



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS
CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS
LIGAÇÕES QUÍMICAS

PMT 2100 - Introdução à Ciência dos Materiais para
Engenharia
2º semestre de 2005

Parte I

Ciência e Engenharia dos Materiais : Definições Classificação dos Materiais

OBJETIVOS

- Apresentar a relação entre Ciência dos Materiais e Engenharia de Materiais.
- Apresentar a relação entre composição, estrutura, processamento e propriedades/desempenho de um material.
- Apresentar uma classificação dos diferentes tipos de materiais.

Definições

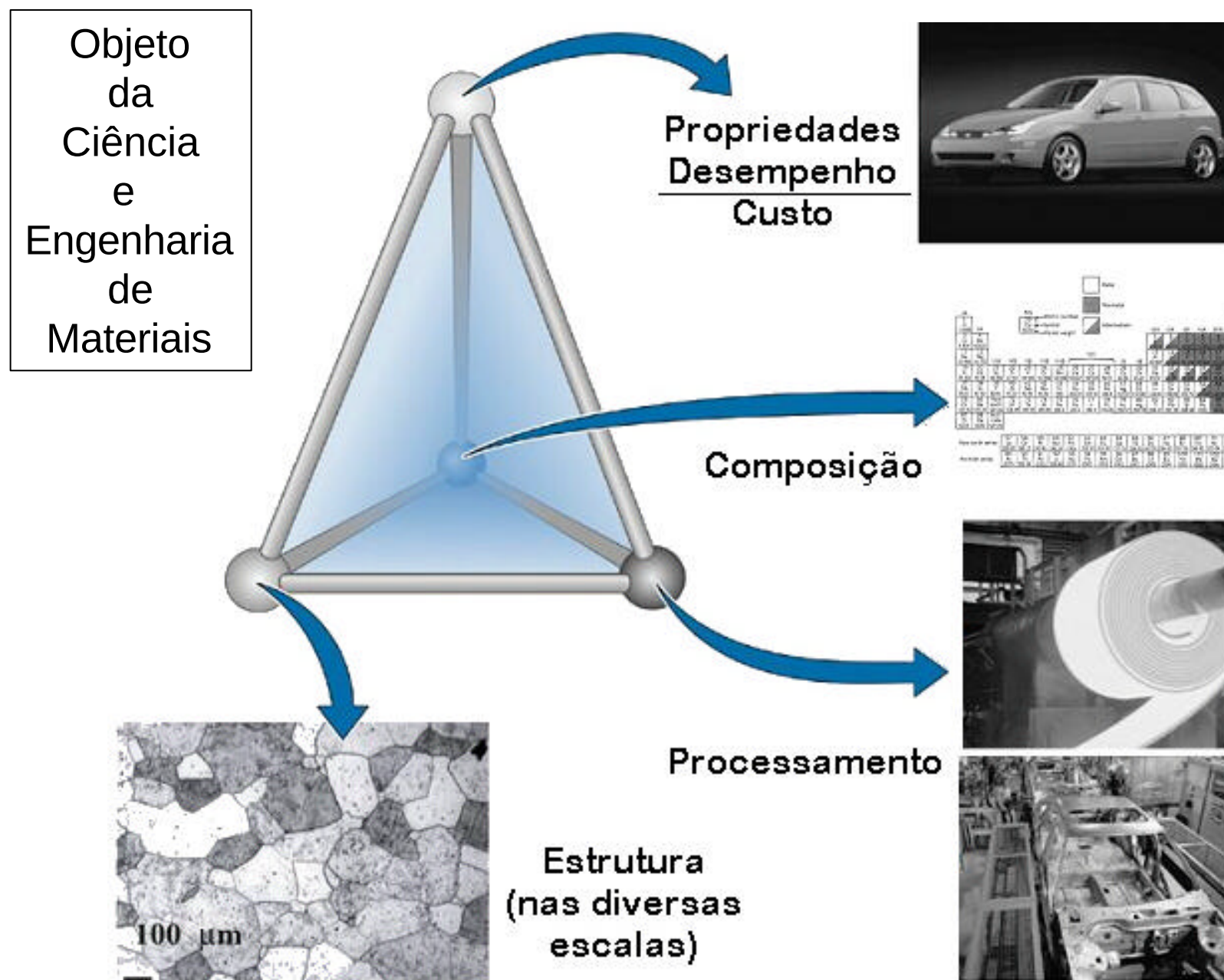
- Ciência dos Materiais
 - Investigação das relações entre composição/estrutura e propriedades dos materiais
- Engenharia dos Materiais
 - Projetar, desenvolver ou aperfeiçoar técnicas de processamento de materiais (= técnicas de fabricação) com base nas relações composição/estrutura e propriedades.
 - E também:
 - Desenvolver formas de produção de materiais socialmente desejáveis a custo socialmente aceitável.

Definições

- Ciência e Engenharia dos Materiais são campos intimamente interligados e interdisciplinares.
- “Ciência e Engenharia dos Materiais é a área da atividade humana associada com a geração e a aplicação de conhecimentos que relacionem composição, estrutura e processamento de materiais às suas propriedades e usos.”

Morris Cohen, MIT (in Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia, Hemus, 1997, cap. 1)

- Objetivos:
 - Desenvolvimento de materiais já conhecidos visando novas aplicações ou visando melhorias no desempenho.
 - Desenvolvimento de novos materiais para aplicações conhecidas.
 - Desenvolvimento de novos materiais para novas aplicações.

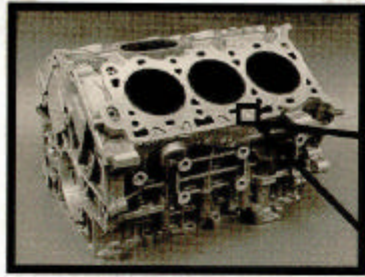


Composição e Estrutura

- Composição
 - Natureza química dos materiais
- Estrutura
 - Associada ao arranjo dos componentes do material em estudo
 - Pode (e deve) ser analisada em diferentes escalas
 - Estrutura em escala atômica (menor ou igual a $\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)
 - Nanoestrutura (da ordem de nm)
 - Sólidos Amorfos (alguns nm) e Sólidos Cristalinos ($\sim >100\text{nm}$ até $\text{mm} = 10^{-3}\text{m}$)
 - Microestrutura (alguns $\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ até mm)
 - Macroestrutura (normalmente igual ou maior que mm)

Estruturas

Escala "Macro"

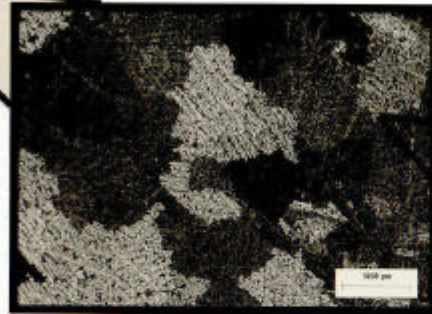


Macro-Scale Structure
Engine Block
≅ upto 1 meter

Performance Criteria

- Power generated
- Efficiency
- Durability
- Cost

Escala
"Micro"



Microstructure
- Grains
≅ 1 – 10 millimeters

Properties affected

- High cycle fatigue
- Ductility

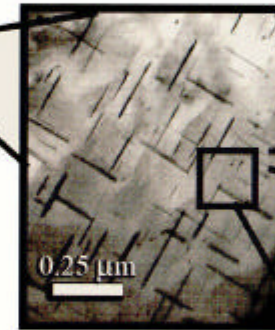


Microstructure
- Dendrites & Phases
≅ 50 – 500 micrometers

Properties affected

- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- High cycle fatigue
- Low cycle fatigue
- Thermal Growth
- Ductility

Escala
"Nano"

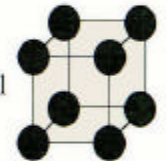


Nano-structure
- Precipitates
≅ 3-100 nanometers

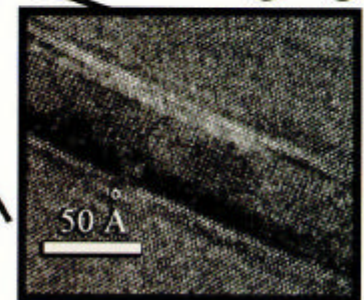
Properties affected

- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- Low cycle fatigue
- Ductility

Escala
Atômica



Unit Cell



Atomic-scale structure
≅ 1-100 Angstroms

Property affected

- Young's modulus
- Thermal Growth

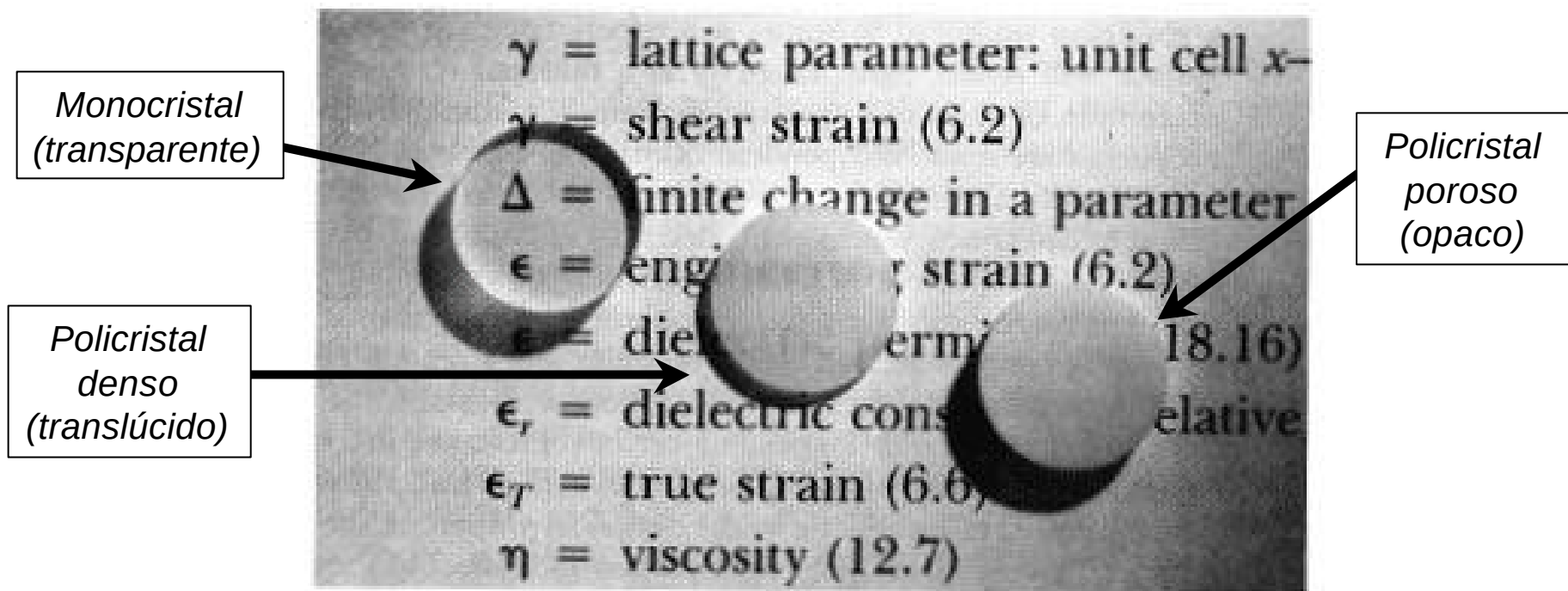
*Bloco de motor em liga
de alumínio fundido
(material em desenvolvimento)
Ford Motor Company*

Propriedades de um Material

- Propriedade
 - Tipo e intensidade da resposta a um estímulo que é imposto ao material
- As principais propriedades dos materiais podem ser agrupadas em:
 - Mecânicas
 - Elétricas
 - Térmicas
 - Magnéticas
 - Ópticas
 - Químicas
 - de degradação (corrosão, oxidação, desgaste)

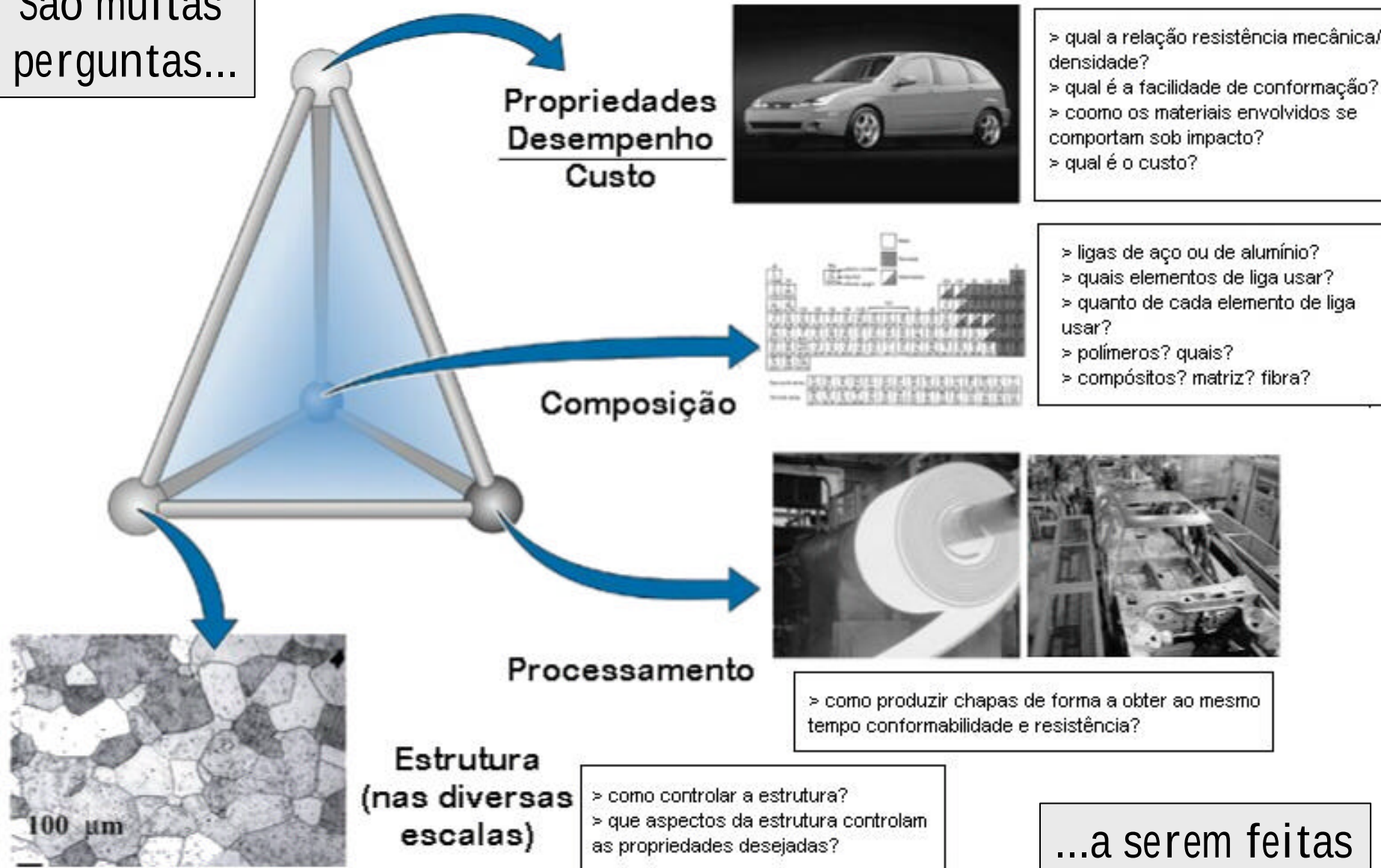
Processamento e Desempenho

- Processamento: conjunto de técnicas para obtenção de materiais com formas e propriedades específicas.
- Desempenho: resposta do material a um estímulo externo, presente nas condições reais de utilização.



Exemplo : três amostras de alumina (Al_2O_3) processadas por diferentes rotas

São muitas
perguntas...



...a serem feitas
Em cada caso!

Parte II

Ligações Químicas

OBJETIVO

- Relacionar o tipo de ligação química com as principais propriedades dos materiais.

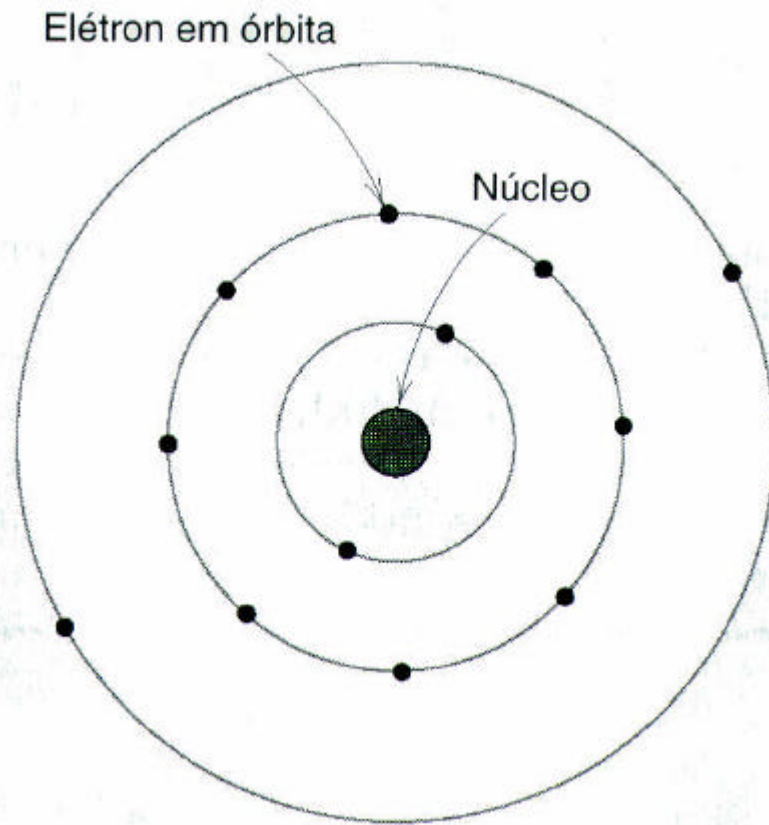
ROTEIRO

- Recordar conceitos básicos:
 - Conceitos fundamentais da estrutura atômica
 - Modelo atômico de Bohr e o da mecânica quântica.
 - Eletronegatividade
- Recordar os tipos de ligações químicas.
- Relacionar propriedades com os tipos de ligações químicas.

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

- Cada átomo é composto por:
 - Núcleo → prótons e nêutrons.
 - Elétrons, que circundam o núcleo.
- Elétrons e prótons são carregados eletricamente.
 - Elétrons tem carga *negativa*; prótons tem carga *positiva*; nêutrons não tem carga.
 - A magnitude da carga do próton e do elétron é $1,602 \times 10^{-19}\text{C}$.
- As massas são muito pequenas:
 - Prótons e nêutrons possuem massas quase iguais e que valem respectivamente $1,673 \times 10^{-27}\text{kg}$ e $1,675 \times 10^{-27}\text{kg}$.
 - Elétrons tem massa igual a $9,1095 \times 10^{-31}\text{kg}$.
- Cada elemento é caracterizado:
 - Pelo seu número atômico → número de prótons dentro do núcleo.
 - Pela sua massa atômica → soma do número de prótons e do número de nêutrons dentro do núcleo.

MODELO ATÔMICO: o Átomo de Bohr

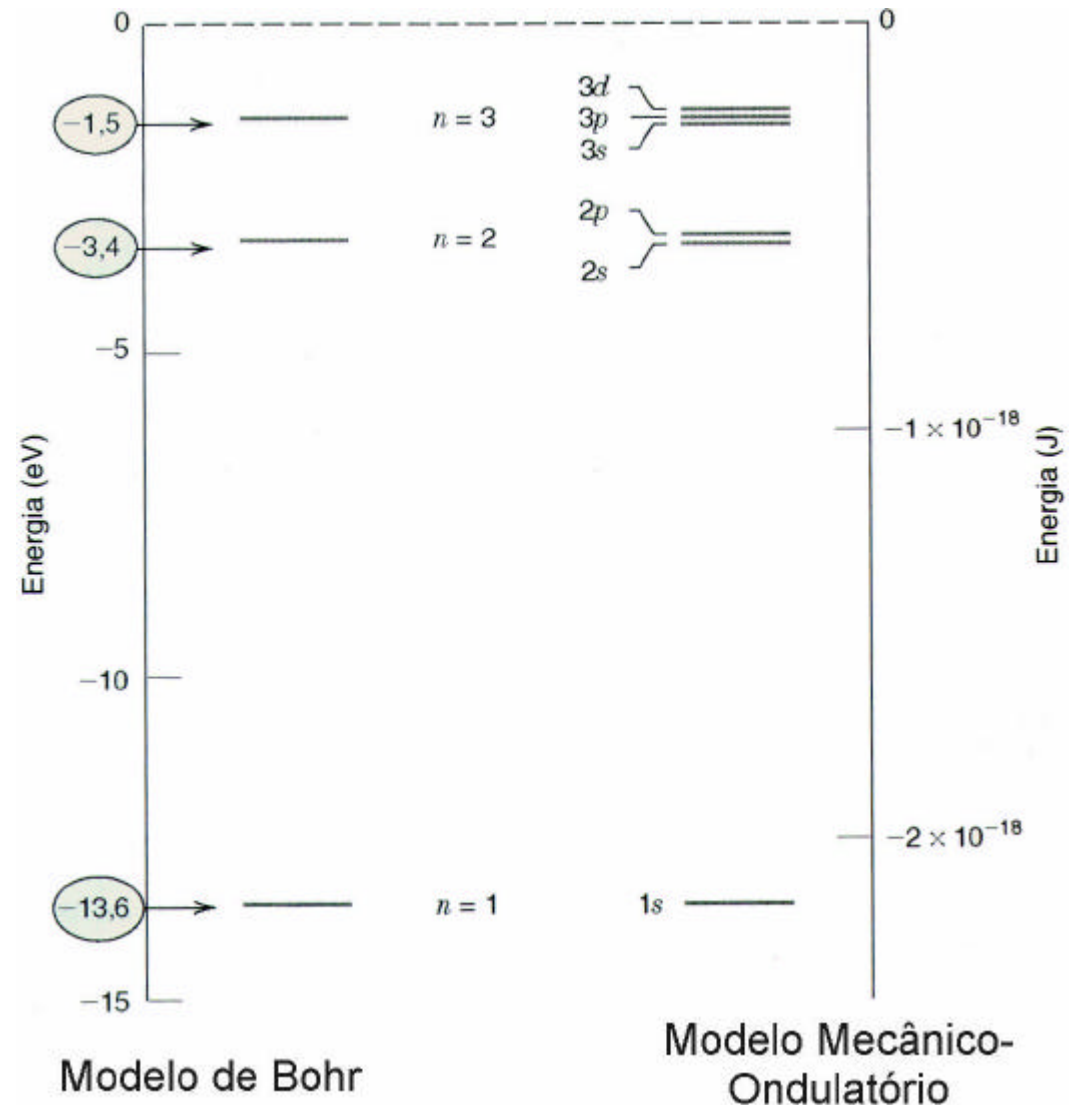


Modelo de Bohr

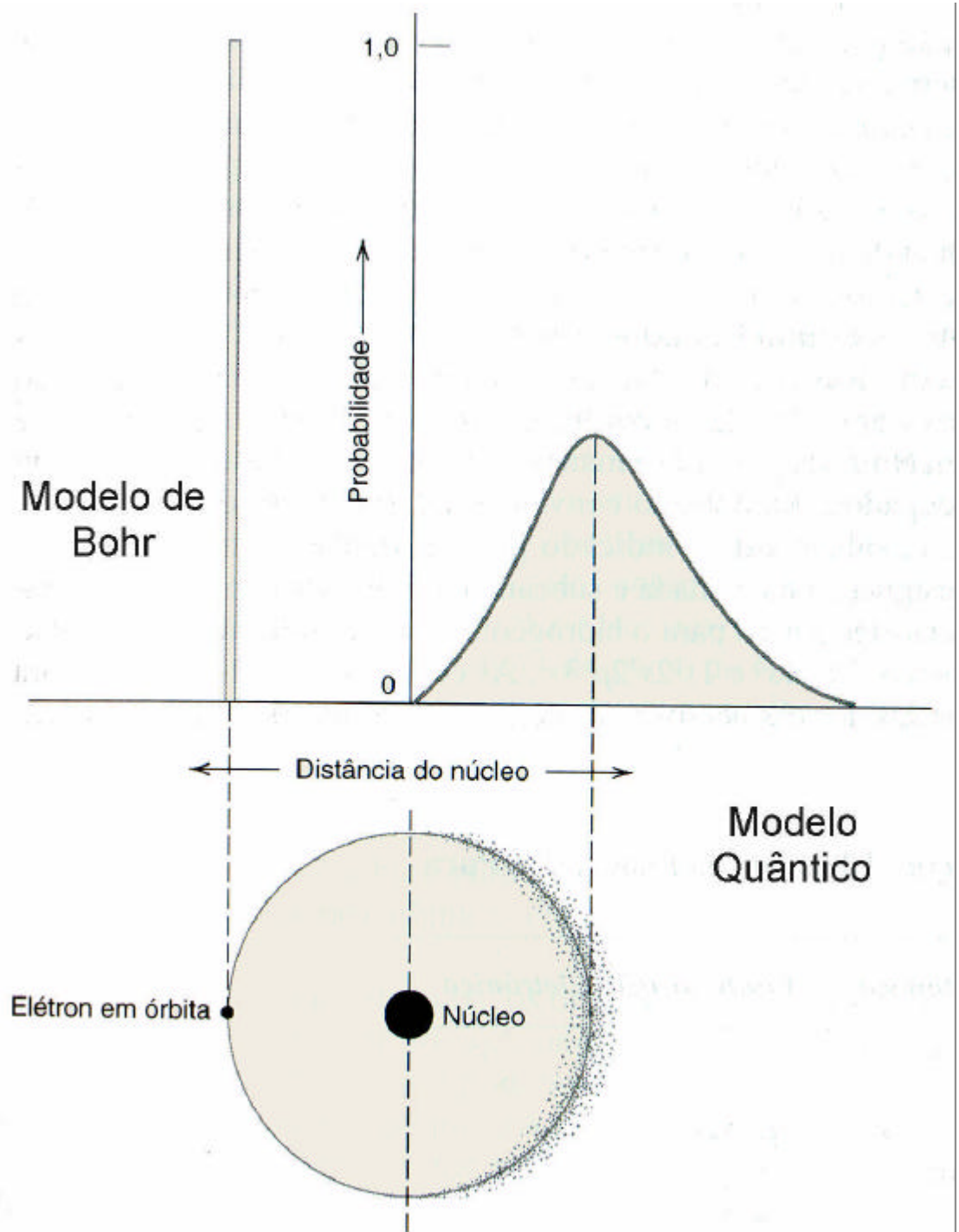
- Posição de cada elétron em particular é mais ou menos bem definida em termos do seu orbital.
- Energias dos elétrons são quantizadas → mudança de orbital é possível, com absorção (maior energia) ou emissão (menor energia) de energia.
- Estados adjacentes são separados por energias finitas.
- O modelo de Bohr apresenta limitações significativas, não servindo para explicar vários fenômenos envolvendo os elétrons.

Modelo Mecânico-Ondulatório

- As deficiências do modelo de Bohr foram supridas pelo modelo atômico da mecânica quântica.
- Nesse modelo, o elétron apresenta características tanto de onda, quanto de partícula.
- O elétron não é mais tratado como uma partícula que se movimenta num orbital discreto.
- A posição do elétron passa a ser considerada como a probabilidade deste ser encontrado em uma região próxima do núcleo.

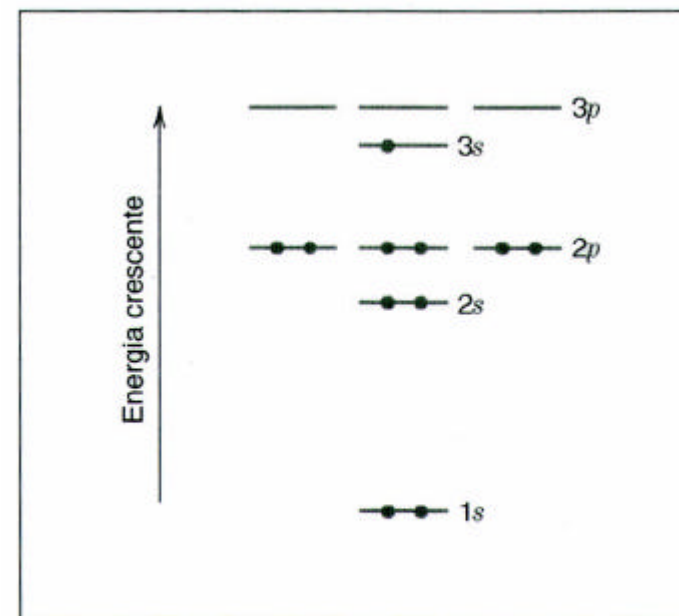
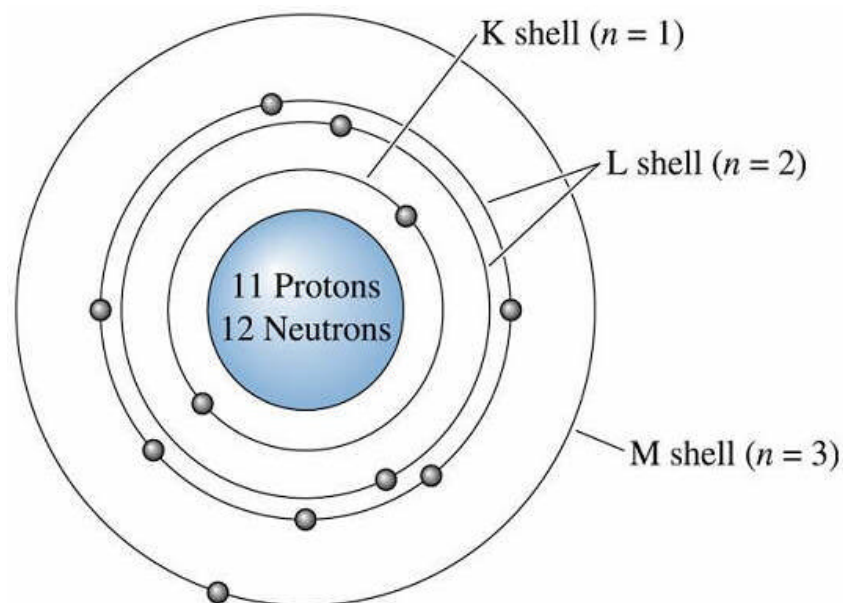


- Comparação entre as distribuições eletrônicas:
 - Segundo o modelo atômico de Bohr
 - Segundo o modelo mecânico-ondulatório (mecânica quântica)



Números Quânticos

- Cada elétron em um átomo é caracterizado por quatro parâmetros → os números quânticos.
- Não existem dois elétrons com os mesmos números quânticos.
- Número quântico principal n
 - $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ (ou K, L, M, N, O,....)
- Número quântico orbital (ou secundário) l → subcamadas s, p, d, f, ...
 - $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n - 1)$
- Número quântico orbital magnético (ou terceiro) m_l
 - $m_l = -l, (-l + 1), \dots, (l - 1), l$
- Número quântico de spin (ou quarto) → $m_s = -1/2, +1/2$.



3s ¹	electron 11	$n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$
2p ⁶	electron 10	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 9	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 8	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 7	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 6	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 5	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$
2s ²	electron 4	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 3	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
1s ²	electron 2	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 1	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$

PMT-

EXEMPLO
Configuração
Eletrônica do
Átomo de Sódio

Elétrons de Valência - Configurações Estáveis

- Elétrons de Valência
 - São aqueles que ocupam a camada eletrônica mais externa.
- Configurações Eletrônicas Estáveis
 - As camadas eletrônicas mais externas estão completamente preenchidas.

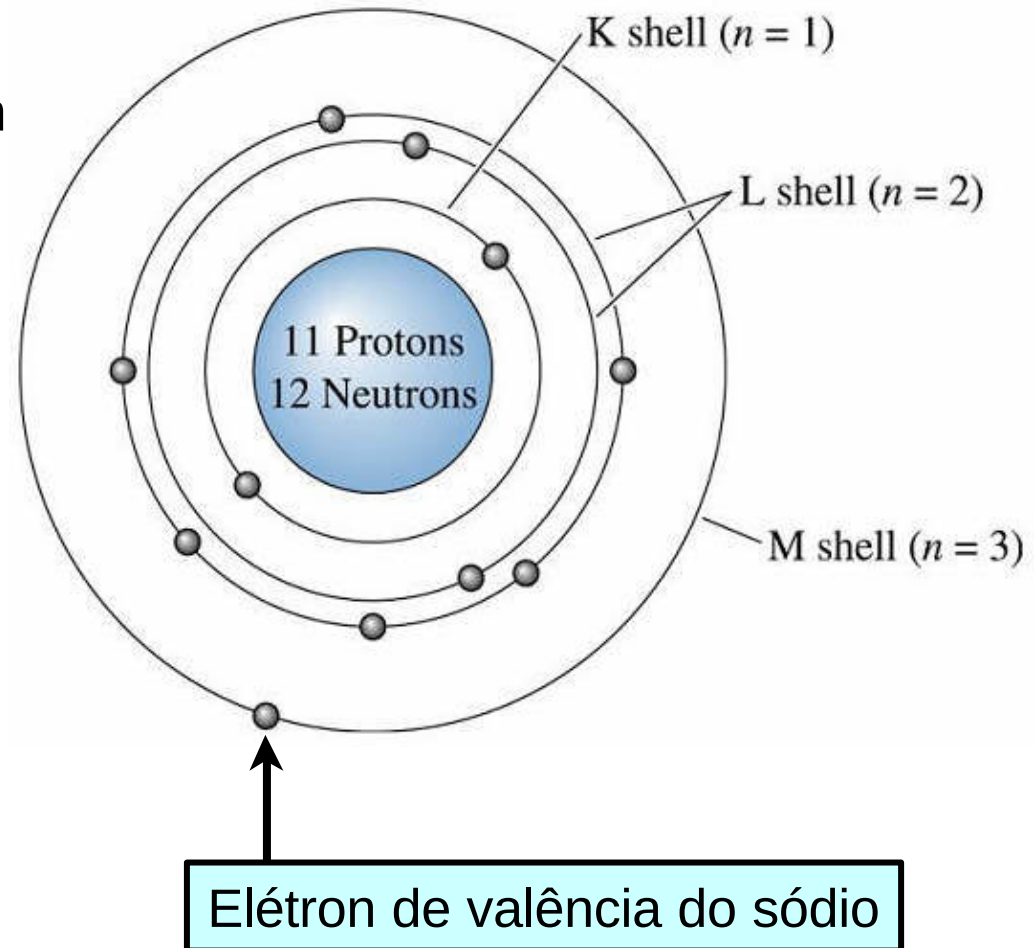


Tabela Periódica

Os elementos químicos são classificados de acordo com a sua configuração eletrônica

classificados de acordo com a sua configuração eletrônica

																		Metal Ametal Intermediário					
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

						IA		IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1,0080		3 Li 6,939	4 Be 9,0122									5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,183						
11 Na 22,990	12 Mg 24,312			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB	13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948				
19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,933	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,91	36 Kr 83,80						
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (99)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30						
55 Cs 132,91	56 Ba 137,34	Série das terras-raras	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)						
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Série dos actinídeos																					
Série das terras-raras																							
57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97									
Série dos actinídeos																							
89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lw (257)									

Eletronegatividade

Maior facilidade em
ceder elétrons
= CÁTIONS

Maior facilidade em
 ganhar elétrons
 = Ânions

20

Inertes

= CÁTIONS

1 H 2,1																	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											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	VIII 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															

Escala de Eletronegatividade de Pauling

- Eletronegatividade → “poder que um átomo tem de atrair elétrons para si”
- Primeira escala → definida por Pauling (existem outras → Mulliken, Alfred-Rochow)
- Escala de Pauling → define-se arbitrariamente a eletronegatividade de um elemento → a dos outros é dada em relação a esse elemento.

FORÇAS E ENERGIAS DE LIGAÇÃO

(Caso Unidimensional)

- Quando dois átomos se aproximam, eles exercem uma força um no outro:

$$F_N = F_A + F_R$$

onde:

$F_A \equiv$ força de atração

$F_R \equiv$ força de repulsão

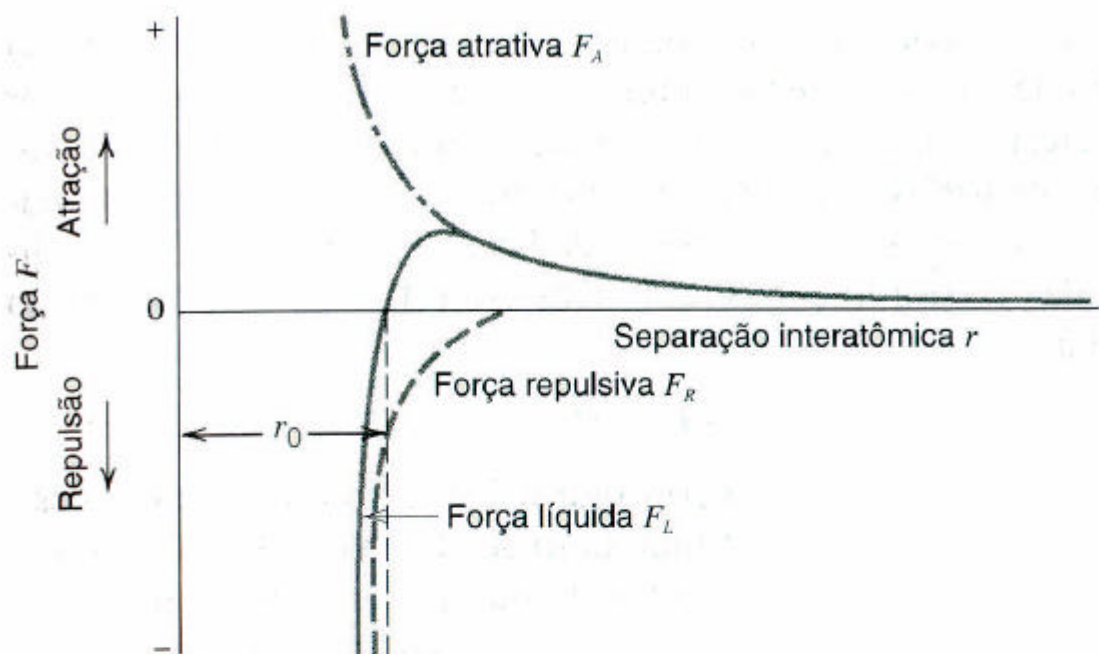
$F_N \equiv$ força resultante

- A energia potencial (E_N) será dada por:

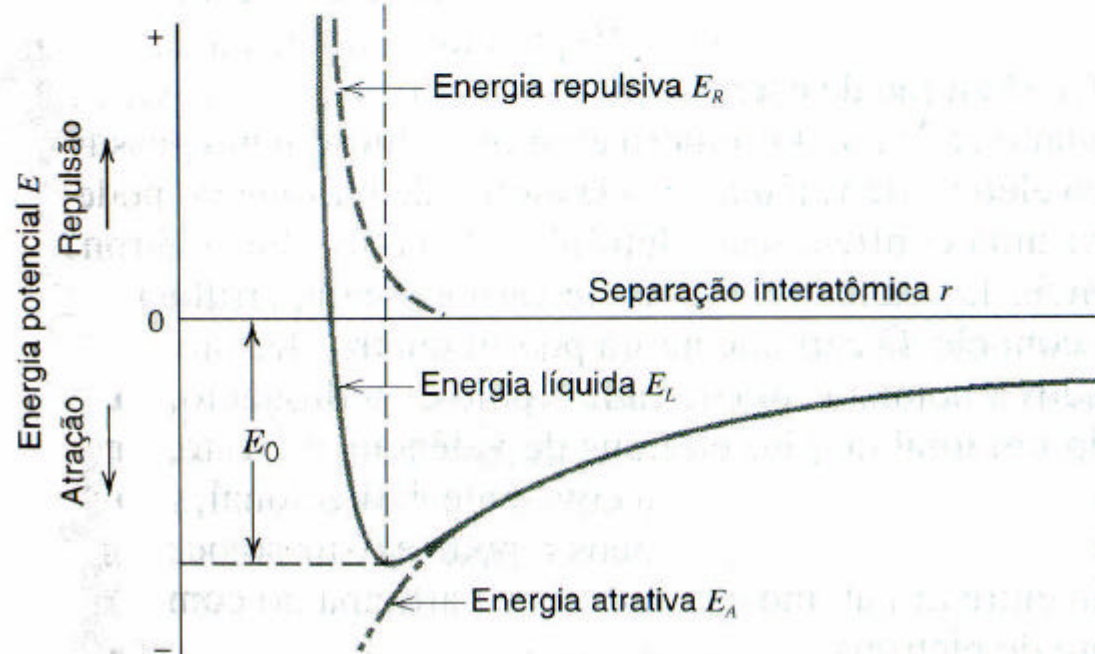
$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr$$

onde:

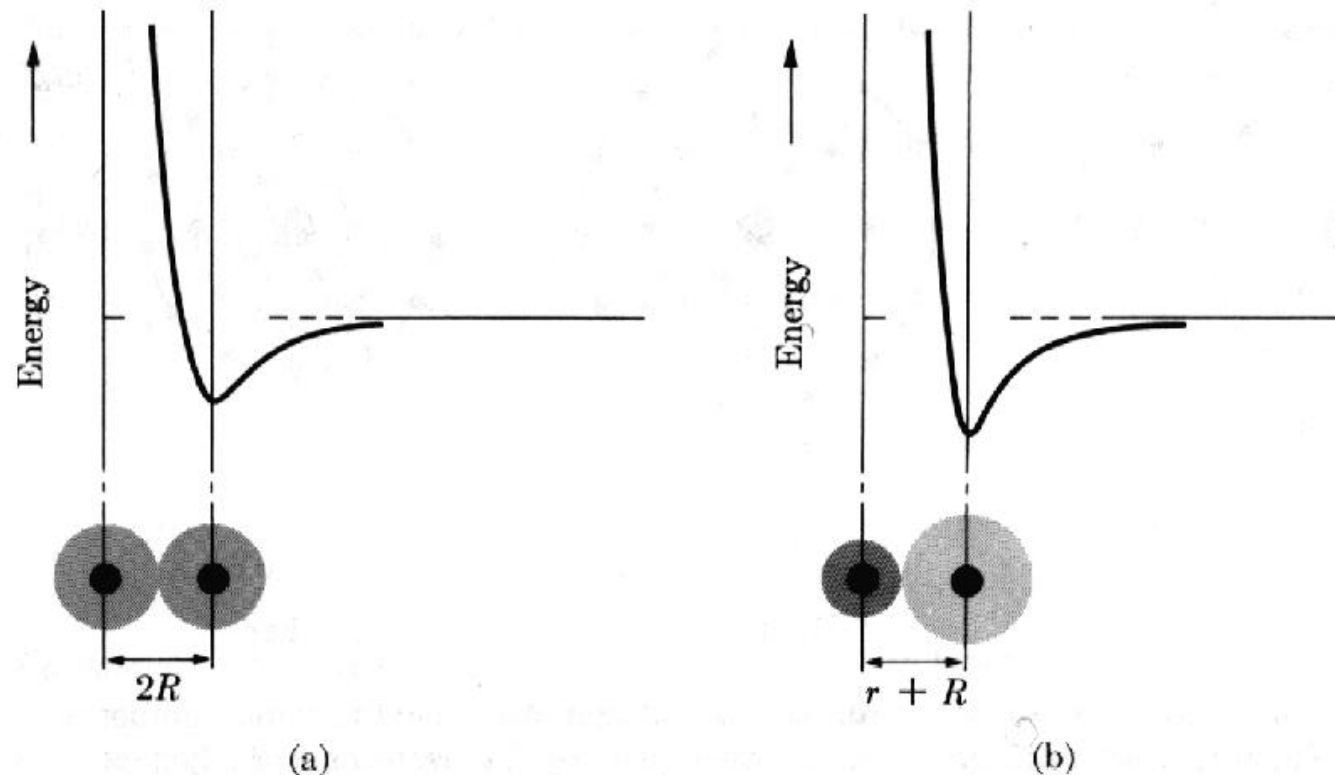
$r \equiv$ distância interatômica



Forças de atração e de repulsão em função da distância interatômica r para dois átomos isolados

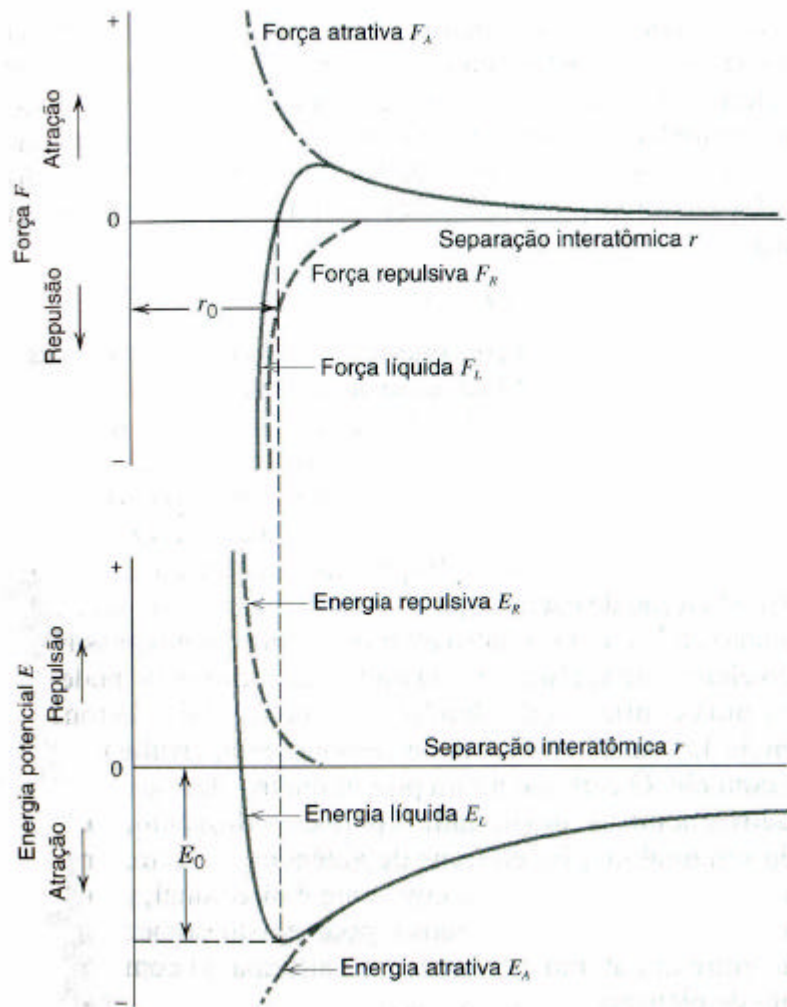


Energia potencial em função da distância interatômica r para dois átomos isolados



A distância de ligação entre dois átomos é a distância correspondente ao ponto de mínima energia (soma dos dois raios atômicos). (a) Para metais puros, todos os átomos têm o mesmo raio atômico. (b) Para sólidos iônicos, os raios atômicos são diferentes, uma vez que íons adjacentes nunca são idênticos.

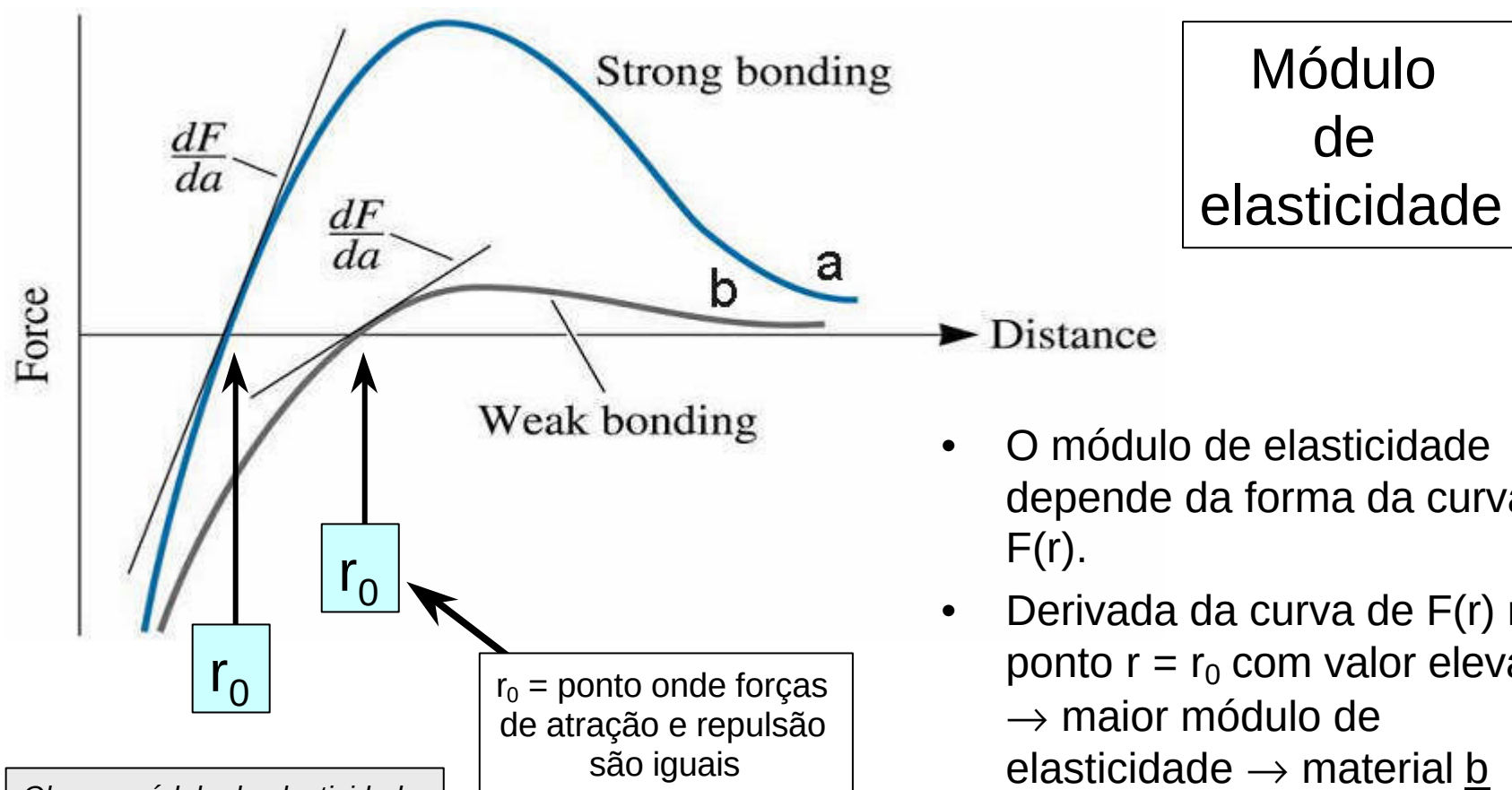
Relação entre algumas propriedades e as curvas de força e energia de ligação



- Propriedades Mecânicas

- Em escala atômica, a deformação plástica é manifestada como uma pequena alteração na distância interatômica e na energia da ligação.
- Quanto maior o poço de potencial, maior será a energia de ligação → maior a resistência à separação de átomos adjacentes.
- Propriedades mecânicas tais como módulo de elasticidade e dureza são dependentes da energia de ligação.

Relação entre algumas propriedades e as curvas de força e energia de ligação

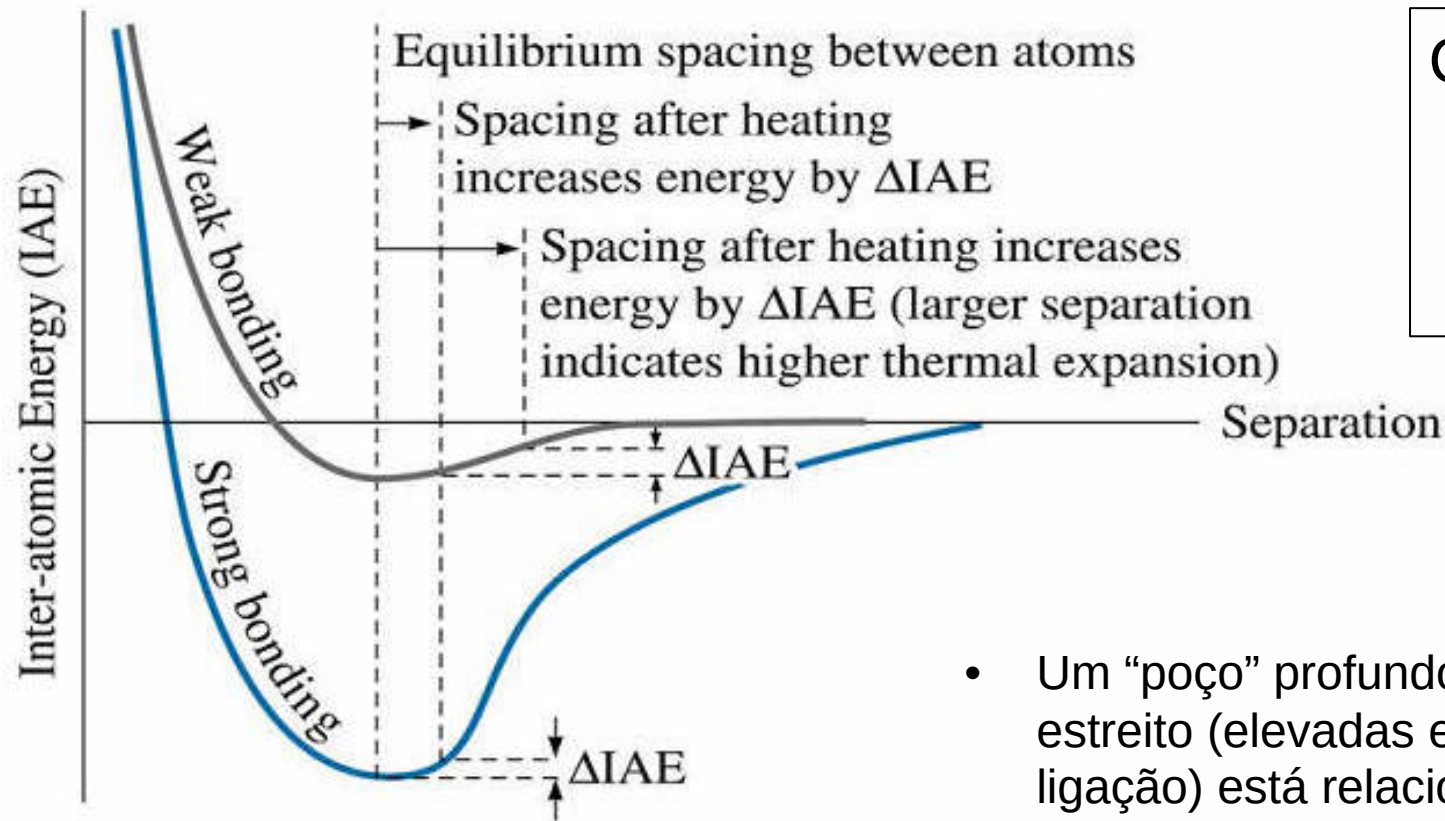


Obs.: o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que será estudada em detalhe mais à frente no curso

r_0 = ponto onde forças de atração e repulsão são iguais

- O módulo de elasticidade depende da forma da curva de $F(r)$.
- Derivada da curva de $F(r)$ no ponto $r = r_0$ com valor elevado → maior módulo de elasticidade → material b (menor energia de ligação) é mais dúctil que o material a.

Relação entre algumas propriedades e as curvas de força e energia de ligação

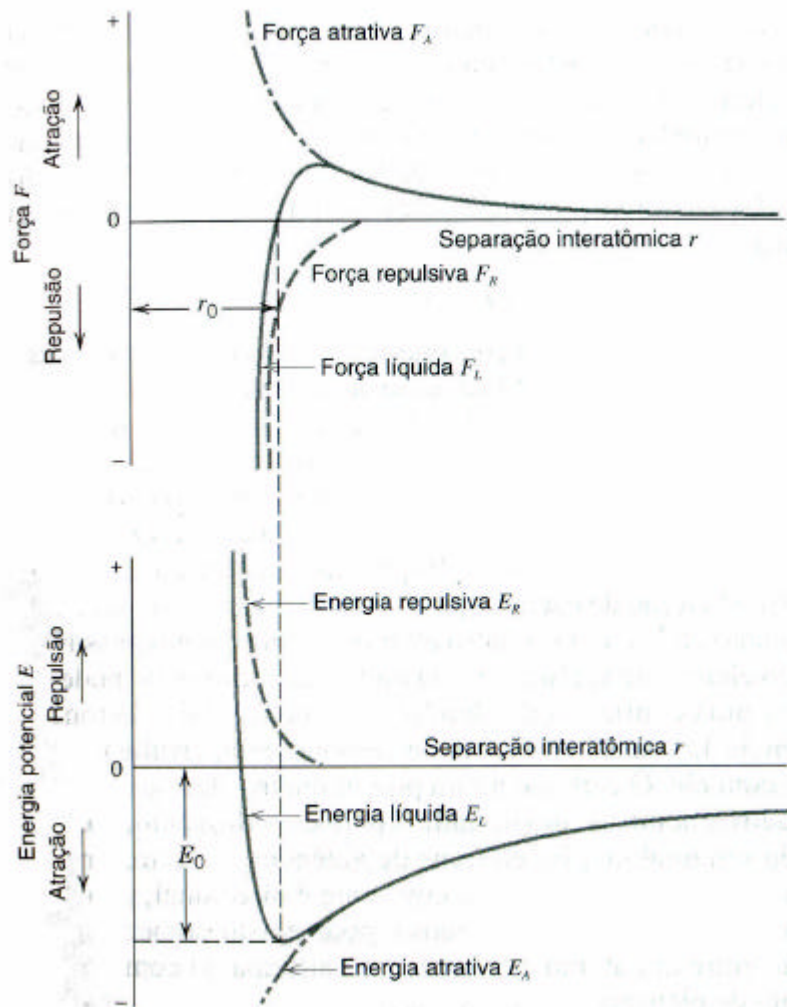


Coeficiente
de
Expansão
Térmica

- Um “poço” profundo e estreito (elevadas energias de ligação) está relacionado a um baixo coeficiente de expansão térmica.

Obs.: IAE = interatomic energy

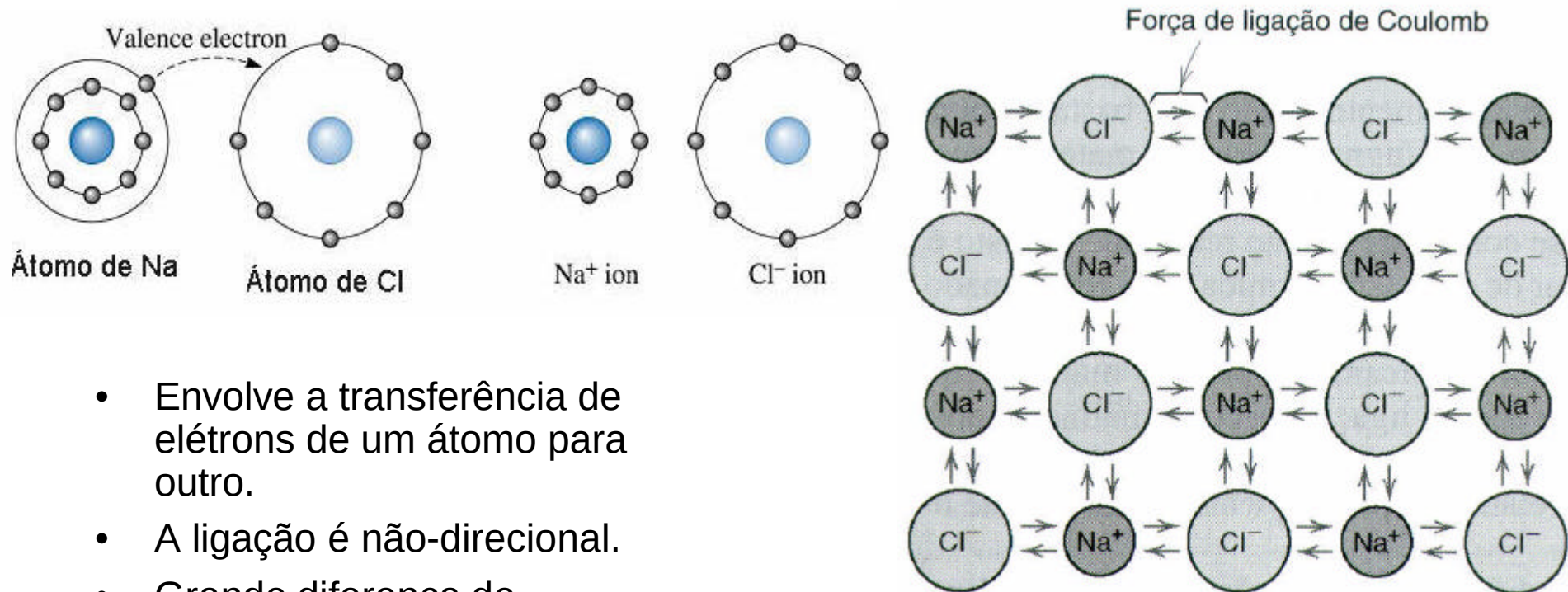
Relação entre algumas propriedades e as curvas de força e energia de ligação



Pontos de fusão e de ebulição

- Materiais que apresentam grandes energias de ligação ($\equiv$ poços de potencial profundos) também apresentam temperaturas de fusão e de ebulição elevadas.

Ligações Primárias – Ligação Iônica

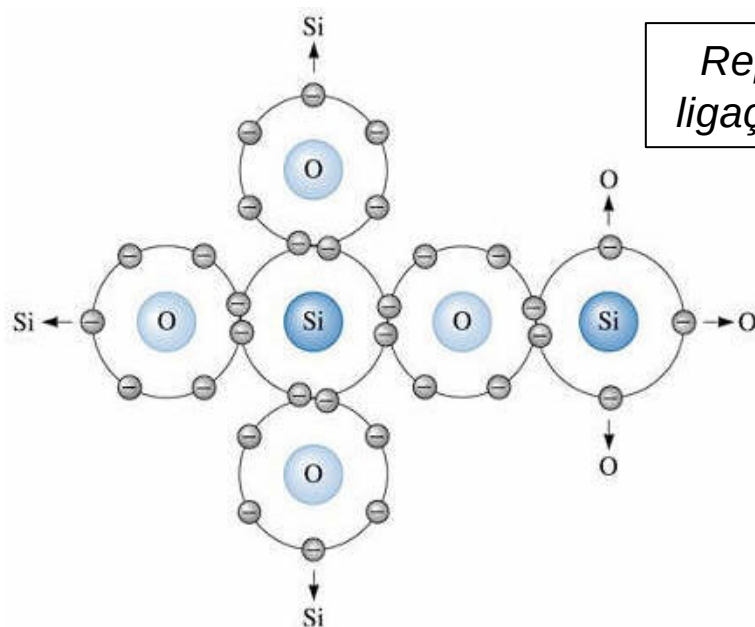


- Envolve a transferência de elétrons de um átomo para outro.
- A ligação é não-direcional.
- Grande diferença de eletronegatividade entre os elementos
- A ligação iônica resulta da atração eletrostática entre dois íons de cargas opostas.

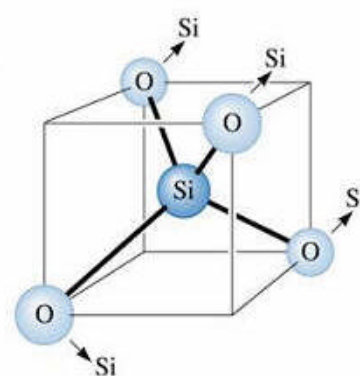
Exemplo: Cloreto de sódio ® tanto o cátion Na⁺ quanto o ânion Cl⁻ ficam com seus orbitais externos completos.

- Forças de atração → Coulomb → variam com o inverso da distância interatômica.

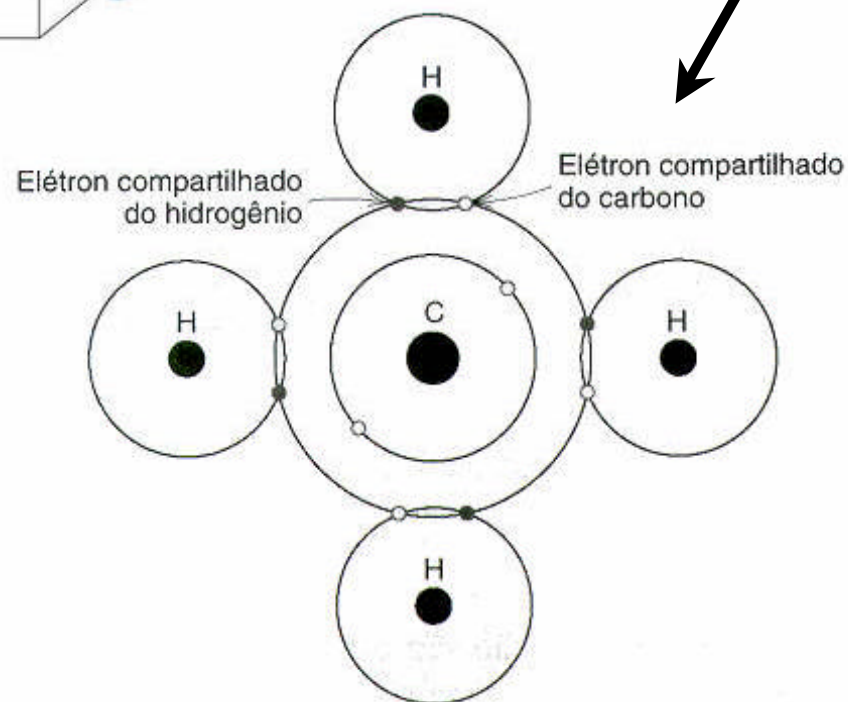
Ligações Primárias – Ligação Covalente



Representação esquemática da ligação covalente na sílica (SiO_2)



Representação esquemática da ligação covalente na molécula de metano (CH_4)



- Envolve o compartilhamento dos elétrons de valência de átomos adjacentes.
- A ligação resultante é altamente direcional.
- Pequena diferença de eletronegatividade entre os elementos.

Ligações Primárias – Ligação Metálica

Modelo Simplificado

- Átomos dos metais possuem de um a três elétrons de valência.
- A ligação resultante é não-direcional.
- Os elétrons de valência passam a se comportar como elétrons “livres” :
 - Apresentam a mesma probabilidade de se associar a um grande número de átomos vizinhos.
 - Formam uma “nuvem eletrônica” .

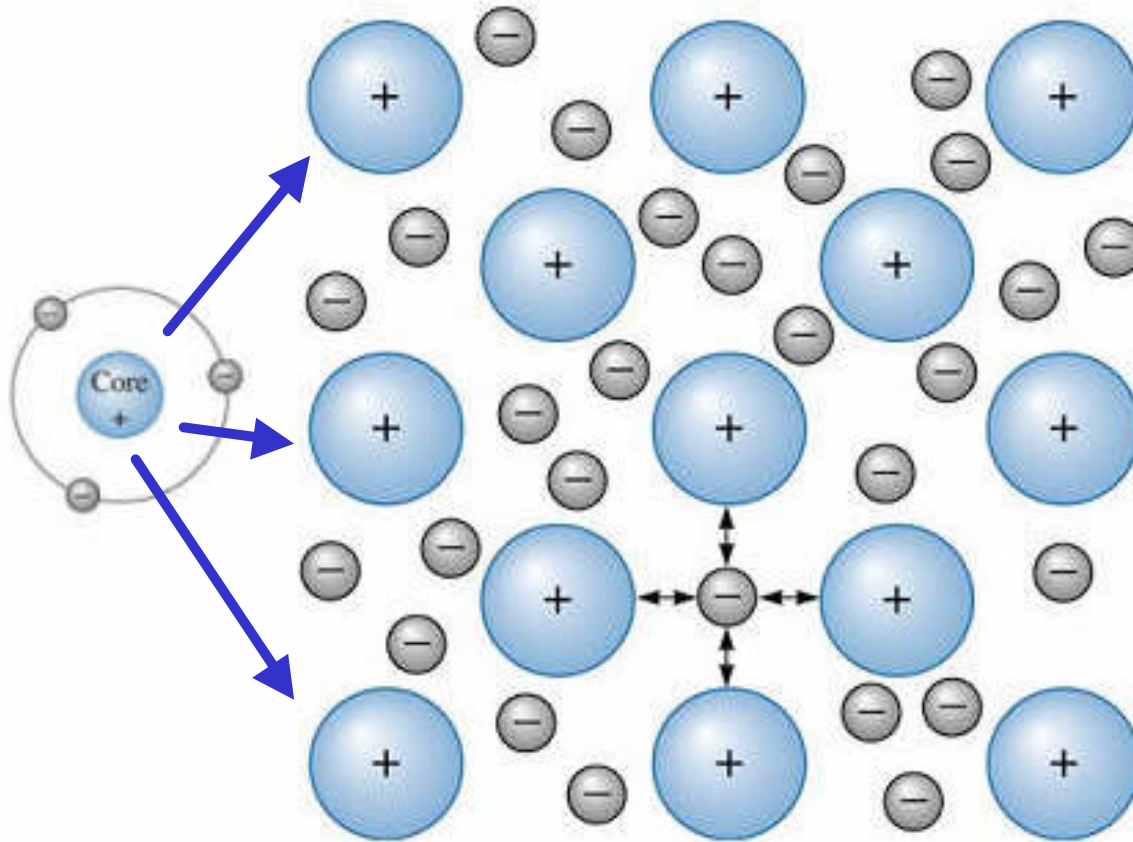
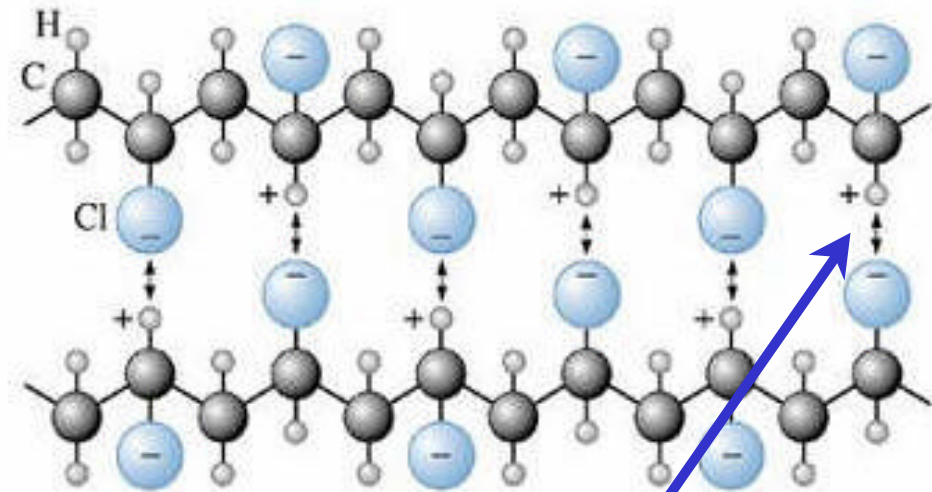
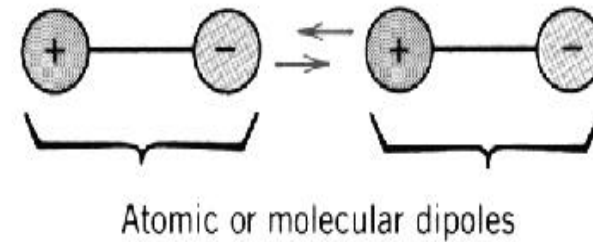


Ilustração esquemática da ligação metálica

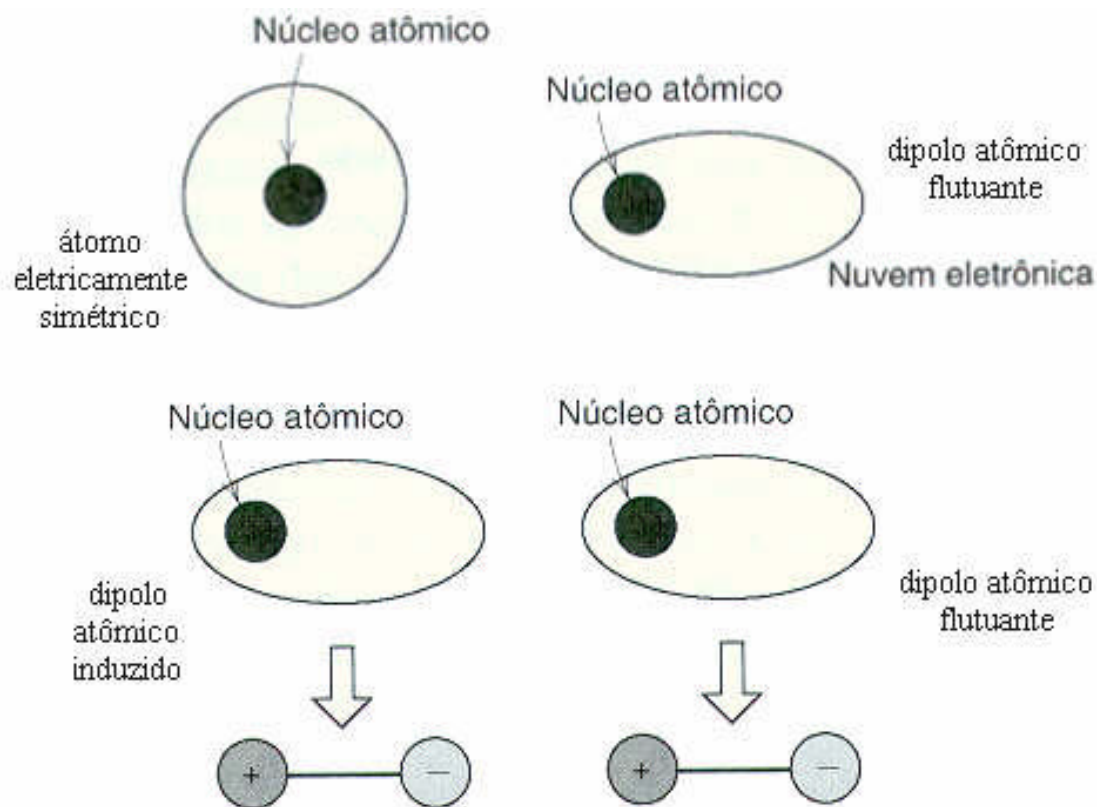
Ligações Secundárias ou de Van der Waals

- Ocorrem atrações entre dipolos gerados pela assimetria de cargas.
- O mecanismo dessas ligações é similar ao das ligações iônicas, porém não existem elétrons transferidos.
- As ligações dipolares podem ser entre:
 - dipolos permanentes.
 - dipolos permanentes e induzidos.
 - dipolos induzidos flutuantes.

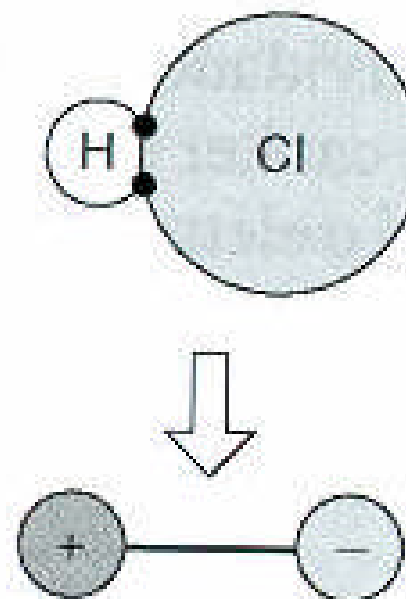


Ligações de Van de Waals no PVC
(entre duas moléculas distintas)

Ligações Secundárias ou de Van der Waals



Dipolos Induzidos Flutuantes



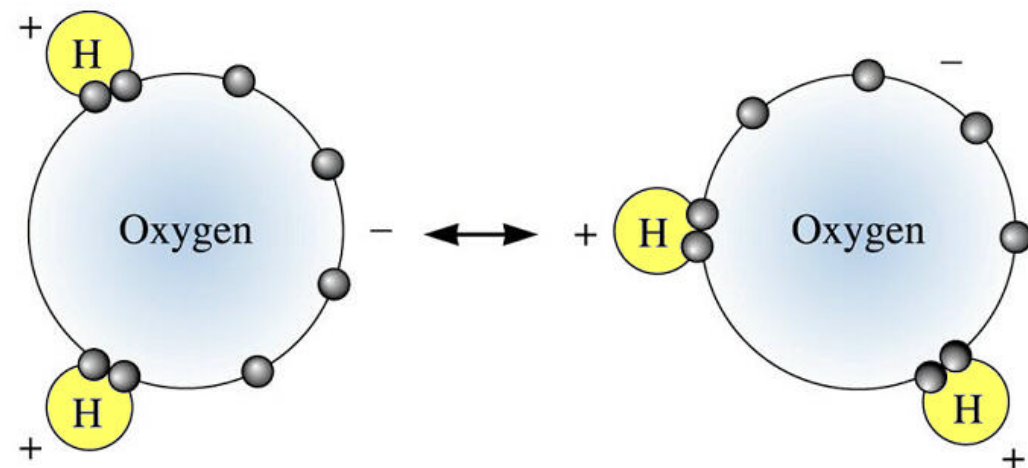
Dipolo Molecular Permanente

Ponte de Hidrogênio

- É um caso especial de ligação entre moléculas polares.
- É o tipo de ligação secundária mais forte.
- Ocorre entre moléculas em que o H está ligado covalentemente ao flúor (como no HF), ao oxigênio (como na água) ou ao nitrogênio (por exemplo, NH_3).



Ponte de hidrogênio no HF



Ponte de hidrogênio na molécula da água

Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

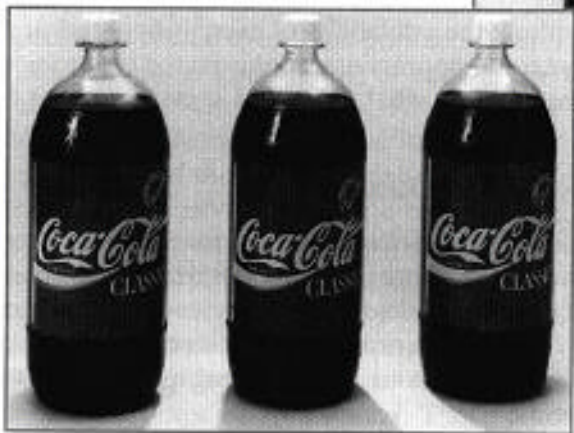
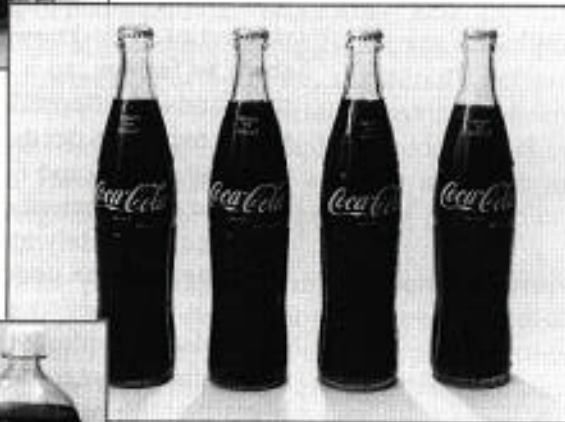
<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	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
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	−78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

Classificação dos Materiais



← Metálicos

Cerâmicos →



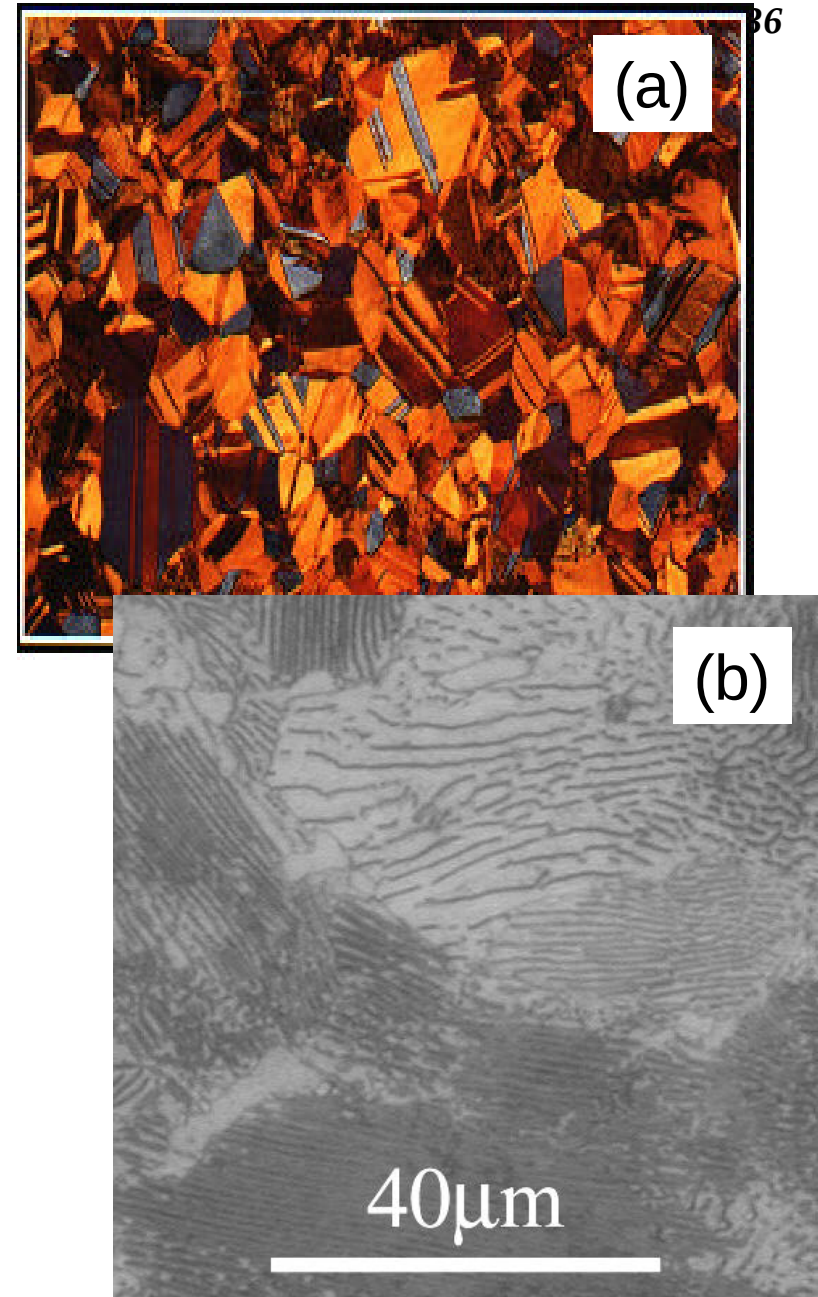
← Poliméricos

- Os materiais podem ser classificados de diversas formas.
- Uma classificação muito utilizada, é baseada na composição:
 - Metálicos
 - Cerâmicos
 - Poliméricos
 - Compósitos

Metais

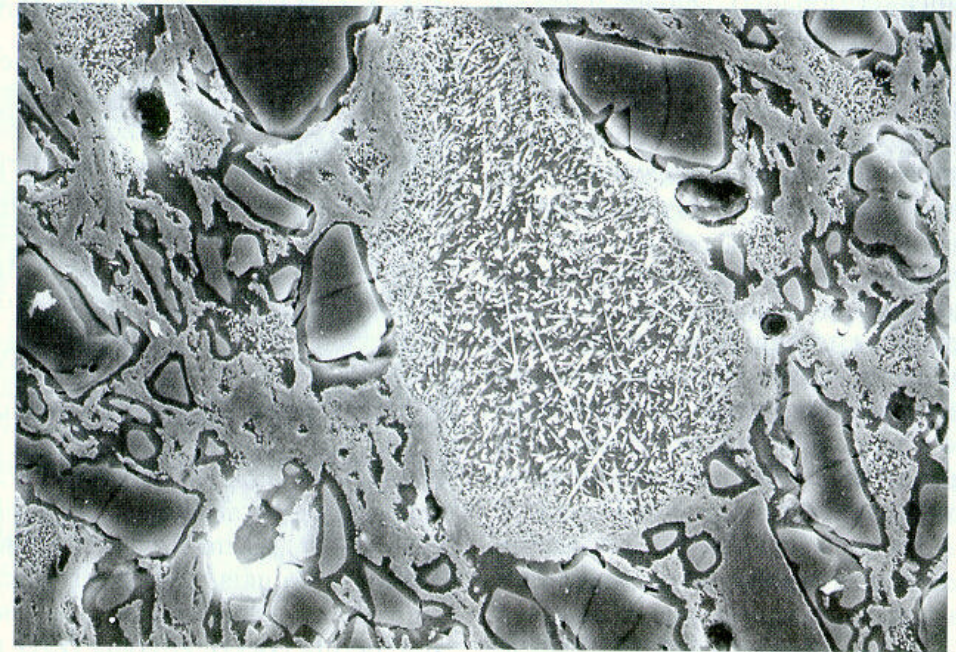
- Composição: combinação de elementos metálicos.
- Grande número de elétrons livres.
- Muitas propriedades estão relacionadas a esses elétrons livres.
- Propriedades gerais :
 - Resistência mecânica de moderada a alta.
 - Moderada plasticidade.
 - Alta tenacidade.
 - Opacos.
 - Bons condutores elétricos e térmicos.

(a) Micrografia óptica de um latão policristalino; (b) micrografia óptica (luz refletida) de um aço hipoeutetóide, mostrando perlita grossa



Cerâmicas

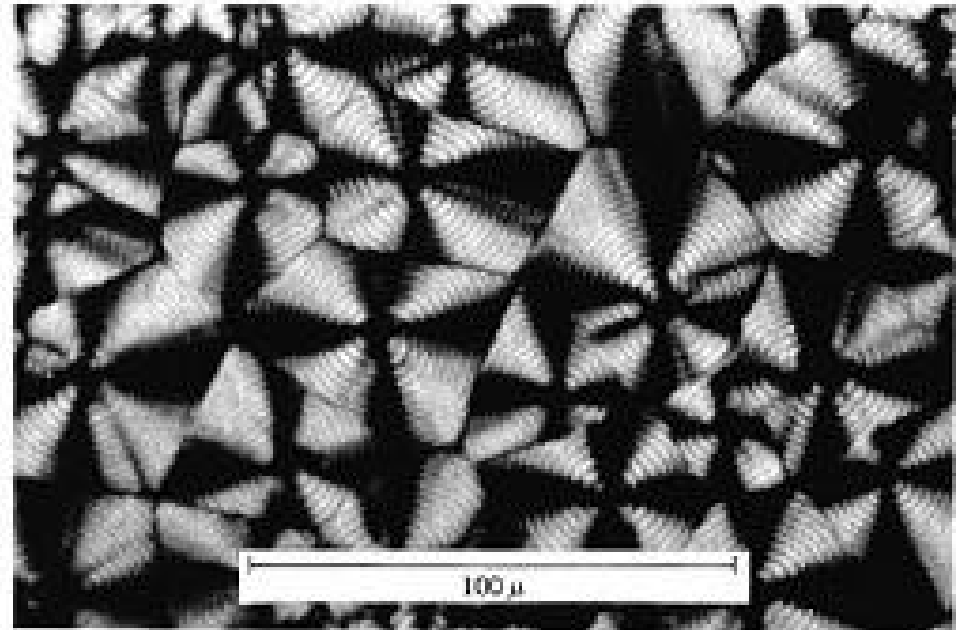
- Composição : combinação de elementos metálicos e não-metálicos (óxidos, carbeto e nitreto).
- Tipos de ligações
 - Caráter misto, iônico-covalente
- Tipos de materiais :
 - Cerâmicas tradicionais.
 - Cerâmicas de alto desempenho.
 - Vidros e vitro-cerâmicas.
 - Cimentos
- Propriedades gerais :
 - Isolantes térmicos e elétricos.
 - Refratários.
 - Inércia química.
 - Corpos duros e frágeis.



Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de porcelana calcinada (atacada por HF a 5°C durante 15s)

Polímeros

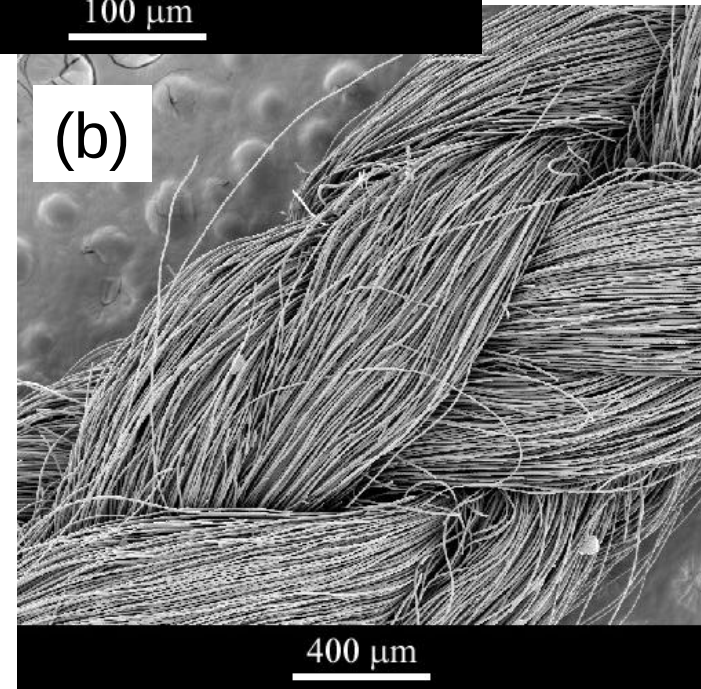
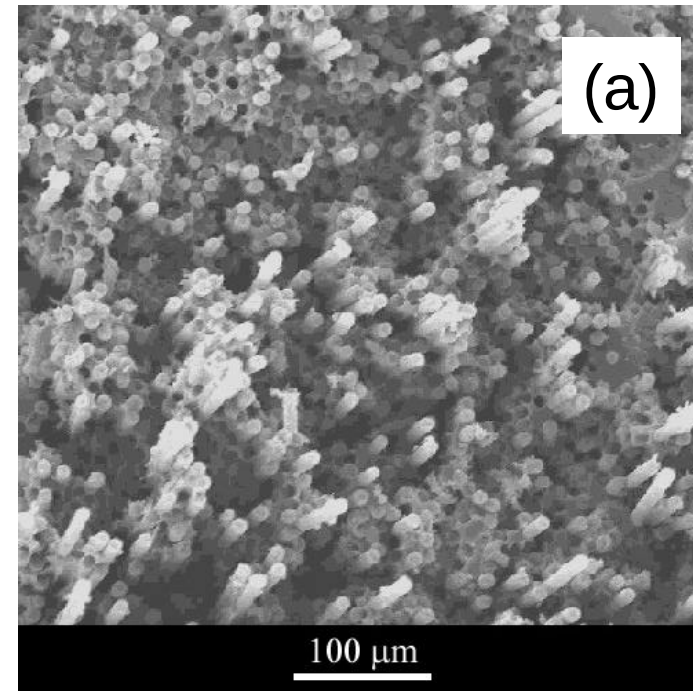
- Composição : compostos orgânicos
 - Carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos, tais como nitrogênio, enxofre e cloro.
- Compostos de massas moleculares muito grandes (macro-moléculas).
- Tipos de materiais :
 - Termo-plásticos.
 - Termo-rígidos.
 - Elastômeros.
- Propriedades gerais :
 - Baixa densidade.
 - Flexibilidade e facilidade de conformação.
 - Tenacidade.
 - Geralmente pouco resistentes a altas temperaturas.



*Micrografia óptica de transmissão
(usando luz polarizada cruzada)
mostrando a estrutura esferulítica
de um polietileno.*

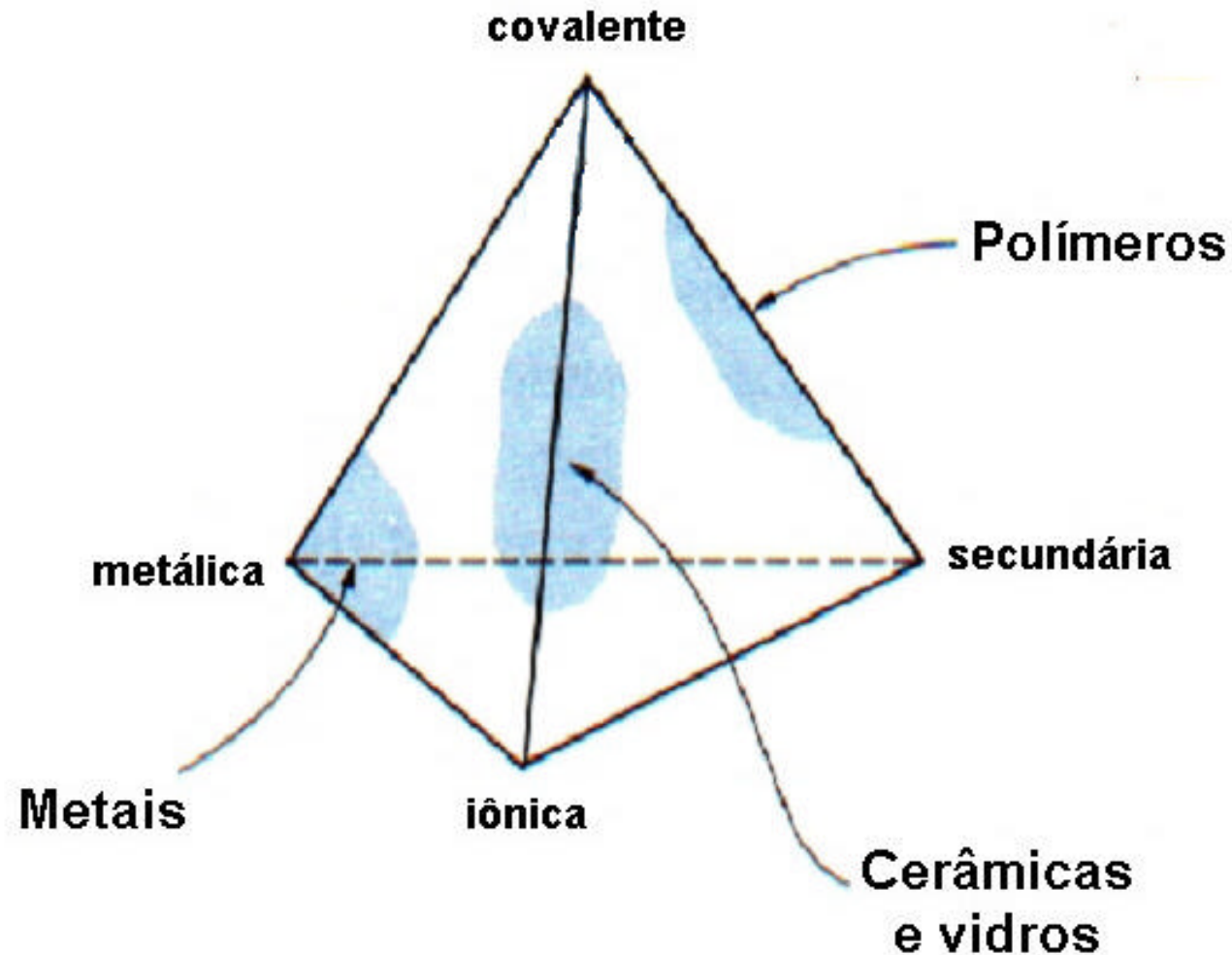
Compósitos

- Constituídos por mais de um tipo de material:
 - Matriz
 - Reforçador
- Projetados para apresentar as melhores características de cada um dos materiais envolvidos.
- Exemplos:
 - Produtos fabricados em “fibras de vidro” (“fiberglass”) → são constituídos por fibras de um material cerâmico (vidro) reforçando uma matriz de material polimérico.



Duas micrografias eletrônicas de varreduras de : (a) superfície de fratura de um compósito de matriz polimérica com reforço de fibras de carbono; (b) fibras de carbono trançadas, usadas em compósitos de matriz polimérica.

Materiais segundo o tipo de ligação



Tetraedro que representa a contribuição relativa dos diferentes tipos de ligação para categorias de materiais de engenharia (metais, cerâmicas e polímeros)

- **Capítulos do Callister tratados nesta aula**
 - Capítulo 1, completo : Introdução
 - Capítulo 2, completo : Estrutura atômica e ligações químicas
 - Item 6.3 : Considerações a respeito do módulo de elasticidade em relação à energia de ligação
 - Item 20.3 : Considerações a respeito do coeficiente de expansão térmica

- Outras referências importantes
 - Apostilas sobre ligações químicas do curso de PQI-2110
 - Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed., Cap. 2.
 - Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps.1 a 3.
 - Askeland, D.R. e Phulé, P.P. - The Science and Engineering of Materials. Thomson Brooks/Cole. 4ª edição. 2003. Caps. 1 e 2.