índice de refração, 486
módulo de elasticidade, 284
propriedades dielétricas, 437
propriedades térmicas, 452
resistência à flexão, 284
vítrea. *Ver* Sílica fundida,
Silicatos
centro do tetraedro, 272
em camadas, 273-274
tipos e estruturas, 273
vidros, 273
Silício
características elétricas, 423
coeficiente linear de expansão térmica, 518
concentração de portadores versus temperatura, 427
condução no, 423
condutividade versus temperatura, 425
custo, 556
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
pastilha, 517
Silicones
utilização no Ônibus Espacial, 514, 516
para fabricação de circuitos integrados, 522
Símbolos, lista, XV-XVIII
Sinal fotônico, 492
Sindiotática, configuração, *571*
Sinterização, 301, *571*
Sistema(s)
cobre-níquel
diagramas de fases, 171
ductilidade versus composição, 177
cristalino(s), 26, *571*
cúbico, 259, 269
hexagonal, 26, 269
índices direcionais, 289
índices planares, 32
monoclínico, 26-27
ortorrômbico, 27, 259
romboédrico, 26-27
tetragonal, 26-27
triclínico, 26-27
anisotropia em, 359
de canais de alimentação, 246
de escorregamento, 111, *571*
metais selecionados, 112
de índices de Miller-Bravais, 289

de placas cerâmicas (Ônibus Espacial), 51-55
de proteção térmica (Ônibus Espacial), 449
seleção de materiais para, 512
definição, 164, *571*
eutéticos,
binário, 177-179
desenvolvimento da microestrutura, 178
homogêneos versus heterogêneos, 170
isomorfos binárias, 171-175
comportamento mecânico, 175-177
desenvolvimento de microestrutura, resfriamento em condições de equilíbrio, 171-175
Sobreaquecimento, *571*
Sobrevoltagem, 392-394
Solda
brasagem, 246, *571*
branca, 246, *571*
Soldagem, 246, *571*
utilizando feixe de elétrons, 247
utilizando raio laser, 247
Solidificação
direcional, 16
em condições fora de equilíbrio, 175
unidirecional, 160
Sólidos de rede, 275-276
Solos, como ambientes de corrosão, 404-405
Soluções sólidas, 474-475, *571*
intermediárias, 183-184, 187, *572*
intersticiais, 47-49, 278, *572*
nas cerâmicas, 278
ordenadas, 184-185, 256
substitucionais, 278,479, *572*
terminais, 184, *572*
Solutos, *572*
definição, 47
Solventes, *572*
definição, 47
Sulfeto
de cádmio
características elétricas, 422
cor, 488
de polifenileno (PPS), 373
estrutura do mero, 560
temperaturas de fusão e de transição vítrea, 562
Super Invar, 452-453
Superaquecimento, 204
Supercondutividade, 475, *572*
aplicações, 476
Supercondutores, 47-49
alta temperatura, 476
para altas temperaturas, 476
propriedades críticas, 476
tipos I e II, 475-477
Superenvelhecimento, 236-240, *572*
Superligas, 262
resistência à fluência, 160
reforço por fibras, 373
Supermalloy, propriedades magnéticas, 471
Super-resfriamento, 204, *572*
Susceptibilidade
diversas unidades para, 476
magnética, 462, *572*
materiais diamagnéticos e paramagnéticos selecionados, 464
unidades diversas para, 462

T

Tabela periódica, 111, *572*
Taça acetabular, 511
Talco, 275
Tamanho do grão, *572*
dependência em relação ao tempo, 125
determinação, 59
propriedades mecânicas e, 125
redução, e aumento da resistência de metais, 116
refinamento do por recozimento, 228
Tântalo, 260, 262
Taxa
de liberação de energia de deformação, 136
de penetração da corrosão (TPC), 392-393, *572*
de propagação da trinca, 15
ligas para prótese da bacia, 511
mínima para materiais de implantes no corpo humano, 510
de resfriamento
crítica, 214-216
de rolos cilíndricos, 232
de transformação, *572*
de fases, 203
dependência em relação à temperatura, 204
transformação martensítica, 210
Técnicas
de conformação, plásticos, 345
de difração de raios X para pós, 38
de fabricação, aspectos econômicos, 53
de fundição,
em fita, 302
metais, 245
suspensão, 297
Teflon. *Ver* Politetrafluoroetileno,
Telureto de zinco, características elétricas, 422-423
Têmpera térmica (vidro), 295, *572*
Temperatura
crítica
inferior, 227, *572*
supercondutividade, 47-49, 475, 476
superior, 227, *572*
Curie, 467, *572*
ferroelétrico, 441
ferromagnético, 450-451
de recristalização, 122, *572*
dependência em relação ao percentual de trabalho a frio, 123
metais e ligas selecionados, 124
de transição vítrea, 293, 334, *572*
fatores que influenciam, polímeros, 325
valores para polímeros selecionados, 325, 562
de transição, dúctil-frágil. *Ver* Transição dúctil-frágil
Debye, 450
fictícia, 293
liquidus, sistema Ge-Si, 198
Néel, 469
Tempo
de relaxação, 35-36
de vida até a ruptura, 157
extrapolação do, 159
Tenacidade, 90, *572*
à fratura, 90, 137, *572*
compósitos com matriz cerâmica, 374-375
em deformação plana, 138, *572*
compósitos com matriz cerâmica, 374-375
materiais selecionados, 14
materiais utilizados, 546
valores
para materiais selecionados, 140
para materiais utilizados, 546
Tensão(ões). *Ver também* Comportamento tensão-deformação
admissível, 99, *572*
cíclicas, 147
crítica, 135-136
de cisalhamento , 81-82, 112, *572*
molas, 504-508
resolvida, 112, *572*
crítica, 112, *572*
da tensão de tração, 81
de engenharia, 79, *572*
de projeto, 98, *572*
de trabalho, 99
deformação,
de engenharia, 80
verdadeira, 91
efeito sobre a fluência, 157
fadiga (falha), 145
média (fadiga), 146-147, 154-155
normal, 81
plana, 136-137
residuais. *Ver também* Tensões térmicas, 227, *572*
aços martensíticos, 218
vidro, 295
térmicas, 156, 455, *572*
vidro, 295
verdadeira, 91, *572*
Teoria de Griffith da fratura frágil, 136
Termofixos, polímeros, *572*
Termoplásticos, polímeros, *572*
Tetraboreto de silício, 516
Tiras bimetálicas, 457
Titanato de bário
como dielétrico, 441
como ferroelétrico, 441
estrutura cristalina, 269, 442
Titânio
coeficiente de Poisson, 82
limites de escoamento e de resistência à tração, ductilidade, 90
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
temperatura crítica supercondutora, 476
Torque, 79, 500
Torsão, 81
Trabalho a frio. *Ver* Encruamento
percentual, 117-119
trans, 318, *572*
Transdutores, 442
Transferência de calor
mecanismo, 450, 454
regime não-estacionário, 458
Transformação(ões)
atérmica, 211, *572*
de fases, *572*
atérmicas, 211
classificação, 200
congruentes, 186
incongruentes, 187
multifásicas, 204
polimórficas, no ferro, 189
termicamente ativada, *572*
Transição
dúctil-frágil, 143-147, *572*
e fragilização por revenido, 219
polímeros, 34, 340
eletrônicas, 484
metais, 484
não-metais, 486
vítrea, polímeros, 334
Transiente de fluência em estado estacionário, 157
Transistores, 432
de junção, 432, *572*
n-p-n, 432
p-n-p, 432
MOSFET, 432-433
Translucidez, 483
isolantes, 489
Translúdico, *572*
Transmissão, 487
Transmissividade, 483
Transparência, 484
Transparente, *572*
Tratamentos térmicos. *Ver também* Recozimento; Transformações de fases
aço, 229-230
corrosão intergranular e, 400
fragilização por hidrogênio, 403
morfologia do polímero, 330
para endurecimento por precipitação, 233
por solubilização, 236, *572*
propriedades dos polímeros, 332
recuperação, recristalização, e crescimento de grão durante, 120
redução de discordâncias, 110
vidro, 295
Tratável termicamente, definição de, 256
Tridimita, 272
Trincamento
induzido pelo hidrogênio, 403
por corrosão sob tensão (fissura), 387, 403, 510
em cerâmicas, 282
sob tensão pelo hidrogênio, 403
Trincas, 99
análise de tensões de, 133, 136
estável × instável, 130
modos de deslocamento da superfície da trinca, 136
Tungstênio, 260
coeficiente de Poisson, 82
energia de ligação e temperatura de fusão, 14
módulos de elasticidade e de cisalhamento, 82
propriedades como um arame metálico, 370
propriedades térmicas, 452
raio atômico e estrutura cristalina, 22
sistemas de escorregamento, 112
temperatura crítica supercondutora, 476
temperatura de recristalização, 124

U

UHMWPE (polietileno com peso molecular ultra-alto), 350, *570*
para próteses da bacia, 512
propriedades como uma fibra, 370
Uísquer, 370, 573
Unidade
de massa atômica (uma), 7, *572*
magnéticas, fatores de conversão, 463
mero, 310
bifuncionais e trifuncionais, 312

tabela de, 312, 558
parâmetros elétricos e dielétricos, 437
parâmetros magnéticos, 462
SI, 533

V

Valor médio, 97
Vedação hermética, 517
materiais para pacotes de circuitos integrados, 518
Velocidade de arraste, elétron, 420
Vetor de Burgers, 61, 508, 519, *573*
Vetores campo magnético, 462
Vibrações atômicas, 55, 450, *573*
Vida em fadiga, 148, *573*
estimar, 152
fatores que influenciam, 155
Vidro(s)
borossilicato,
composição, 293
condutividade elétrica, 435
viscosidade, 294
de cal de soda, 293
choque térmico, 456
composição, 293
condutividade elétrica, 435
propriedades dielétricas, 437
propriedades térmicas, 452
viscosidade, 294
classificação, 292
com sílica, viscosidade, 294
comercial; composições e características, 293
como material amorfo, 399
comportamento tensão-deformação, 284
condutividade elétrica, 369
conformação, 294
cor, 489
curado por reação, 516
custo, 556
de sílex ótico, composição e propriedades, 292
de sílica, 273
dureza, 286
E, 370-371
estrutura, 273
índice de refração, 486
insuflação, 295
metálicos, 442-443, 527
módulo de elasticidade, 284
ótico de sílex, composição e propriedades, 486
para fabricação de circuitos integrados, 521
ponto
de amolecimento, 294
de deformação, 294
de fusão, 29-32
de operação, 29-32, *570*
propagação de trincas de superfície, 281-286
propriedades
dielétricas, 437
térmicas, 452
viscosas, 293
Pyrex
choque térmico, 456
composição, 293
índice de refração, 486
propriedades térmicas, 452
recozimento, 228-229, 295, *571*
resistência
à corrosão, 407
à flexão, 284
revenido, 295
sílex ótico, 293
sódio-silicato, 273
tenacidade à fratura em deformação plana, 140
tratamento térmico, 295
Vidrocerâmica, 296
composição e propriedades, 293
Vidro-cerâmico, *573*
Viga em balanço, seleção de materiais, 522-524
Vinis, 344
Viscoelasticidade, 336, *573*
Viscoelástico, 83
Viscosidade, 284, 304, *573*
dependência em relação à temperatura para vidros, 293
Vision (vidro-cerâmico), 296
Vitrificação, 298, *573*
Voltagem de Hall, 430
Vulcanização, 314, 346, *573*
Vycor, 292

W

Whiskers. *Ver também* Uísquer, 135
Wustita, 278, 446

Z

Zinco
raio atômico e estrutura cristalina, 22
recristalização, 124
sistemas de escorregamento, 112
Zirconato de chumbo, 442
Zircônia, 300
aumento de tenacidade por transformação, 374
estabilizada, 280, 374
módulo de elasticidade, 284
resistência à flexão, 284
Zircônio
ligas, 262
sistemas de escorregamento, 112
Zona tecnicamente afetada, 246